

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Propriedades Fotoluminescentes de PbMoO_4
Obtidos a Partir dos Métodos de
Coprecipitação e Processamento Hidrotérmico

MAURICIO ROBERTO BOMIO DELMONTE

Tese de Doutorado

2011

MAURICIO ROBERTO BOMIO DELMONTE

**Propriedades Fotoluminescentes de PbMoO_4
Obtidos a Partir dos Métodos de
Coprecipitação e Processamento Hidrotérmico**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

D359p Delmonte, Mauricio Roberto Bomio
Propriedades fotoluminescentes de PbMoO_4 obtidos a partir dos métodos de coprecipitação e processamento hidrotérmico / Mauricio Roberto Bomio Delmonte. – Araraquara : [s.n], 2011
115 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Elson Longo

1. Engenharia de materiais. 2. Fotoluminescência.
3. Molibdato de chumbo . 4. Processamento hidrotérmico
I. Título.

DADOS CURRICULARES

1 - DADOS PESSOAIS

Nome: Mauricio Roberto Bomio Delmonte

Filiação: Roberto Mauricio Delmonte e Myriam Terezita Bomio de Delmonte

Nascimento: 25/01/1979, Sorocaba/SP - Brasil

E-mail: bomio@hotmail.com.br

2 - FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2007 – 2011 Doutorado em Química

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP,
Brasil.

2004 - 2006 Mestrado em Materiais para Estocagem e Armazenamento de
energia. (*European Master -Erasmus Mundus*)

Université Paul Sabatier, Toulouse , França

Université de Provence, Marseille, França

Université de Picardie Jules Verne, Amien, França

Università degli Studi di Roma Tor Vergata, Itália

Università degli Studi di Roma Sapienza, Itália

Universidad de Córdoba, Espanha

Bolsista do(a): ALISTORE Network – E.U.

1999 - 2003 Graduação em Química Bacharelado.

Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Paulo, Brasil.

3 – TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

EM ANAIS DE CONGRESSOS:

BOMIO, M.R.D; TRANQUILIN, R.L.; XAVIER, C.S.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E. **Microwave hydrothermal synthesis of lead molybdate.**

IX Encontro da SBPMat, 2010, Ouro Preto, MG

MORAES, E.; **BOMIO, M. R. D.;** SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V M.; LONGO, E. **Theoretical study of the ordered and disorder of lead molybdate.**

IX Encontro da SBPMat, 2010,Ouro Preto, MG

XAVIER, C.S; ELIZIÁRIO, S.A.; **BOMIO, M. R. D.;** SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. **Morfology and Optical Property of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Microcrystals**

IX Encontro da SBPMat, 2010,Ouro Preto, MG

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; **BOMIO, M. R. D.;** SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MAXIMO, S. L.; VARELA, J. A.; LONGO, E., **Photoluminescence property of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ processed by microwave-hydrothermal method.**

11th ICAM e VIII Encontro da SBPMat, 2009, Rio de Janeiro - RJ.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; **BOMIO, M. R. D.;** VARELA, J. A.; LONGO, E., **Effect of variation of reagents on the morphology barium lead titanium synthesized from microwave hydrothermal method.**

VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

ELIZIÁRIO, S. A.; XAVIER, C. S.; **BOMIO, M. R. D.;** VARELA, J. A.; LONGO, E., **(Pb,Ba)TiO₃ nanopowders synthesized by a adapted domestic microwave hydrothermal.**

VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

BOMIO, M. R. D.; XAVIER, C. S.; TRANQUILIN, R. L.; SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Hydrothermal synthesis of lead molybdate particles.

VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of flower-like ZnO powders.

VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; ELIZIÁRIO, S. A.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave-assisted hydrothermal synthesis of CZO powders.

VII Encontro da SBPMat, 2008, Guarujá – SP.

XAVIER, C. S.; VOLANTI, D. P.; BOMIO, M. R. D.; VARELA, J. A.; LONGO, E., Microwave hydrothermal synthesis of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles.

VI Encontro da SBPMat, 2007, Natal – RN.

Em Periódicos Internacionais:

BOMIO, M. R. D.; CAVALCANTE, L. S.; TRANQUILIN, R. L.; Almeida, M.A.P.; Batista, A.A.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, LI, M. S., and ANDRÉS J.A. Structural Refinement, Growth Mechanisms and Photoluminescence Properties of PbMoO₄ Crystals. Artigo submetido à revista *Crystal Growth & Design* em 18 dezembro 2010.

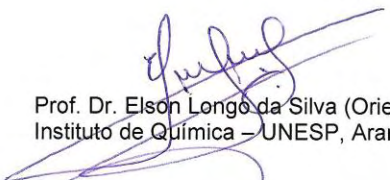
SCZANCOSKI, J. C.; BOMIO, M. R. D.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, LI, M. S., and ANDRÉS J.A. Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO₄ Processed in Conventional Hydrothermal. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 14, p. 5812-5822, 2009.

MAURICIO ROBERTO BOMIO DELMONTE

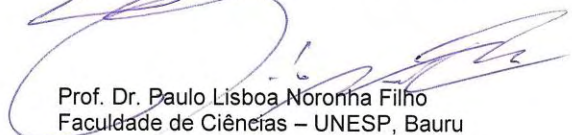
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 17 de fevereiro de 2011.

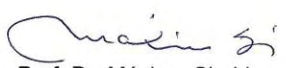
BANCA EXAMINADORA



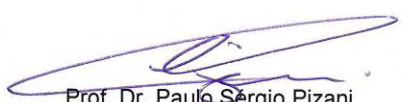
Prof. Dr. Elson Longo da Silva (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Paulo Lisboa Noronha Filho
Faculdade de Ciências – UNESP, Bauru



Prof. Dr. Máximo Siu Li
Instituto de Física de São Carlos – USP, São Carlos



Prof. Dr. Paulo Sérgio Pizani
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCAR, São Carlos



Prof. Dr. Luis Presley Serejo dos Santos
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFMA, São Luis - MA

Dedico este trabalho
à minha família.

Agradecimentos

À minha mãe Myriam e minhas irmãs Ana Paula e Daniela pelo apoio e dedicação durante esta caminhada profissional;

Ao meu orientador, Professor Dr. Elson Longo, pela valiosa orientação e frutíferas discussões sobre este trabalho;

A Camila por estar ao meu lado durante todos estes anos e pelo apoio neste trabalho;

Aos amigos do LIEC pelos bons momentos desfrutados durante estes anos, companheirismo e discussões sobre diversos assuntos;

A Daniela, Madalena, Priscila e Ismael pela ajuda neste trabalho e amizade construída;

Ao Dr.Laécio pelas grandes idéias e participação neste trabalho;

A Dra. Elaine Paris pelas discussões na parte de estudos de refinamento Rietveld deste trabalho;

A Dra.Valéria Longo e Eduardo Moraes pelas discussões na parte teórica deste trabalho;

A dupla dinâmica Ricardo (Ricas) e Rorivaldo (Rori) pelas execuções das imagens de FEG e pelos bons momentos de descontração;

Ao Professor Dr. Máximo Siu Li, por disponibilizar seu tempo para a realização das medidas de fotoluminescência e pelas discussões e sugestões para este trabalho;

Ao Professor Dr. Paulo Sérgio Pizani, pela dedicação para a realização das medidas de Micro Raman para este trabalho;

Aos amigos da Nanox: Gustavo, Daniel, André, Cláudia, Michelle, Alessandra, Aline Franco, Aline Fiorentino, Siméia, Cristiano Morita, Cristiano Garcia, Leandro, Guilherme pela ajuda neste trabalho e principalmente pela amizade;

À SPG e suas profissionais Sandra, Célia, Patrícia (in memorian) e Wennia. Muito obrigado por tudo;

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadora;

Aos órgãos de fomento: CNPq, FAPESP e CAPES;

E a todos aqueles que contribuíram de alguma forma para a conclusão desta tese.

***A coisa importante é não parar de questionar.
A curiosidade tem suas próprias razões para existir.
Nunca perca a sagrada curiosidade.***

ALBERT EINSTEIN

Resumo

Cristais de PbMoO_4 foram obtidos por intermédio do método coprecipitação (CP) a temperatura ambiente e processadas em diferentes temperaturas (60°C - 120°C) por 10 minutos utilizando o método processamento hidrotérmico (PH). Os micros octaedros foram caracterizados estruturalmente por intermédio de técnica de difração de raios X (DRX), refinamento estrutural de Rietveld, espectroscopia de micro-Raman (MR) e de absorção no infravermelho (IVTF). Suas propriedades ópticas foram investigadas por intermédio das técnicas de espectroscopia de ultravioleta visível (UV-Vís) e de fotoluminescência (FL). Os padrões de difração de raios X e os espectros de micro-Raman indicaram que estes cristais possuem uma estrutura tipo scheelita com estrutura cristalina tetragonal sem a presença de fases secundárias. Os dados de refinamentos Rietveld foram empregados a fim de monitorar as diferenças estruturais nos pós de PbMoO_4 preparados pelos dois métodos. Os espectros de MR mostraram um modo de vibração ν_1 (A_g), situado na em torno de 876 cm^{-1} , o qual está relacionado com as vibrações simétricas de alongamento da ligação Mo-O nos clusters $[\text{MoO}_4]$. Espectros de IVTF apresentaram uma banda larga de absorção com dois modos ν_3 (E_u e A_u), localizada cerca de 749 e 756 cm^{-1} , para PbMoO_4 obtido pelo método de CP e 864 e 851 cm^{-1} para PbMoO_4 obtidos pelo método de PH em diferentes temperaturas. Esses modos vibracionais estão associados ao alongamento antisimétrico O-Mo-O nos clusters $[\text{MoO}_4]$. As imagens de microscopia eletrônica de varredura de campo induzido (MEV-FEG) foram empregadas para observar as morfologias dos materiais e acompanhar a evolução do crescimento e transformação desses cristais. Medidas de UV-Vís evidenciaram um aumento nos valores de band gap ($3,14\text{ eV}$ a $3,19\text{ eV}$) com o aumento da temperatura de processamento hidrotérmico. As propriedades PL foram explicadas através de um modelo baseado nas distorções nos clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ devido a defeitos intrínsecos a média distância e a presença de níveis de energia intermediários (defeitos profundos e rasos) dentro do *band gap*. Finalmente, o mecanismo de crescimento foi proposto para explicar em detalhes as etapas envolvidas durante os procedimentos de FL e PH para a formação dos cristais de PbMoO_4 .

Palavras- chave: Fotoluminescência. Molibdato de chumbo. Tratamento hidrotérmico.

Abstract

PbMoO₄ crystals have been obtained by means of coprecipitation (CP) method at room temperature and processed at different temperatures (60°C -120°C) for 10 minutes by using conventional hydrothermal method (CH). These micro-octahedrons were structurally characterized by means of X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinements, micro-Raman (MR) and Fourier transformed infrared (FTIR) spectroscopies. Their optical properties were investigated by ultraviolet visible (UV-vis) absorption and photoluminescence (PL) measurements. XRD patterns and micro-Raman spectra indicated that these crystals have a scheelite-type tetragonal structure without the presence of deleterious phases. Rietveld refinements data were employed in order to monitor the structural differences into PbMoO₄ lattice of the crystals prepared by two methods. MR spectra showed a high mode $\nu_1 (A_g)$ situated at around 876 cm⁻¹, which is related to the Mo–O symmetric stretching vibrations into the [MoO₄] clusters. FTIR spectra exhibited a large absorption band with two modes $\nu_3 (E_u$ and $A_u)$ located at around 749 and 756 cm⁻¹, for PbMoO₄ obtained by CP method and 864 and 851cm⁻¹ for PbMoO₄ obtained by PH at different temperatures, which are associated to the O–Mo–O antisymmetric stretching vibrations into the [MoO₄] clusters. Field emission gun scanning electron microscopy (FEG-SEM) micrographs were employed to observe the shape and monitor the evolution of growth and processing of these crystals. UV-vis absorption measurements evidenced a reduction in optical band gap values (from 3,14 eV to 3,19 eV) with the increase of CH processing temperature. PL properties of were explained through a model based in distortions on the tetrahedral [MoO₄] clusters due to intrinsic defects at medium range and presence of intermediary energy levels (deep and shallow holes) within the band gap. Finally, the growth mechanisms were proposed for explained in details the stages involved during the CP and PH procedures for the formation of PbMoO₄ crystals.

Key Words: Photoluminescence. Lead molybdate. Hidrothermal synthesis.

Índice de Figuras

Figura 1: Modelo banda larga: (a) Antes da excitação, (b) Excitação /Formação do e' e h' , (c) Após a excitação / recombinação do e' e h'	23
Figura 2: Processo de excitação e emissão para um material hipotético.	25
Figura 3: Célula unitária 1x1x1 do material $PbMoO_4$ com seus respectivos cluster de $[MoO_4]$ e $[PbO_8]$	27
Figura 4: Absorção de fótons em um semiconductor. A) gap direto; B) gap indireto. Em que $\hbar$ é a constante de Plank e ω e k são a freqüência e o vetor de onda do fóton absorvido ($E_f > E_i$) ou emitido ($E_f < E_i$) na transição ω é a freqüência de vibração.	30
Figura 5: Fluxograma de preparação dos pós cerâmicos molibdato de chumbo.....	38
Figura 6: Difração de raios X dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas (60° - 120° C) por 10 minutos. Figura ampliada demonstra as reflexões dos planos da estruturar scheelita entre $60 - 67^\circ$	44
Figura 7: Refinamento estrutural de Rietveld dos materiais de PMO obtidos pelos métodos de CP (A) e PH em diferentes temperaturas 60° C (B), 80° C (C), 100° C (D) e 120° C (E) por 10 minutos.	47
Figura 8: Representação esquemática das células unitárias de $PbMoO_4$ (1x1x1) ilustrando os clusters de $[PbO_8]$ e $[MoO_4]$ e os ângulos dos clusters (δ e γ) entre as ligações químicas de O-Mo-O preparado pelos métodos de CP (A) e PH 60° C (B), 80° C (C), 100° C (D) e 120° C (E), por 10 minutos.....	48
Figura 9: Espectro de Micro Raman dentro da faixa de comprimento de onda de 50 a 1000 cm^{-1} para os materiais de PMO preparados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.	50
Figura 10: Espectro de infravermelho para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, entre número de onda entre 200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1}	53

Figura 11: Micrografia dos micro-octaedros de PMO formados em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação. Figura inserida (retângulo vermelho), morfologia de crescimento orientado em uma direção cristalográfica.	56
Figura 12: Modelo de crescimento de partículas por <i>Ostwald Ripening</i> : As partículas grandes crescem à custa das menores.	57
Figura 13: Modelo de crescimento de partículas por <i>Oriented Attachment</i>	58
Figura 14: Mecanismo de crescimento dos micro-octaedros de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH a 60°C por diferentes tempos 2, 4, 8, 10 minutos.	60
Figura 15: Modelo de crescimento dos cristais de PMO na mesma orientação cristalográfica [001].....	63
Figura 16: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 60°C por 10 minutos. (A,B).....	66
Figura 17: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 80°C por 10 minutos (C,D).	67
Figura 18: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 100°C por 10 minutos (E,F).	68
Figura 19: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 120°C por 10 minutos (G,H)	69
Figura 20: Tamanho médio de partículas segundo o eixo axial e longitudinal dos micro-octaedros de PMO obtidos pelo processamento hidrotérmico por 10 minutos: (A),(B) 60°C; (C),(D) 80°C;(E),(F) 100°C e (G),(H) 120°C.	70
Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos micro-octaedros de PMO processado pelo método de hidrotérmico a 60°C por 10 minutos. Mecanismo de crescimento <i>Ostwald Ripening</i> (A) e <i>Oriented Attachment</i> (B).....	74

Figura 22: Imagem de MET do pó de PMO obtido pelo método PH a 120°C por 10 minutos. Micro-octaedros orientados em uma única direção (A) e imagem de alta magnificação dos micro-octaedros de PMO orientados (B).....	76
Figura 23: Espectros de absorbância de UV-Vís dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP (A) e PH em diferentes temperaturas à (B) 60°C; (C) 80°C; (D) 100°C e (E) 120°C por 10 minutos.	78
Figura 24: (A) Fotoluminescência dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH a 60°C por 2, 4 8 e 10 minutos, (B) valores das E_{gap} obtidos por intermédio da técnica de espectroscopia de absorção de UV-Vís.....	80
Figura 25: Espectro de FL para os pós de PMO obtidos pelo método CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos. Figura inserida, corresponde a emissão dos materiais de PMO durante a medida de FL.	82
Figura 26: Modelo proposto para explicação da origem de emissão da FL a temperatura ambiente dos pós de PMO obtidos pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.	85
Figura 27: Modelo representativo da célula unitária do PMO_d com os respectivos átomos de Mo3 em estudo (A) e o deslocamento de 0,2 Å e (B) vetor componente - 0,03 î, 0,07 ĵ, 0,18 k̂.	90
Figura 28: Caminho utilizado na zona de Brillouin para o cálculo de estrutura de bandas (Γ (0,0,0), N (0,1,0), X (0,0,1) , Γ (0,0,0) e Z (1,1, -1)).....	91
Figura 29: Estruturas de bandas calculadas para o modelo sem o deslocamento do átomo de molibdênio (PMO_o (A)) e com o deslocamento de 0,2 Å do átomo de molibdênio,(PMO_d (B)).	91
Figura 30: Densidade de estados (DOS) para o PMO obtido pelo método de PH a 100°C por 10 minutos sem deslocamento do átomo de Mo (A) e com o deslocamento do átomo de Mo (B).	94

Figura 31: Mapas de densidade de elétrons para o PMO obtido pelo método de PH a 100°C por 10 minutos sem deslocamento do átomo de Mo (A) e com o deslocamento do átomo de Mo (B).96

Índice de Tabelas

Tabela 1: Especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós de PbMoO_4 .	36
Tabela 2: Resultados das estruturas cristalinas de PMO, sintetizados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos obtidas pelo método de Rietveld.	45
Tabela 3: Comparação dos resultados dos modos de Micro Raman (em cm^{-1}) dos PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e trabalhos publicados na literatura por outros métodos de sínteses.	52
Tabela 4: Modos ativos de infravermelho experimentais para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e trabalhos publicados na literatura por outros métodos de sínteses.	55
Tabela 5: Comparação entre resultados de valores de E_{gap} de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e por trabalhos publicados na literatura.	79
Tabela 6: Dados de E_{gap} teórico e experimentais para os pós de PMO sintetizados pelo método de PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.	92
Tabela 7: Distância (Å) e ângulos (graus) de ligação entre os átomos de Mo e O formadores dos clusters de $[\text{MoO}_4]$ obtidos pelo método Rietveld e otimizados por cálculo teóricos.	97

Lista de Abreviaturas e Siglas

e' - Elétron

h' - Buraco

E₀ – Estado de energia fundamental

E₁. E₅ – Estados de energia excitados

PbMoO₄ – Molibdato de chumbo

[MoO₄] – Cluster de molibdato

[MoO₄]_o – Cluster de molibdato ordenado

[MoO₄]_d - Clusters de molibdato distorcidos/desordenados

[PbO₈] – Cluster de chumbo

[PbO₈]_d – Clusters de chumbo distorcidos/desordenados

FL – Fotoluminescência

BV – Banda de valência

BC – Banda de Condução

h – Constante de Planck

ω – Frequência de vibração.

EPR – Electron paramagnetic resonance

V_o^{••} - Vacância de oxigênio

OPM – Oxidant Peroxo Method

PMO – Molibdato de chumbo

H₂MoO₄ – Ácido Molíbdico

Pb(NO₃)₂ – Nitrato de chumbo

NH₄OH – Hidróxido de Amônio

pH – potencial hidrogeniônico

DRX – Difração de raios X

JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

IV – Espectroscopia na região do infravermelho

UV-Vis – Espectroscopia na região do ultravioleta visível

E_{gap} – Energia do gap

MR – Espectroscopia de micro-Raman

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo.

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

λ - Comprimento de onda

2θ - Ângulo de Bragg

MS – Método de síntese

a,b,c – Parâmetros de rede

V – Volume da célula unitária

α, β, γ – Ângulos

R_{wp} - Índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração dos raios X

R_{exp} - Índice estatisticamente esperado para **R_{wp}**

χ^2 – *goodness of fit* ou precisão do ajuste (h k l) – índices de Miller

Mo – Átomo de molibdênio

Pb – Átomo de chumbo

OR – Mecanismo de *Ostwald Ripening*

AO – Mecanismo de Oriented Attachment

eV – Elétron volt

TFD – Teoria funcional de densidade

DOS – Densidade de estados

Sumário

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 Considerações Gerais.....	21
1.2 Fotoluminescência	22
1.3 Molibdato de Chumbo (PbMoO_4)	26
1.4 Estruturas Scheelitas e a Propriedade Fotoluminescente.....	29
1.5 Processamento Hidrotérmico	33
2. OBJETIVOS	35
3. EXPERIMENTAL.....	36
3.1.Reagentes.....	36
3.2. Síntese dos pós de molibdato de chumbo (PMO).....	36
3.4. Caracterização dos Pós de Molibdato de Chumbo	39
3.4.1. Difração de Raios X.....	39
3.4.2. Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	39
3.4.3. Espectroscopia Micro Raman	40
3.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)	40
3.4.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vís).....	41
3.4.5 Cálculo do “ <i>Band Gap</i> ” Óptico.....	41
3.4.6. Fotoluminescência (FL)	42
3.4.7. Determinação das Características Morfológicas e Microestrutura.....	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1. Difração de Raios X, Refinamento Estrutural de Rietveld e Representação das Estruturas de PbMoO_4	43
4.2. Espectroscopia de Micro Raman.....	49
4.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV).....	53
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)	56
4.6. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	77
4.7. Fotoluminescência (FL)	80
5. CONCLUSÕES	99
6. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS.....	101

1. INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

O estudo da produção e caracterização de materiais micro e nanoestruturados tem sido um dos temas mais atraentes da pesquisa fundamental e tecnológica nos últimos anos, devido às possibilidades das diversas propriedades que esses distintos materiais podem apresentar em diferentes aplicações tecnológicas.

Os materiais nanoestruturados aplicados no setor industrial são materiais sintetizados em condições mais brandas em comparação aos materiais micrométricos, ou seja, baixas temperaturas de obtenção e processos de sínteses diferenciados, permitindo assim sua obtenção próxima à temperatura ambiente.

Micro, meso e nanoestruturas auto organizadas com elevada área superficial e morfologias específicas com propriedades nobres, possuem um enorme potencial em diversos ramos da química e ciências dos materiais. Estas estruturas têm uma importância fundamental para os materiais, devido ao efeito de confinamento quântico, fenômeno de transporte, bem como suas potenciais aplicações como materiais funcionais avançados para nano dispositivos ¹

As propriedades dos meso e nanocristais não dependem apenas de suas composições químicas, mas também de suas estruturas, dimensionalidade de suas fases, morfologia, tamanho, as distribuições de tamanhos. Uma pequena redução das dimensões resulta em mudanças qualitativas nas propriedades físico químicas dos materiais, por exemplo, o surgimento de novas bandas ópticas e mudanças na estrutura cristalina².

A grande atração dos materiais meso e nanoestruturados é que suas propriedades são freqüentemente superiores àqueles materiais convencionais que têm estruturas da fase ou do grão em uma escala micrométrica³. Na verdade as propriedades do bulk cerâmico dependem principalmente do tamanho primário das partículas, dessa forma o tamanho e a morfologia da representam um papel crucial para produção de materiais⁴.

Recentemente, observou-se que materiais nanoestruturados desordenados apresentam emissão fotoluminescente elevada, possuindo a vantagem de ser

sintetizados em baixa temperatura e podendo substituir os compostos cristalinos, sintetizados a altas temperaturas, em muitas aplicações ópticas e eletrônicas ⁵.

Materiais fotoluminescentes são de longa data estudados e desenvolvidos pela comunidade científica, em que não só foram estudados do ponto de vista científico, como também para seu potencial de aplicação tecnológica. Durante décadas passadas, a luminescência dos materiais cerâmicos foi extensivamente estudada em materiais cristalinos, até que Cahan observou a fotoluminescência em silício poroso a baixas temperaturas, em 1990 ^{6,7}.

1.2 Fotoluminescência

O processo de luminescência pode ser caracterizado pelo qual um material gera uma radiação não térmica (com dependência das características do tipo de material), em que para a emissão de radiação eletromagnética (fótons) ou não radiação térmica, pela absorção de energia proveniente de uma fonte de excitação e consequentemente gerando a emissão de luz ⁸.

Em resumo, quando elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética, eles não permanecem por muito tempo nos níveis mais altos, onde o processo de retorno para os níveis de baixa energia ocorrem por vários processos competitivos. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, diz-se que há o efeito luminescente no material em estudo. Para os materiais semicondutores, pode-se relacionar a propriedade luminescente às impurezas e aos defeitos criados durante a obtenção desses materiais. Quando o material é estimulado com um comprimento de onda específico, elétrons da banda de valência são transferidos para a banda de condução, no qual é criada uma lacuna (buraco), ou seja, um nível incompleto (Figura 1). Caso a rede estrutural do material apresentar defeitos que originem níveis intermediários entre as bandas ("gap"), um elétron da banda de condução ou de um nível de energia inferior a esta pode preencher o buraco na banda de valência ou em níveis acima desta⁹. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta ou no infravermelho.

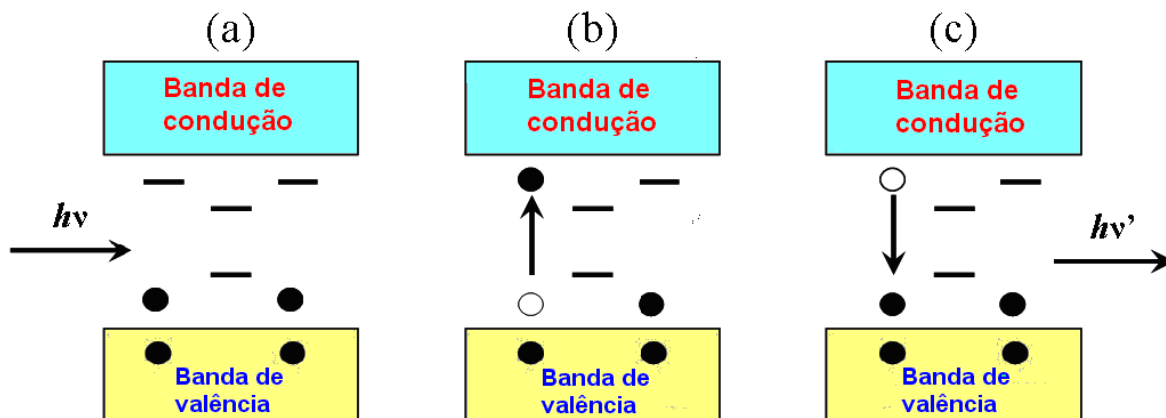


Figura 1: Modelo banda larga: (a) Antes da excitação, (b) Excitação /Formação do e' e h' , (c) Após a excitação / recombinação do e' e h'

Todavia, a luminescência pode ser caracterizada por diferentes tipos de fenômenos de acordo com o tipo de energia responsável pela excitação de material, tais como ¹⁰:

- Eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de tensões elétricas;
- Quimiluminescência: a excitação do material acontece através da energia proveniente de reações químicas;
- Triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- Luminescência por raios X: os raios X são empregados como fontes de excitação dos materiais;
- Fotoluminescência: o processo de excitação do material ocorre por meio de radiações com fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região da luz visível ou ultravioleta.

Dentre as possibilidades descritas anteriormente, a fotoluminescência tem despertado grande interesse no desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades ópticas de alta eficiência permitindo avanços de grande importância

para a sociedade moderna. Alguns fatores tais como: defeitos estruturais, cinética da reação e temperatura de processamento são determinantes para as propriedades e para o desempenho destes materiais para possíveis aplicações em dispositivo eletro-ópticos ¹¹⁻¹⁴. Sob o ponto de vista tecnológico as possíveis aplicações destes compostos são em lâmpadas fluorescentes econômicas, imagem médica de raios X, tubos de televisão a cores, tomógrafos computadorizados e lasers de estado sólido ¹².

O fenômeno de fotoluminescência inclui tanto a fluorescência quanto a fosforescência. Quando os materiais luminescentes são excitados por uma radiação, a emissão ocorre durante a excitação e, no caso de alguns sólidos, por períodos mais consideráveis após a remoção da excitação.

A emissão durante a excitação é geralmente referida como fluorescência, enquanto a emissão que permanece após a excitação ser removida é conhecida como fosforescência ¹⁵.

A Figura 2 abaixo ilustra processos de excitação e emissão para um material hipotético, com representação esquemática dos níveis de energia ¹⁶.

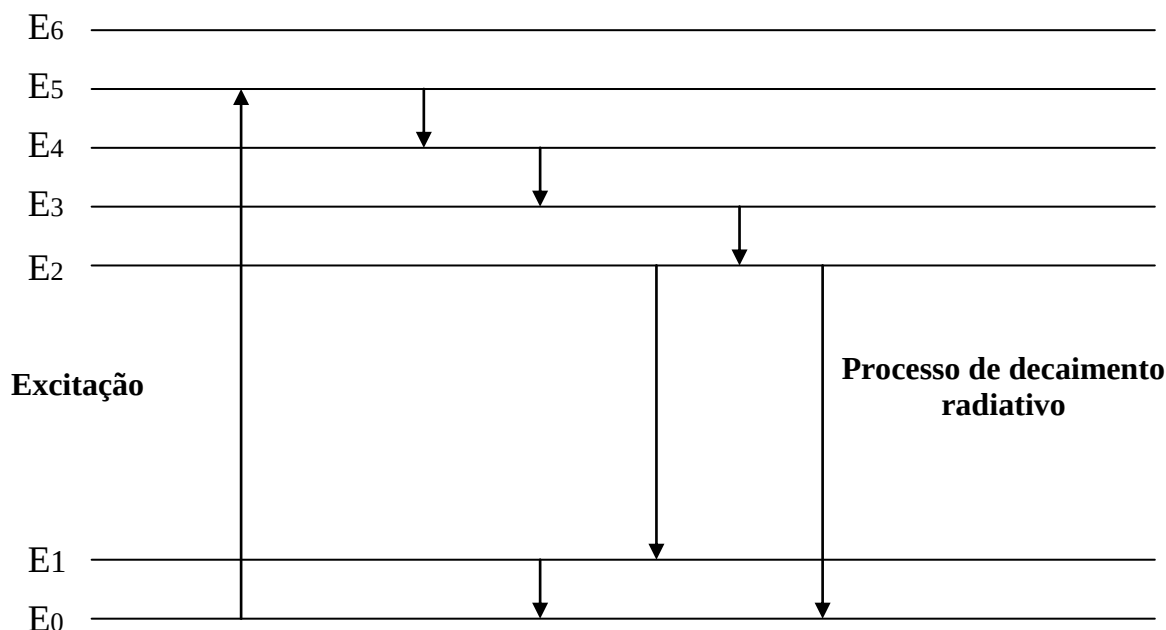


Figura 2: Processo de excitação e emissão para um material hipotético.

Em que E_0 é o estado de energia fundamental, enquanto de E_1 a E_5 estão representados os estados excitados de energia. Na ausência de uma energia de excitação e a baixas temperaturas apenas o nível de energia E_0 está ocupado.

Caso o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento radioativo, liberando calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radioativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico.

Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, então este decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental ¹⁷.

Luminescência nos sólidos inorgânicos geralmente envolve impurezas ou defeitos estruturais (ativadores). Tais imperfeições são de variados tipos, atômicos, moleculares e distorções ou variações nas distâncias de ligação dentro e/ou entre clusters.

Os estados eletrônicos devido às impurezas, envolvidos na luminescência estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido ¹⁸.

Sólidos semicondutores são caracterizados por uma banda de valência preenchida e uma banda de condução vazia, separadas por um “gap” de energia (intervalo que não permite níveis de energia). A luminescência ocorre pela excitação de elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação do par elétron-buraco. Esta recombinação se dá na maioria das vezes devido à presença de defeitos na estrutura cristalina fundamental ¹³.

A propriedade fotoluminescente observada para vários materiais cerâmicos estudados, como titanatos (PbTiO_3 , BaTiO_3 e SrTiO_3), zirconatos (PbZrO_3 e SrZrO_3), molibdato de estrôncio (SrMoO_4) e do tungstato de estrôncio (SrWO_4), pode ser explicada, considerando-se a presença de cátions formadores e modificadores de rede no óxido metálico ¹⁹.

1.3 Molibdato de Chumbo (PbMoO_4)

Cerâmicas a base de molibdatos e tungstatos têm recentemente despertado interesse em diversas áreas científicas e tecnológicas devido às suas inúmeras aplicações na área industrial, incluindo, detectores de cintilação, fibras ópticas, sensores de umidade, lasers de estado sólido, dispositivos controlados por microondas, catalisadores e dispositivos fotoluminescentes ²⁰⁻²².

A temperatura ambiente, molibdatos e tungstatos apresentam a estrutura cristalina tetragonal tipo scheelita com fórmula geral ABO_4 ($\text{A} = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$; $\text{B} = \text{Mo, W}$), pertencentes ao grupo espacial $I41/a$ e simetria $C4h$ ^{6 23-30}. Nesta distribuição cristalográfica, os íons A (sistemas modificadores de rede) estão ligados a oito átomos de oxigênio em uma simetria dodecaédrica e os íons B (sistema formador de rede) estão cercados por quatro átomos de oxigênio (O) em uma configuração tetraédrica ¹⁴. Já para os formadores de rede, a estrutura possui uma forte natureza covalente constituídos por átomos de molibdênio (Mo) ³¹. Por sua vez, os sistemas modificadores de rede são compostos por cátions no metal que preferencialmente tendem a formar ligações iônicas com oxigênios, como por exemplo: o estrôncio (Sr),

o bário (Ba), o cálcio (Ca) e o chumbo (Pb) ³¹. A Figura 3 ilustra uma típica estrutura do molibdato de chumbo com seus respectivos clusters de molibdênio e chumbo.

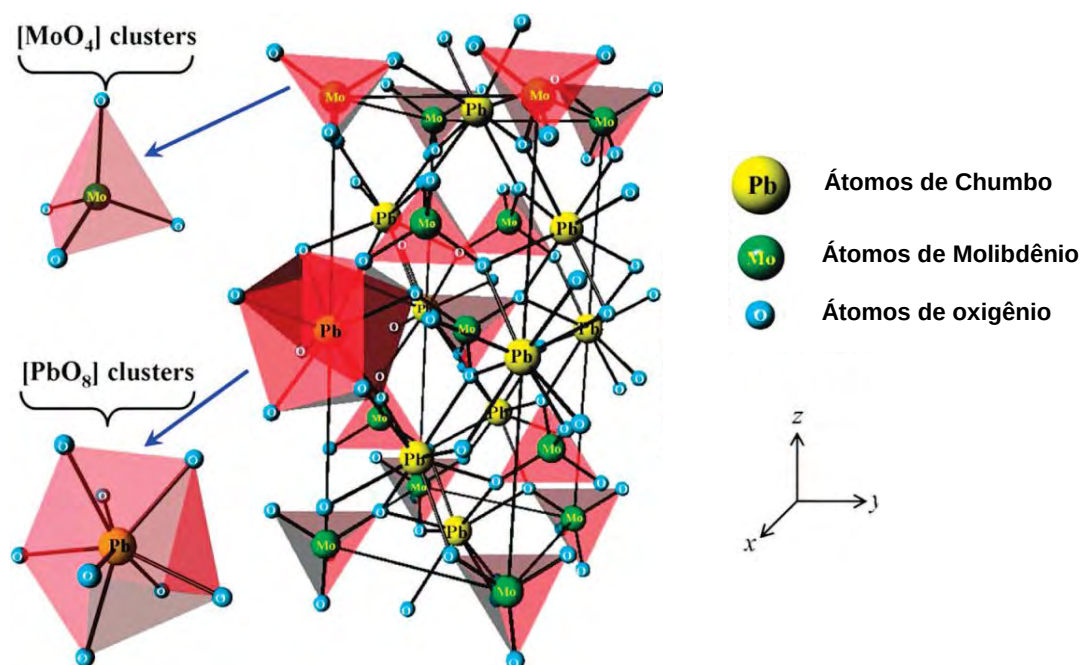


Figura 3: Célula unitária 1x1x1 do material PbMoO_4 com seus respectivos cluster de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$.

Essa família de materiais com estrutura tipo scheelita vem sendo intensamente estudada com a intenção de obter novas funcionalidades e comportamentos no que se diz respeito a sua ampla extensão de propriedades e aplicações ³². Em particular, recentes estudos teóricos e experimentais sobre as propriedades ópticas do molibdato de chumbo (PbMoO_4) têm sido relatado na literatura ^{33,34}.

Na década passada, a síntese de PbMoO_4 era principalmente realizada por reações do estado sólido ³⁵ e pelo método de crescimento de cristal Czochralski ³⁶.

Contudo, a preparação deste material usualmente requer complexos procedimentos experimentais, equipamentos sofisticados e rigorosas condições de síntese. Recentemente, novos métodos de síntese, tais como rotas químicas ³⁷, célula galvânica, ³⁸ complexos citratos, ³⁹ soluções aquosas, ⁴⁰ vem sendo desenvolvidas com o objetivo de minimizar as desvantagens apresentadas pelos métodos de reação do estado sólido e Czochralski.

Na literatura, pode-se constatar que diversos autores detectaram e estudaram as propriedades fotoluminescentes em cristais de $(\text{M})\text{MoO}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$ e Cd) por

diferentes métodos de sínteses, em que os autores procuram cada vez mais compreender corretamente o mecanismo pelo qual tal propriedade pode ser observada nesses materiais.

PORTO *et al.*⁴¹ observou efeitos luminescentes em monocristais de molibdatos preparados pelo método Czochralski e ZHANG *et al.*⁴² obtiveram propriedades luminescentes em filmes cristalinos de CaMoO_4 por métodos eletroquímicos.

ZENG *et al.*⁴³ na preparação de monocristais de PbMoO_4 pelo método Czochralski, tem associado a coloração amarelada neste cristal devido aos defeitos intrínsecos, não estequiometria do material e impurezas. A não homogeneidade do cristal e das propriedades ópticas acredita-se estar associada com várias imperfeições de estiramento e inclusões⁴⁴.

Com um maior aprofundamento na preparação dos monocristais de PbMoO_4 , Sabharwal *et al.*⁴⁵ com o conhecimento prévio dos parâmetros de síntese, tais como: direção de crescimento do monocristal, gradiente de temperatura que podem afetar no seu crescimento, também observaram que desvios na estequiometria (excesso de íons Pb^{2+}) do material influenciam nas propriedades ópticas e causam estiramentos na estrutura cristalina provocando trincas no monocristal. Além disso, este mesmo grupo de pesquisadores constatou que pequenas variações na estequiometria do material, observavam que a propriedade de fotoluminescência nas faixas do espectro verde e azul do monocristal poderia ser observada a temperatura ambiente³³.

Recentemente, Di Chen e Kaibin Tang⁴⁶, reportaram a síntese de molibdatos de cálcio e estrôncio na escala micrométrica pelo método de coprecipitação, em meio aquoso, nos quais foram observadas as propriedades luminescentes e morfologias extremamente exóticas. Os autores acreditam que para ambos os sistemas (Ba e Sr), os processos de nucleação e crescimento da partícula possuem naturezas cristalográficas incomuns.

De qualquer modo, esses métodos podem apresentar alguns problemas na sua síntese, principalmente incluindo a formação de compostos orgânicos residuais, distribuição de tamanho de partícula e morfologia heterogênea.

Embora, os sistemas a base de molibdato e tungstato sejam bastante estudados, devido às suas propriedades óptico-eletrônicas, trabalhos semelhantes de síntese dos molibdatos de chumbo pelo método hidrotérmico não foram encontrados na literatura.

O método hidrotérmico tornou-se uma rota de síntese eficiente em ciências dos materiais, por apresentar grandes benefícios em relação aos métodos clássicos de síntese. Em geral, o método pode elevar o controle sobre a morfologia micro/nanométrica e orientação ⁴⁷.

O método de preparação PbMoO_4 com o controle de tamanho de partículas e morfologias especiais para o desenvolvimento de novas propriedades, abre novas portas para uma nova linha de pesquisa.

Em princípio, poucos trabalhos na literatura têm relatado a formação desse material com morfologias sob diferentes condições experimentais controladas.

Recentemente, Dong e Wu ⁴⁸ relataram a síntese de nanofitas de PbMoO_4 utilizando um sistema de membrana vertical de apoio líquido na presença de etilenodiamina à temperatura ambiente. Estes autores propuseram um mecanismo de crescimento de cristal denominado crescimento orientado (*oriented attachment* - OA) seguido de agregação, devido à influência de etilenodiamina (agente modificador) dentro do sistema. O mecanismo de crescimento conhecido como OA ^{49, 50} consiste em um processo em que partículas vizinhas são auto-montados, por intermédio de um compartilhamento em termos de orientação cristalográfica em comum e ancoragem dessas partículas em uma interface planar ^{51,52}.

1.4 Estruturas Scheelitas e a Propriedade Fotoluminescente

Na grande maioria dos sólidos inorgânicos, a fotoluminescência (FL) está diretamente relacionada às impurezas ou desordens estruturais e eletrônicas presentes na estrutura de cada sistema e são denominadas de centros ativadores. Os defeitos são de diversos tipos, devido à mudança de estrutura do material resultando modificações eletrônicas nos sólidos, os quais estão relacionados com as bandas de valência e de condução ⁵³.

A FL é uma técnica que fornece informações valiosas sobre propriedades físicas de muitos semicondutores em nível molecular, incluindo novos estados na região do *gap* em níveis rasos e profundos ⁵⁴. Vários modelos foram propostos para explicar como esses defeitos influenciam a emissão FL, os quais são considerados os maiores contribuintes para o aparecimento de novos níveis de energia no *gap* dos semicondutores.

O *gap* dos semicondutores pode ser direto ou indireto. A Figura 4 ilustra a absorção de fótons por um semiconductor com: A) *gap* direto; e B) *gap* indireto.

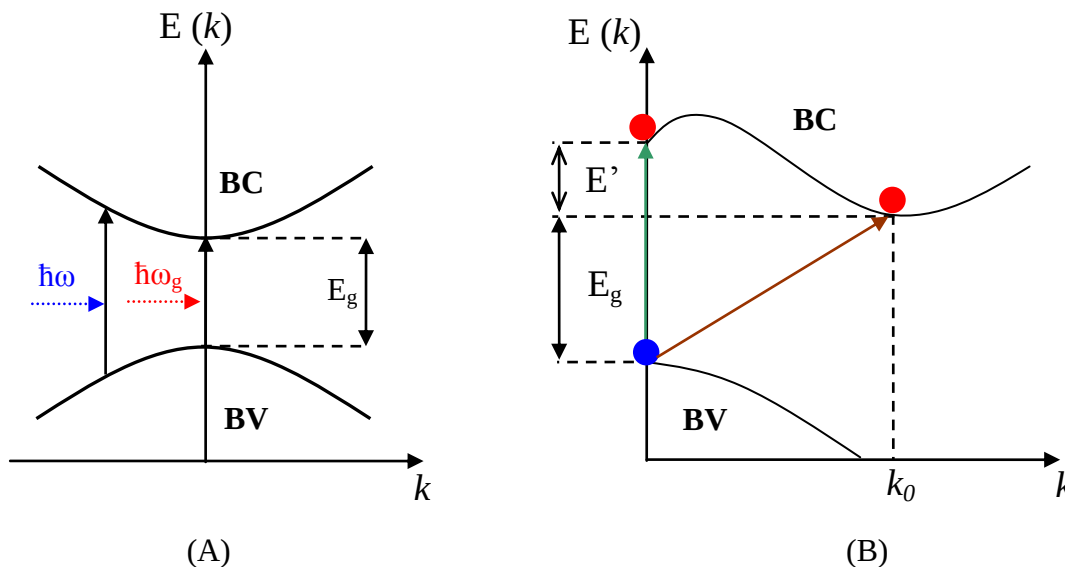


Figura 4: Absorção de fótons em um semiconductor. A) *gap* direto; B) *gap* indireto. Em que $\hbar$ é a constante de Planck e ω e k são a frequência e o vetor de onda do fóton absorvido ($E_f > E_i$) ou emitido ($E_f < E_i$) na transição ω é a frequência de vibração.

As transições eletrônicas nos sólidos ocorrem pelas bandas de energia e são acompanhadas pela emissão ou absorção de fótons em um cristal e devem conservar a energia e o momentum. Para que isso seja favorecido, o máximo da BV e o mínimo da BC devem estar na mesma região de simetria do sólido, isto é, na mesma zona de *Brillouin*. Essa condição conserva o momentum da transição eletrônica. O *gap* direto é a denominação dada para a transição eletrônica que emite um fóton de energia no decaimento entre bandas de energia dentro da mesma zona de *Brillouin* (Figura 4A). Entretanto, o *gap* do material pode estar localizado entre regiões distintas da zona de *Brillouin*. Essa condição altera e diferencia a conservação de momentum do fóton. É possível então, ocorrer uma transição por meio do *gap* com emissão ou absorção de um fóton, desde que acompanhada da emissão ou absorção de um fônon. Esse processo indireto de decaimento é denominado de *gap* indireto (Figura 4B).

Os minerais com estrutura scheelita possuem uma distorção natural do tetraedro $[\text{BO}_4]$ do formador da rede e assim apresentam FL a temperatura ambiente no seu estado cristalino (fotoluminescentes intrínsecos).

As diversas pesquisas sobre esses materiais ^{14, 55-57} revelam que eles apresentam grande deslocamento de Stokes ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$). Na forma cristalina, possuem bandas largas de emissão e seu espectro de absorção mostra bandas intensas e largas no ultravioleta. O estado excitado é considerado um estado de transferências de carga, em que um elétron é excitado de um orbital não ligante do oxigênio para o orbital antiligante do íon metálico. A quantidade real de transferência de carga é usualmente pequena, mas uma reorganização ocorre. Barendswaards e Van der Waals ⁵⁸ demonstraram experimentalmente por meio de um estudo de EPR (*electron paramagnetic resonance*) que o estado excitado é fortemente distorcido devido ao efeito Jahn Teller e o estado emissor, é um estado tripleto.

Nanopartículas de CaWO_4 obtidas pelo método hidrotérmico foram analisadas sob a influência da temperatura e tempo de reação. A emissão observada em torno de 420 nm sob excitação de 283,4 nm foi avaliada para fins de aplicações em componentes eletrônicos ⁵⁹.

Kodaira et al. ⁶⁰, prepararam compostos de tungstatos dopados com Eu pelo método dos precursores poliméricos. O método de síntese e as propriedades luminescentes desses compostos foram investigados. Por outro lado, Tyner e Drickamer ⁶¹ pesquisaram os efeitos da temperatura e pressão na propriedade luminescente dos tungstatos e molibdatos preparados por mistura de óxidos. Estes autores realizaram uma análise da energia e posição do pico, largura a meia altura, intensidade e tempo de vida da luminescência por intermédio de um modelo mecânico quântico. Dados de seis diferentes tungstatos e molibdatos discutidos mostraram um número de similaridades incluindo emissão da banda gaussiana com máximo de energia entre 13800 e 17300 cm^{-1} (~ 724 e 578 nm), para os molibdatos e 19000 e 22000 cm^{-1} (~ 520 e 450 nm) para os tungstatos.

O molibdato de cálcio dopado com chumbo foi preparado pelo método de síntese de combustão por Yang, Yao e Lin ⁶² os quais analisaram a influência do dopante, do método de síntese e do tamanho de partícula na intensidade da luminescência. Observaram que a intensidade da luminescência depende fortemente do tamanho e da distribuição das partículas. A banda de emissão sob excitação de

270 nm com máximo em 520 nm ocorre devido a transições de transferência de cargas envolvendo íons de Pb^{2+} - Ca^{2+} .

Os espectros de emissão do CaWO_4 envolvem basicamente dois picos principais de emissão, um na região do azul em 420 nm e um na região do verde entre 480 e 510 nm ⁶³. A emissão no azul foi identificada inicialmente no CaWO_4 e atribuída à transições de transferência de cargas dentro do grupo tetraédrico a qual é considerada uma emissão intrínseca do material.

A emissão FL centrada na região do verde é um tanto controversa na literatura. Groenink and Blasse ⁶³ e Korzhik *et al.* ⁶⁴ relacionaram que a luminescência verde era originada dos centros $[\text{WO}_3]$. Sokolenko *et al.* ⁶⁵ atribuíram a luminescência verde e vermelha aos complexos $[\text{WO}_3]$ com vacância de oxigênio ($\text{V}_\text{O}^\bullet$). Sienelnikov *et al.* ⁶⁶ sugeriram que a origem da luminescência verde eram os tetraedros distorcidos de $[\text{WO}_4]$. Longo *et al.* ⁶⁷ por meio de um estudo experimental-teórico demonstraram que a emissão FL azul esverdeada decorria dos tetraedros distorcidos de $[\text{MoO}_4]$ ou $[\text{WO}_4]$ e que a FL verde era decorrente de complexos $[\text{WO}_3]$ com vacâncias de oxigênio.

Assim as distorções nos materiais com estrutura scheelita são usualmente objeto de intensas pesquisas devido as suas diversas aplicações tecnológicas, propriedades únicas e de interesse científico. ^{68, 69}.

As propriedades FL desses materiais podem ser controladas pelo ajuste das distorções que ocorrem no formador e modificador da rede, isto é, entre os *clusters* de $[\text{AO}_8]$ e $[\text{BO}_4]$ ⁶⁷.

As estruturas auto-montadas são geralmente altamente cristalinas e ordenadas em seu *bulk* (interior), no entanto, as superfícies e interfaces são regiões de transição e, portanto, a uma distância intermediária, desordenadas. Quando as dimensões das sub-partículas encontram-se na ordem de nano ou poucos microns o efeito dessas regiões tornam-se consideráveis levando a propriedades surpreendentemente diferentes. Neste sentido, a espectroscopia de FL é uma poderosa ferramenta de estudo dos efeitos de ordem-desordem de semicondutores, a qual oferece uma nova oportunidade de entendimento de mudanças estruturais em distâncias intermediárias.

1.5 Processamento Hidrotérmico

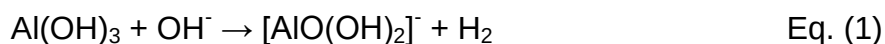
A técnica de síntese hidrotérmica tem tornado-se mais atrativa, devido ao interesse dos cientistas por diferentes rotas sintéticas, particularmente nos últimos quinze anos. O termo hidrotérmico tem puramente sua origem a partir de estudos geológicos. Foi usado pela primeira vez pelo geólogo britânico, Roderick Murchison (1792-1871), para descrever a ação da água à elevada temperatura e pressão onde esta provocara mudanças na crosta terrestre, conduzindo à formação de várias rochas e minerais⁷⁰.

A maioria dos minerais formados nas fases pós-magmáticas e metassomáticas, na presença de água em elevadas condições de pressão e temperatura, são denominados "de origem hidrotermal". Isto cobre um vasto número de espécies de minerais, incluindo depósitos de minérios.

Um melhor entendimento da formação dos minerais na natureza sobre elevadas condições de pressões e temperaturas permitiu o desenvolvimento da técnica de processamento hidrotérmico. Isto foi adotado com sucesso por Schafthaul (1845) para a obtenção de cristais de quartzo a partir de um precipitado ácido de silício⁷¹.

A primeira aplicação comercial de sucesso da técnica de processamento hidrotérmico iniciou-se com a extração ou beneficiamento de mineral no século passado. O uso de hidróxido de sódio para lixiviação da bauxita foi desenvolvido em 1892 por Karl Josef Bayer, como um processo para a obtenção do hidróxido de alumínio puro, no qual poderia ser convertido a Al_2O_3 puro⁷².

Da mesma forma, wolframita, cassiterita, latirias, uma série de minérios de urânio, sulfetos de ouro, cobre, níquel, zinco, arsênio, antimônio, e assim por diante, são tratados por este processo para a extração do metal. O princípio envolvido é bastante simples, muito eficaz, e barato, conforme demonstrado nas equações 1 e 2.



Atualmente a técnica de processamento hidrotérmico situa-se em vários ramos da ciência e tecnologia, em que levou ao surgimento de diferentes técnicas relacionadas a partir do entendimento do processamento hidrotérmico, tais como

síntese de crescimento, alteração, tratamento, desidratação, decomposição, sinterização, em que se faz necessário uma interdisciplinaridade de cientistas para sua total abrangência.

Embora a técnica tenha atingido o seu atual status, ela atravessou vários altos e baixos devido à falta de conhecimento adequado relativos aos princípios reais envolvidos no processo. Assim, o sucesso da técnica de processamento hidrotérmico pode ser largamente atribuído a avanços rápidos no aparelho em questão (novos equipamentos projetados e fabricados), em pesquisas hidrotermais, e também devido à entrada de um grande número de físico-químicos, no quais têm contribuído para a compreensão dos processos que envolvem a síntese hidrotérmica ⁷³. Além disso, a modelagem e engenharia de processos hidrotérmico têm também reforçado bastante o conhecimento no domínio das investigações para estes processos ^{74, 75}.

Portanto, como sumário sobre o processamento hidrotérmico nada mais é que o tratamento térmico de materiais em altas pressões e temperaturas, em sistemas fechados ⁷⁶. Nestas condições, vários autores observaram a tendência à cristalização de fases amorfas ⁷⁷⁻⁸⁰ principalmente óxidos em formatos não usuais e, principalmente, em fases metaestáveis. O conceito como descrito anteriormente, é inspirado no geohidrotermalismo, processo no qual os minerais são cristalizados na crosta e manto terrestre. Observando as etapas de formação mineral, Penn e Banfield ^{80, 81} sugeriram recentemente que o crescimento de nanocristais nestas condições seria fortemente influenciado pelo mecanismo de coalescência orientada epitaxial de monocristais por ajuste da orientação relativa entre estes. Em outro trabalho recente, Ribeiro *et al* ⁸² sugeriram, através de um modelo cinético simples, que este processo estaria associado à formação de estruturas anisotrópicas nanométricas, tais como nanorods e nanobelts.

Os processos de cristalização de fases amorfas e crescimento de cristais associados ao processo hidrotérmico já foram investigados por vários autores, inclusive observando-se a cristalização de fases metaestáveis. A proposta de uso da técnica vai desde a cristalização de filmes calcinados até a associação a métodos de síntese sem resíduos orgânicos, como o recente *oxidant peroxo method* (OPM), proposto por Camargo e Kakihana ⁸³ e os métodos de precipitação de óxidos nanométricos por hidrólise de sais solúveis e diálise, como o reportado recentemente por Leite *et al.* para o SnO₂ ⁸⁴.

2. OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo investigar as propriedades fotoluminescentes do material PbMoO_4 obtido pelos métodos de coprecipitação e processamento hidrotérmico.

O estudo, em função de suas metas, comporta diversos objetivos específicos, que podem ser resumidos em:

I – Sintetizar os materiais do sistema PbMoO_4 , por intermédio do método hidrotérmico;

II - Caracterizar, estruturalmente, as fases obtidas;

III - Caracterizar, morfologicamente, os materiais por intermédio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com campo de emissão (MEV-FEG) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);

IV - Investigar os parâmetros que podem afetar o processo alternativo de síntese, visando obter pós fotoluminescentes com fases controladas e baixas temperaturas de sínteses.

V – Realizar estudos teóricos para os materiais obtidos para a compreensão das propriedades fotoluminescentes.

3. EXPERIMENTAL

3.1.Reagentes

Os sistemas propostos nesse trabalho foram preparados pelo método de coprecipitação e posteriormente tratados termicamente pelo processo hidrotérmico.

Os reagentes utilizados para a síntese dos pós cerâmicos de molibdato de chumbo (PMO) e suas especificações encontram-se descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Especificações dos reagentes utilizados na preparação dos pós de PbMoO_4 .

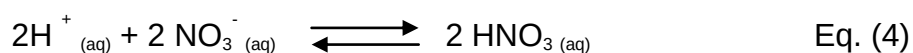
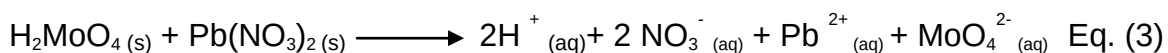
Reagentes	Fórmula	Fornecedor	Pureza(%)
Ácido Molíbdico	H_2MoO_4	Synth	85
Nitrato de Chumbo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck	99,5
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	30

3.2. Síntese dos pós de molibdato de chumbo (PMO)

O procedimento experimental empregado para a síntese dos pós de PMO foi realizado como demonstrado na Figura 5. Foram dissolvidos 5×10^{-3} mols de ácido molíbdico [H_2MoO_4] (85% de pureza, Synth) e 5×10^{-3} mols de nitrato de chumbo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] (99,5% de pureza, Merck) em 75 ml de água deionizada. Em seguida, 5 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH) (30% de NH_3 , Synth) foram adicionados à solução até o valor de pH estabilizar-se em 11. Após a estabilização do pH, a solução foi mantida sob agitação por intermédio de um equipamento de ultrasom durante o período de 30 min em temperatura ambiente. Na sequência, esta mistura foi transferida para a célula reacional, a qual foi então fechada e colocada dentro do sistema hidrotérmico. As condições hidrotérmicas foram mantidas em 10 minutos por diferentes temperaturas (60 – 120°C), utilizando uma taxa de aquecimento fixa em 2°C/min. Depois do processamento hidrotérmico, a célula reacional foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. Então, a solução resultante foi lavada com

água deionizada várias vezes para neutralizar o pH da solução (≈ 7). Em seguida, os precipitados brancos de PMO foram finalmente coletados e colocados para secar em uma estufa durante um tempo de 24h em 40°C.

Na reação de precipitação do PMO, os cations Pb^{2+} são os aceptores de elétrons (ácido de Lewis), enquanto os anions MoO_4^{2-} são doadores de elétrons (base de Lewis). A reação para a formação dos pós de PbMoO_4 , sintetizados a partir de reagentes descritos na Tabela 1, pode ser descrita como segue as equações 3, 4 e 5.



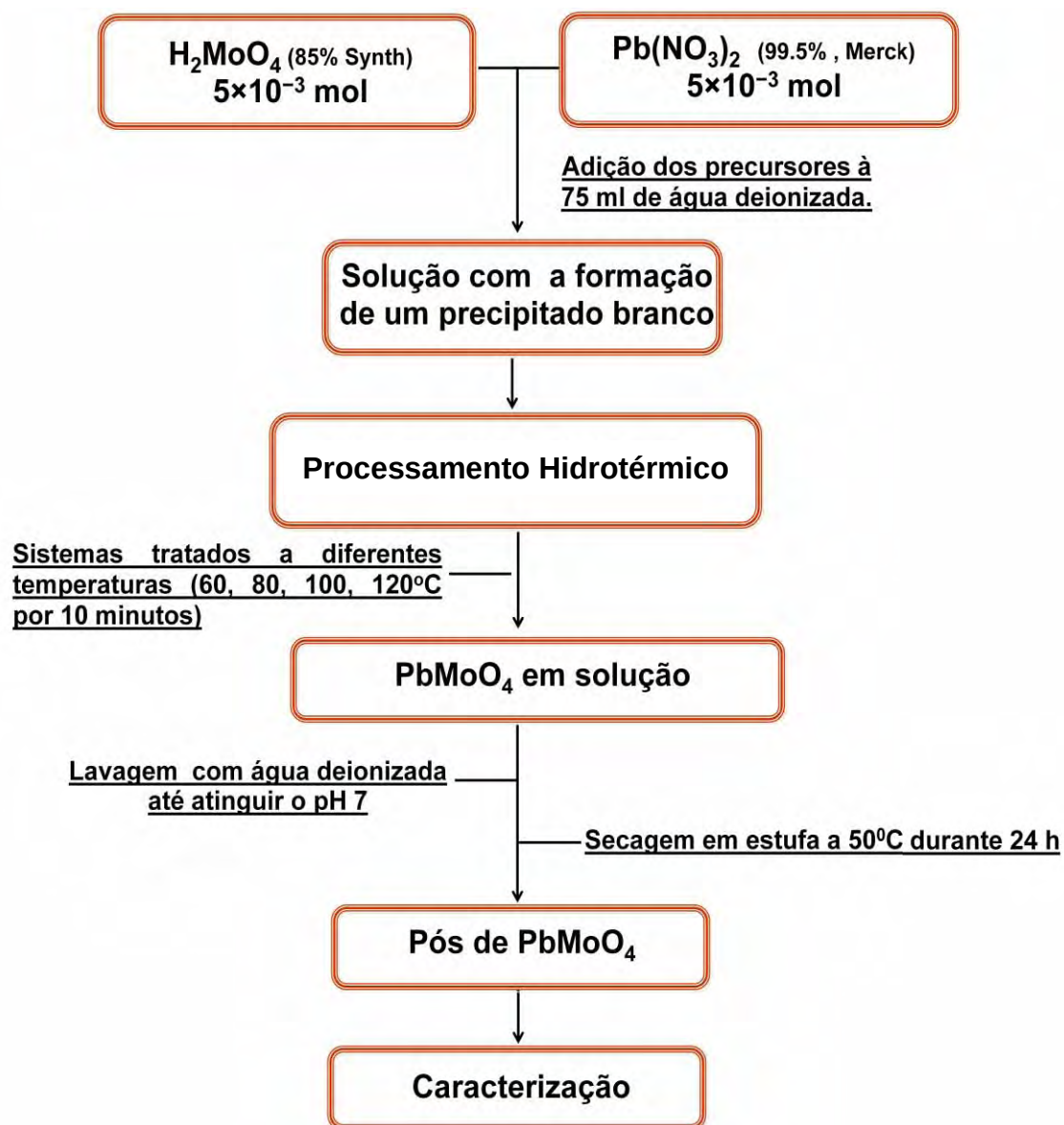


Figura 5: Fluxograma de preparação dos pós cerâmicos molibdato de chumbo.

3.4. Caracterização dos Pós de Molibdato de Chumbo

3.4.1. Difração de Raios X

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, o método de difração de raios X (DRX) constitui a mais poderosa ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas no estado sólido. Todo sólido possui um único padrão de difração, definido pelos valores do espaçamento interplanar e pelas intensidades relativas dos picos. Dessa forma, mesmo em uma mistura de sólidos cristalinos cada fase produz um padrão de difração independente o que torna possível caracterizar esse sólido. Para investigar a formação da fase PMO e observar a evolução da cristalinidade nos materiais sintetizados foi utilizada a técnica de difração de raios X nas amostras em forma de pós. As medidas foram realizadas em um difratômetro RIGAKU modelo Dmax 2500 PC com anodo rotatório de cobre ($\lambda_{K\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K\alpha_2} = 1,5444 \text{ \AA}$), e monocromador curvo de grafite no feixe difratado. Foi utilizado um passo de $0,02^\circ$, no intervalo de $15^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ e tempo de 0,3 s por passo, fendas de divergência e espalhamento igual a 1 e de recepção igual a 0,3 mm. Nessas condições, foi feita uma varredura rápida para avaliar qualitativamente o material, identificando qual(is) a(s) fase(s) presente(s) na amostra. A identificação de fases foi feita por intermédio de comparação com padrões difratométricos constantes de fichas do JCPDS – *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*.

3.4.2. Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Com o objetivo de obter informações mais precisas sobre as estruturas cristalinas dos pós de PbMoO_4 foi utilizada a técnica de refinamento pelo método de Rietveld. Esta técnica tem como princípio de funcionamento o método de mínimos quadrados, o qual permite ajustar o perfil de difratogramas de raios X dos materiais. No método de Rietveld o ajuste pode ser realizado através de um refinamento simultâneo de algumas variáveis, tais como: estrutura cristalina, difração de efeitos ópticos, fatores instrumentais, parâmetros estruturais, microdeformações e orientação preferencial dos picos ⁸⁵. Desta maneira, com este método é possível fazer uma estimativa das dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito,

presença de deformações e uma análise quantitativa das fases constituintes de um material⁸⁵.

Para o refinamento estrutural, foi utilizado o programa Maud. Os parâmetros otimizados pelos cálculos foram o fator de escala, background com deslocamento exponencial, deslocamento térmico e coeficiente polinomial, parâmetros microestruturais, *size strain*, textura, deslocamento de constantes de parâmetro de rede e posições atômicas (Wyckoff). Para o refinamento Rietveld dos pós de PbMoO₄ com a fase tetragonal tipo scheelita foi utilizado o arquivo CIF como indicado no ICSD N° 26784.

3.4.3. Espectroscopia Micro Raman

A espectroscopia de Micro Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível por moléculas. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim, identificar as estruturas moleculares por meio de seus modos vibracionais⁸⁶. Os espectros de Micro Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm e potência nominal de 55 mW como fonte de excitação com um tempo de *scan* de 10 segundos .

3.4.3. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de Absorção na região do infravermelho é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos numa molécula. Para obter as caracterizações na região do infravermelho dos pós, os mesmos são triturados em almofariz de Ágata para tornarem-se mais finos e homogêneos. Em seguida, estes pós foram misturados ao brometo de potássio (KBr) previamente seco que foi também utilizado como padrão.

O equipamento utilizado para obtenção dos espectros foi um Bomen – Michelson, modelo MB-102.

3.4.4. Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vís)

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas com um equipamento da marca Varian Cary, modelo 5G, na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. O óxido de magnésio (MgO) foi adotado como material de referência. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância dos pós de PbMoO_4 foi possível estimar o valor de energia do “band gap” óptico desses materiais.

3.4.5 Cálculo do “*Band Gap*” Óptico

O “band gap” (E_{gap}) foi calculado pelo método de Wood Tauc⁸⁷. Nesse método E_{gap} está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. A equação utilizada para o cálculo esta descrita nas equações 6 e 7.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq.(6)}$$

ou

$$(E\alpha)^2 \propto (E - E_g) \quad \text{Eq. (7)}$$

Em que h é a constante de plank, ν é a frequência, α é a absorbância e E_g é a energia do “band gap” óptico. Portanto, ao ser traçado um gráfico de $(E\alpha)^2$ em função de E será possível estimar o valor de E_g através de uma extrapolação da porção linear da curva de absorção, ou seja, quando $(E\alpha)^2$ é igual a 0.

3.4.6. Fotoluminescência (FL)

A técnica de fotoluminescência é utilizada para analisar a distribuição espectral da radiação emitida por uma amostra após excitá-la com feixe de luz monocromático, geralmente um laser. Com o uso dessa técnica obtemos informações sobre níveis eletrônicos e sobre a qualidade cristalina da amostra. Ela apresenta também uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons. Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência foram obtidos a temperatura ambiente em um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, USA) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 (Hamamatsu, Japan). Um laser de kriptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi usado como fonte de excitação, mantendo a potência de saída do laser de aproximadamente de 550 mW e 60 mW na amostra. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

3.4.7. Determinação das Características Morfológicas e Microestrutura

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e a morfologia são dois fatores de grande relevância que podem influenciar significativamente no comportamento das propriedades físicas deles próprios. Em relação a sua morfologia podemos incluir o tamanho dos grãos e a forma das estruturas formadas. Visando estimar com precisão a microestrutura obtida dos pós de molibdato de chumbo, suas características morfológicas foram analisadas por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35 – VP).

Para a análise de microscopia eletrônica de transmissão (MET), os materiais foram analisados por intermédio de um microscópio MET, modelo CM200 Philips, USA, operado a 200kV. Na preparação das amostras, foi realizada pela dispersão dos materiais em acetona utilizando-se de um ultra som e depositadas em grades de cobre recobertas com um filme polimérico. A organização cristalográfica, assim como a direção de crescimento dos materiais foi investigada por alta resolução do microscópio.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Difração de Raios X, Refinamento Estrutural de Rietveld e Representação das Estruturas de PbMoO_4

A técnica de difração de raios X possibilitou acompanhar a formação das fases cristalinas do molibdato de chumbo (PMO) e sua cristalização de acordo com o processamento hidrotérmico utilizado em diferentes temperaturas 60°C, 80°C, 100°C e 120°C por um tempo de tratamento de 10 minutos.

Inicialmente, para um melhor entendimento do mecanismo de formação do PMO e sua influência na propriedade fotoluminescente, o material foi sintetizado a temperatura ambiente como descrito no procedimento experimental, porém a etapa de processamento hidrotérmico (PH) não foi realizada com o objetivo de obter informações estruturais do material após a etapa de coprecipitação. Este método de obtenção do molibdato de chumbo será denominado deste ponto em diante como CP.

Na Figura 6, nota-se que o material sintetizado a temperatura ambiente sem a utilização do PH, apresenta a fase desejada de PMO, sem a presença de fases adicionais ou intermediárias. O material apresenta todas as reflexões referentes aos planos cristalográficos do sistema tetragonal da estrutura scheelita, referente ao molibdato de chumbo, sugerindo que o material já apresenta uma periodicidade e uma organização estrutural à longa distância mesmo sem o PH.

No entanto, para os materiais de PMO que foram submetidos ao processamento hidrotérmico, Figura 6, os quais os padrões de difração de DRX revelam que todas as reflexões dos materiais de PMO podem ser indexadas como a estrutura tetragonal tipo scheelita, sem a presença de fases secundárias, conforme sua respectiva ficha cristalográfica JCPDS ficha nº 44-1486 ³⁶. As respectivas intensidades e estreitamento das difrações indicam que os materiais de PMO apresentam uma periodicidade em suas estruturas cristalinas, sugerindo também que os materiais obtidos pelo PH apresentam uma ordem estrutural à longa distância assim como o material sintetizado pelo método de CP.

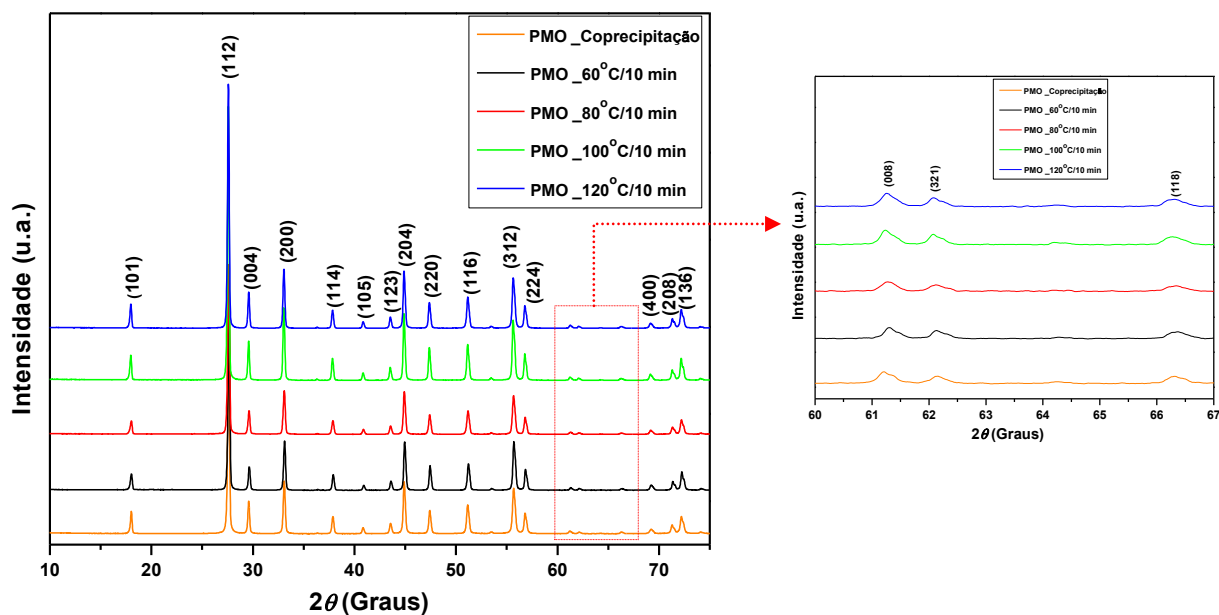


Figura 6: Difração de raios X dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas (60^o-120^oC) por 10 minutos. Figura ampliada demonstra as reflexões dos planos da estrutura scheelita entre 60 - 67^o.

Como se pode ver nos difratogramas de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas, Figura 6, é importante ressaltar que não foi possível observar a longa distância diferenças entre os pós sintetizados, pois as alterações entre os difratogramas são praticamente imperceptíveis.

Para tal, foram realizados estudos de refinamento estrutural de Rietveld com a intuito de certificar que a fase obtida é realmente a fase tetragonal do PMO, sem a presença de fases secundárias e obter maiores detalhes das dimensões da cela unitária dos materiais em estudo, assim como as distorções dos clusters de [MoO₄] e [PbO₈], como pode ser observado na Tabela 2.

O refinamento de Rietveld é um método no qual os perfis das intensidades obtidas a partir de medidas de varredura lenta dos pós, pela técnica de difração de raios X, o qual permite estimar um modelo estrutural aproximado para a estrutura real obtida ⁸⁸.

Tabela 2: Resultados das estruturas cristalinas de PMO, sintetizados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos obtidas pelo método de Rietveld.

MS	T °(C)	t (min)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	b/c ratio	c/a ratio	V (Å ³)	$\alpha = \beta = \gamma$ (°)
JCPDS	n° 44-1486		5,4330	5,4330	12,110	0,4486	2,2290	357,460	90
CP	25	-	5,4216	5,4216	12,0979	0,4481	2,2314	355,61	90
PH	60	10	5,4390	5,4390	12,1226	0,4487	2,2294	358,615	90
PH	80	10	5,4378	5,4378	12,1226	0,4486	2,2293	358,468	90
PH	100	10	5,4378	5,4378	12,1212	0,4486	2,2291	358,422	90
PH	120	10	5,4389	5,4389	12,1217	0,4487	2,2287	358,575	90

MS= Método de síntese; T = temperatura; t = tempo de processamento; a, b, c = parâmetros de rede, V = Volume da célula; α, β, γ = Ângulos da célula.

Como observado na Tabela 2, os materiais obtidos de molibdatos de chumbo demonstram que as estruturas são influenciadas tanto pelos métodos de síntese como também a temperatura de PH.

Os dados da Tabela 2 mostram também que a relação de tetragonalidade (c/a) diminui com o aumento da temperatura de 60 a 120°C. Portanto, pode-se verificar que ocorre uma distorção na rede por intermédio de uma transição da estrutura tetragonal no PMO para uma estrutura quase cúbica.

Esse comportamento de diminuição da tetragonalidade dos materiais de PMO provavelmente está ligado ao PH, o qual proporciona pequenas distorções nas estruturas em ambos os clusters de [MoO₄] e [PbO₈] distribuídos dentro da estrutura cristalina do PMO. Pretende-se investigar a influência dessas variações estruturais na rede cristalina dos materiais, as quais podem influenciar na propriedade luminescente dos pós de PMO sintetizados em diferentes métodos de obtenção e temperaturas de PH.

As Figuras 7 (A-E) ilustram os refinamentos estruturais dos materiais de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos,

respectivamente. Pode-se observar que os padrões de DRX obtidos experimentalmente foram refinados e apresentaram boa concordância com os dados teóricos calculados usando o método de Rietveld e também com os outros parâmetros de funções adicionais. O índice de R_B tem o objetivo de mostrar o grau de concordâncias do refinamento dos dados observados com o modelo de estrutura adotado. Valores em torno de 5%, podem se considerados adequados, isto significa que o modelo de estrutura refinado pode ser considerado como representativo do modelo real. Por outro lado, os índices de χ^2 e R_{wp} fornecem a indicação da qualidade do refinamento em que os valores encontrados para as amostras analisadas, indicam que o refinamento foi de boa qualidade, conferindo confiabilidade aos parâmetros refinados.

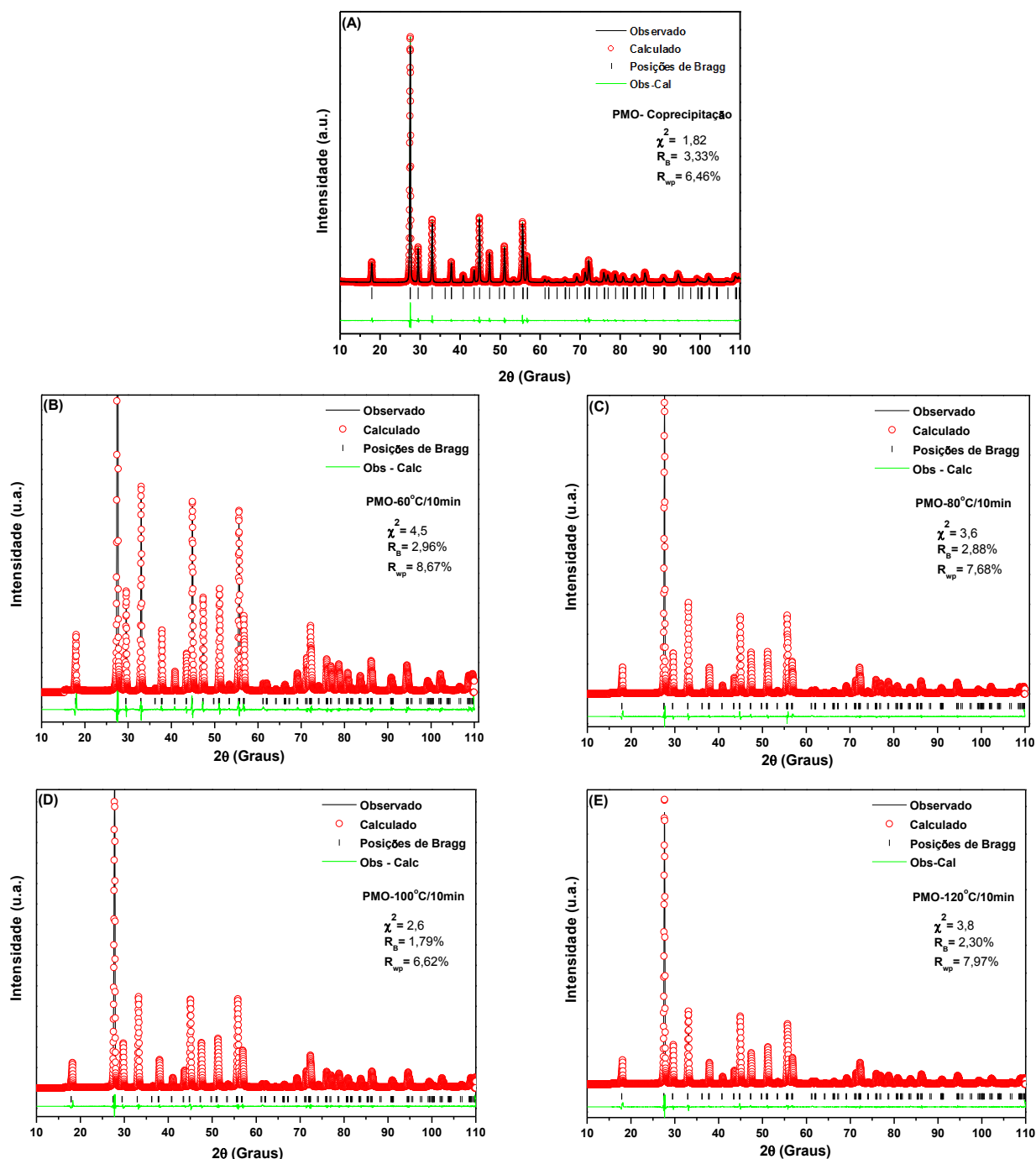


Figura 7: Refinamento estrutural de Rietveld dos materiais de PMO obtidos pelos métodos de CP (A) e PH em diferentes temperaturas 60°C (B), 80°C (C), 100°C (D) e 120°C (E) por 10 minutos.

Figuras 8 (A-E) ilustram as representações esquemáticas das células unitárias tetragonais dos molibdatos de chumbo preparados pelos métodos em estudo. A representação foi realizada utilizando-se o grupo espacial $I4_1/a$, parâmetros de rede (Tabela 2) e posições atômicas obtidas a partir do refinamento de Rietveld.

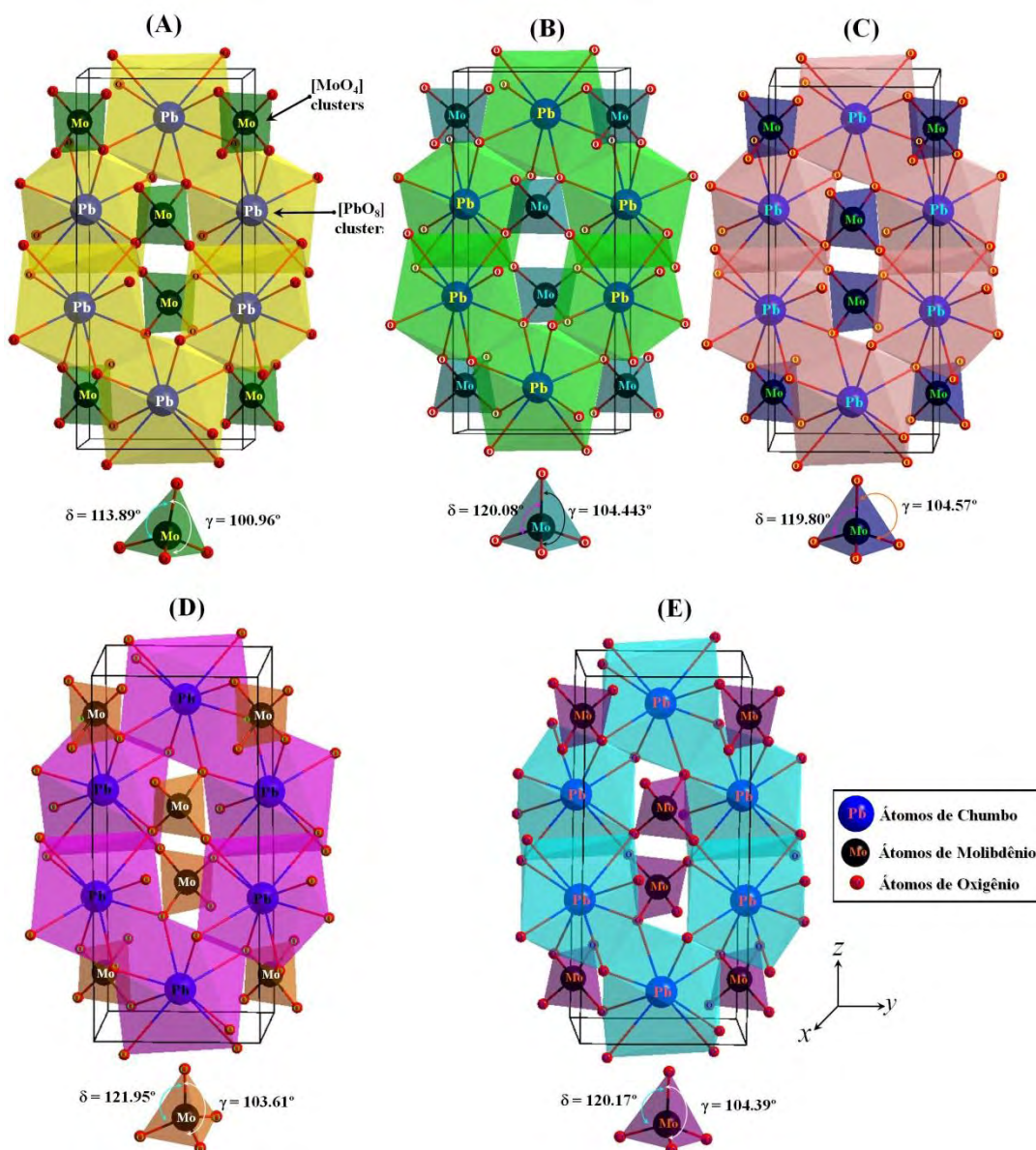


Figura 8: Representação esquemática das células unitárias de PbMoO_4 (1x1x1) ilustrando os clusters de $[\text{PbO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ e os ângulos dos clusters (δ e γ) entre as ligações químicas de O-Mo-O preparado pelos métodos de CP (A) e PH 60°C (B), 80°C (C), 100°C (D) e 120°C (E), por 10 minutos.

Na estrutura scheelita do molibdato de chumbo, os átomos de molibdênio (Mo) são coordenados com quatro átomos de oxigênio formando os clusters $[\text{MoO}_4]$ com uma configuração tetraédrica. O que se pode observar em todos os materiais sintetizados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos é que os clusters de $[\text{MoO}_4]$ estão ligeiramente distorcidos dentro da rede cristalina de

cada amostra de PMO, o que pode ser evidenciado que os clusters de $[\text{MoO}_4]$ exibem características particulares em relação aos diferentes ângulos de ligação entre os átomos O-Mo-O, conforme informado nas representações dos clustes de $[\text{MoO}_4]$ na Figura 8.

Acredita-se que esse comportamento pode estar relacionado aos diferentes métodos de sínteses utilizado (CP e PH em diferentes temperaturas) empregados na preparação dos pós de PMO. Todavia, os átomos de chumbo (Pb) são ligados com oito átomos de oxigênio, resultando em clusters de $[\text{PbO}_8]$ com uma configuração dodecaédrica. Como consequência, as distorções nos clusters de $[\text{MoO}_4]$, os clusters de $[\text{PbO}_8]$ também apresentarão distorções em seus ângulos de ligação, promovendo assim uma rede cristalina distorcida para os materiais de PMO obtidos neste trabalho pelos diferentes métodos.

4.2. Espectroscopia de Micro Raman

A técnica de espectroscopia de Raman tem sido vastamente utilizada para avaliar e identificar informações estruturais a curta distância de diversos tipos de materiais, tais como, composição e evolução de fases cristalinas, efeito da função de dopantes em sistemas e a influências de tratamentos térmicos, dentre outras aplicações em estudos de materiais cerâmicos.

A Figura 9 apresenta o espectro de Micro Raman dentro da faixa de número de onda de 50 a 1000 cm^{-1} dos micros octaedros de molibdato de chumbo processados pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

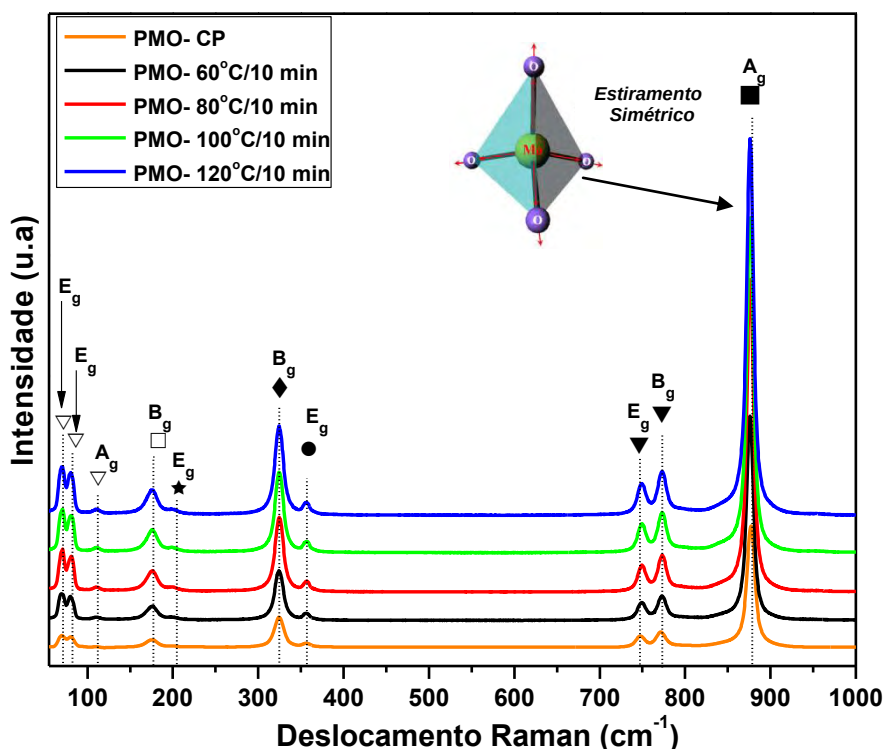


Figura 9: Espectro de Micro Raman dentro da faixa de comprimento de onda de 50 a 1000 cm^{-1} para os materiais de PMO preparados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

De acordo com Basiev *et al.*⁸⁹, os cristais com estrutura cristalina do tipo scheelita apresentam simetria C_{4h}^6 a temperatura ambiente. Uma característica dessa estrutura está relacionada ao grupo iônico molecular $(\text{MoO}_4)^{2-}$, o qual é composto por fortes ligações covalentes Mo–O. Devido à fraca interação entre o grupo iônico e o cátion Pb^{2+} , os modos Raman dos molibdatos podem ser classificados em dois grupos, internos e externos. No primeiro grupo, os modos de vibração interna estão relacionados às oscilações dentro do grupo molecular do molibdato $[\text{MoO}_4]^{2-}$, considerando o centro de massa estacionário. Para o segundo grupo, as vibrações externas ou fônons da rede estão associados ao movimento do cátion Pb^{2+} e as unidades moleculares rígidas.

Neste caso, as vibrações dos grupos $[\text{MoO}_4]^{2-}$ são constituídas por quatro modos internos ($\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E)$, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$), um modo de rotação livre ($\nu_{\text{fr}}(F_1)$) e um modo de translação (F_2). Quando os íons de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ estão presentes em uma estrutura tipo scheelita, seu ponto de simetria é reduzido para S_4 . Portanto, em uma célula primitiva

tipo scheelita, a teoria de grupo destaca a presença de 26 diferentes tipos de vibrações, as quais são descritas na equação 8 ⁸⁹.

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad \text{Eq. (8)}$$

No entanto, todas as vibrações A_g , B_g e E_g são modos ativos no Raman, enquanto que os modos $4A_u$ e $4E_u$ são apenas observados somente em frequências na região do infravermelho.

As três vibrações B_u são modos silenciosos. A equação (8) ainda inclui as vibrações acústicas, uma A_u e E_u . Deste modo espera-se 13 centros ativos no modo Raman para o PbMoO_4 , representados na equação 9 ^{90, 91}:

$$\Gamma_{(\text{Raman})} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad \text{Eq. (9)}$$

A Tabela 3 ilustra a comparação entre os modos Raman dos materiais obtidos neste trabalho e estudos encontrados na literatura.

Para todos os materiais de PMO, sintetizados pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas, foram observados 10 modos ativos no espectro de Micro Raman (Figura 9), sendo que possivelmente, os três modos vibracionais não detectados são provavelmente devido a sua baixa intensidade. Todavia, os dez modos vibracionais confirmados no espectro de Micro Raman apresentaram uma similaridade com os resultados reportados na literatura. Porém, os pequenos deslocamentos observados na posição dos picos dos modos Raman observados na Tabela 3, podem advir de diferentes fatores tais como, método de preparação, tamanho médio do cristal, distorções das ligações O-Mo-O e O-Pb-O, e forças de interação entre íons, ou ainda, grau de ordem estrutural na rede. Assim, os modos ativos bem definidos de Micro Raman encontrados em todos os pós de PMO mostram que as estruturas estão organizadas a curto alcance, independentemente do método de preparação e da temperatura de processamento hidrotérmico.

Esses dados também (Tabela 3) indicam que todos os modos Raman dos clusters dos octaedros de PMO obtidos por intermédio de ambos os métodos em estudos são característicos de uma estrutura tetragonal, o qual está em concordância com os resultados obtidos pela caracterização de difração de raios X.

Tabela 3: Comparação dos resultados dos modos de Micro Raman (em cm^{-1}) dos PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e trabalhos publicados na literatura por outros métodos de sínteses.

MS	T (°C)	t (min)	E_{g,∇^b}	A_{g,∇^b}	$B_{g,\square^b}$	$E_{g,\star^b}$	$B_{g,\diamond^b}$	$E_{g,\bullet^b}$	$E_{g,\blacktriangledown^b}$	$B_{g,\blacktriangledown^b}$	$A_{g,\square^b}$	Ref.
CZ ^c	1200	1440	66	102	167	191	317	349	743	764	838	³⁷
RES ^c	1300	720	-	-	-	-	312	347	742	763	864	³⁸
CZ ^c	1250	144	71	107	171	193	323	354	748	771	871	³⁹
CP ^c	25	-	69	109	175	198	324	356	748	771	876	NT
PH ^c	60	10	69	110	176	197	324	355	749	773	876	NT
PH ^c	80	10	71	111	176	199	324	357	749	773	876	NT
PH ^c	100	10	71	111	176	199	324	357	749	773	876	NT
PH ^c	120	10	70	110	177	198	324	357	750	773	876	NT

MS = Método; **T**= temperatura; **t**= tempo;

b = Modos assinalados: ∇ $[\text{MoO}_4]^{2-}$ e Pb^{2+} ; $\square$ $=v_{\text{ext}}$, vibrações externas; $\star$ $=v_r$, rotação livre; $\diamond$ $=v_2(E)$; $\bullet$ $=v_4(F_2)$; $\blacktriangledown$ $=v_3(F_2)$; $\square$ $=v_3(A_1)$.

c = Método de síntese: **CZ**= Método Czocharalski, **RES**= Reação do estado sólido; **CP**= Coprecipitação; **PH**= Processamento hidrotérmico.

NT = Neste trabalho

4.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho (IV).

A Figura 10 ilustra o espectro de infravermelho para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, entre número de onda de 200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

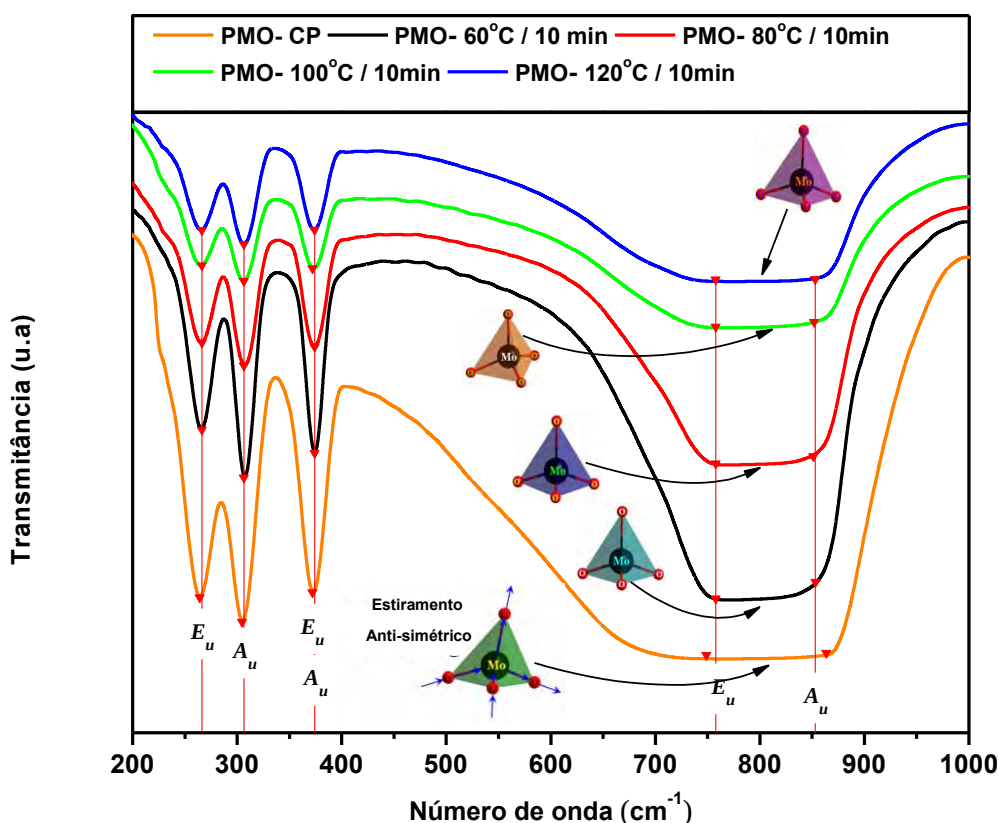


Figura 10: Espectro de infravermelho para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, entre número de onda entre 200 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} .

Como descrito na técnica de caracterização de Micro Raman, os pós de molibdato de chumbo com estrutura tetragonal tipo scheelita, apresentam oito modos vibracionais de estiramento e/ou torção (modos $4A_u$ e $4E_u$) no espectro de infravermelho^{92, 93}.

Na Figura 10 pode ser observado apenas seis desses modos vibracionais $3A_u$ e $3E_u$ localizados em posições específicas do espectro. A intensa banda de absorção com dois modos localizados em $749/756\text{ cm}^{-1}$ e $864/851\text{ cm}^{-1}$ para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas,

respectivamente. Essas duas bandas são atribuídas aos modos internos ν_3 ($1E_u$ e $1A_u$) originárias das vibrações de estiramento anti simétrico dos clusters $[\text{MoO}_4]$ ^{94, 95}. Todavia, na mesma posição, foi possível observar mais dois modos ν_4 ($1A_u$ e $1E_u$), nos quais são atribuídos a torção anti-simétrica das ligações O-Mo-O, dos clusters de $[\text{MoO}_4]$. Esses modos estão localizados em 372/374 cm^{-1} para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas, respectivamente. Finalmente, as outras duas vibrações localizadas em 304/306 cm^{-1} e 264/266 cm^{-1} são referentes aos modos ν_2 ($1A_u$) e ($1E_u$). Esses modos são descritos pelas torções simétricas das ligações O-Mo-O para os clusters de $[\text{MoO}_4]$ obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas, respectivamente.

Pode ser observado na Figura 10, que apenas o pó de PMO obtido pelo método de CP possui bandas de infravermelho em diferentes posições em relação aos outros grupos dos pós de PMO obtidos pelo método de PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, os quais não apresentaram deslocamentos significantes das posições em seus seis diferentes modos de vibrações. Esses deslocamentos das bandas podem ser atribuídos aos materiais de PMO processados pelo método de PH possuírem maiores energias de acoplamento e força de ligações entre O-Mo-O nos clusters de $[\text{MoO}_4]$ e/ou O-Pb-O nos clusters de $[\text{PbO}_8]$.

A Tabela 4 apresenta um comparativo das posições entre os modos ativos de infravermelho para os pós de PMO obtidos neste estudo com trabalhos relatados na literatura. Há uma considerável mudança nas posições das vibrações, Tabela 4, principalmente nos modos ν_3 (E_u e A_u). Levando em consideração essa observação, esse comportamento pode estar diretamente relacionado com as forças de interações entre as ligações O-Mo-O e/ou distorções dos clusters $[\text{MoO}_4]$ dentro da rede cristalina. Possivelmente, quando os cristais de PMO são processados pelo PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, o efeito do aumento da temperatura pode promover a organização dos materiais.

Todavia, também a presença do mecanismo de dissolução e recristalização possivelmente favoreceu a formação de defeitos na rede, nas superfícies dos

cristais e conseqüentemente nas ligações de Mo-O as quais compõem os clusters de $[\text{MoO}_4]$.

Tabela 4: Modos ativos de infravermelho experimentais para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e trabalhos publicados na literatura por outros métodos de sínteses.

MS	T (°C)	t (min)	E_u (cm ⁻¹)	A_u (cm ⁻¹)	E_u (cm ⁻¹)	A_u (cm ⁻¹)	E_u (cm ⁻¹)	A_u (cm ⁻¹)	Ref.
CZ^a	1200	1440	270	308	378	378	765	850	⁹⁵
CZ^a	1100	1440	277	298	367	367	766	868	⁹⁶
SG^a	1000	300	-	-	-	-	775	850	⁹⁷
CP^a	25	-	266	307	374	374	758	853	NT
PH^a	60	10	266	307	372	372	758	853	NT
PH^a	80	10	266	307	374	374	758	851	NT
PH^a	100	10	266	307	374	374	785	853	NT
PH^a	120	10	264	304	373	373	749	864	NT

MS = Método síntese; T= temperatura; t= tempo. a = Método de síntese: CZ= Método Czocharalski, SG= Sol Gel; CP= Coprecipitação; PH= Processamento hidrotérmico. NT = Neste trabalho

Como conclusão, o conjunto de resultados das espectrometrias de Micro Raman e Infravermelho sugeriram que os materiais PMO obtidos pelo método de coprecipitação, tanto como para os obtidos pelo tratamento hidrotérmico, caracterizam uma organização dos clusters a curta distância. Desta forma, as espectroscopias não mostraram grandes variações estruturais dos compostos obtidos em função da temperatura de processamento dos pós de PMO.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foi utilizada com o objetivo de identificar as variações nas morfologias dos materiais sintetizados, como também sugerir um mecanismo de crescimento das partículas de PMO sintetizadas pelo método hidrotérmico em diferentes temperaturas por um tempo de 10 minutos.

A morfologia dos molibdatos, assim como, os tungstatos já foi determinada em diversos estudos na literatura. De acordo com Afanasiev *et. al.*⁹⁸, os cristais de molibdatos gerados pelo método hidrotérmico apresentam a morfologia de octaedros com suas bordas bem definidas.

Por intermédio das imagens de MEV-FEG, realizadas nos pós de PMO, foi possível verificar a formação dos micro-octaedros como descrito na literatura, tanto para o material sintetizado à temperatura ambiente após o processo de coprecipitação, conforme ilustrado na Figura 11, assim como para os materiais processados pelo método hidrotérmico. Todavia, na imagem inserida da Figura 11 (retângulo vermelho), observa-se uma tendência de organização das partículas para o crescimento orientado em uma forma cristalográfica definida.

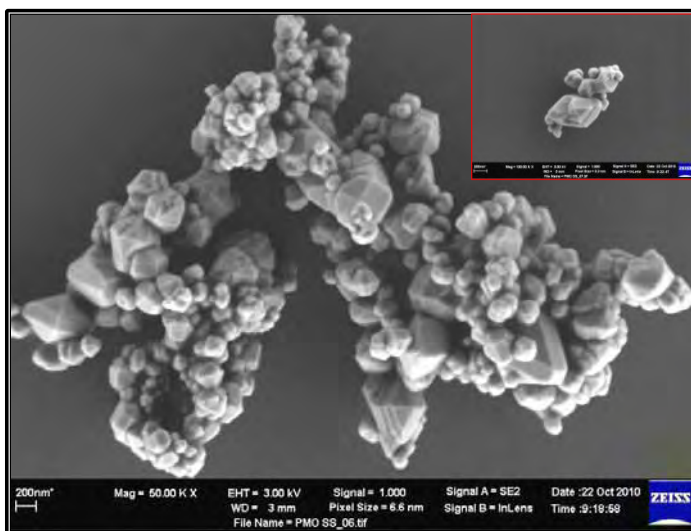


Figura 11: Micrografia dos micro-octaedros de PMO formados em temperatura ambiente pelo método de coprecipitação. Figura inserida (retângulo vermelho), morfologia de crescimento orientado em uma direção cristalográfica.

Esse tipo de obtenção de materiais, na sua grande maioria, está relacionado aos processos de crescimento das partículas durante a precipitação do mesmo, os quais são baseados em etapas de nucleação e crescimento em meios reacionais ⁹⁹. Já as reações de coprecipitação envolvem a ocorrência simultânea desses processos, além de crescimento difusional e processos de aglomeração ^{100, 101}.

Devido às dificuldades experimentais de isolar cada um desses processos de formação e crescimento das partículas para estudos independentes, os mecanismos fundamentais de coprecipitação, todavia não estão totalmente compreendidos.

Entretanto, na literatura, estudos comprovam que modelos matemáticos entre a relação de tamanho crítico de núcleo e energias superficiais podem propor determinados mecanismos de crescimento de materiais ¹⁰², tal como o mecanismo de maturação de Ostwald (*Ostwald Ripening*).

Esse mecanismo consiste em um processo espontâneo que ocorre devido às partículas maiores serem mais favorecidas energeticamente em relação às partículas menores. Embora a formação de muitas partículas de pequeno porte seja cineticamente favorecida, (ou seja, uma rápida formação dos núcleos), as partículas maiores são termodinamicamente mais estáveis devido à redução da energia superficial proporcionando uma maior estabilidade a partícula.

Como ilustrado na Figura 12, pode-se observar o modelo de crescimento pelo mecanismo de *Ostwald Ripening*.

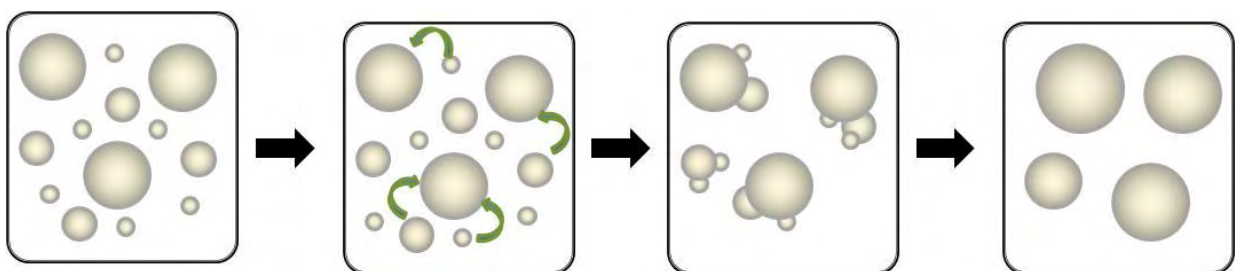


Figura 12: Modelo de crescimento de partículas por *Ostwald Ripening*: As partículas grandes crescem à custa das menores.

Mesmo com a vasta aplicação do modelo de *Ostwald Ripening*, trabalhos recentes,^{81,103-105} demonstram que o mecanismo de crescimento de partículas pode ser descrito por outros tipos de mecanismos, não único exclusivamente pelo modelo apresentado na Figura 12.

O mecanismo de coalescência orientada (*Oriented Attachment*) foi proposto como outro processo significativo para o crescimento de nanoestruturas¹⁰⁶⁻¹¹⁰. O conceito envolvido nesse processo consiste no crescimento das partículas pelo alinhamento cristalográfico e coalescência de partículas vizinhas, pela eliminação da interface comum entre partículas, como demonstrado na Figura 13.

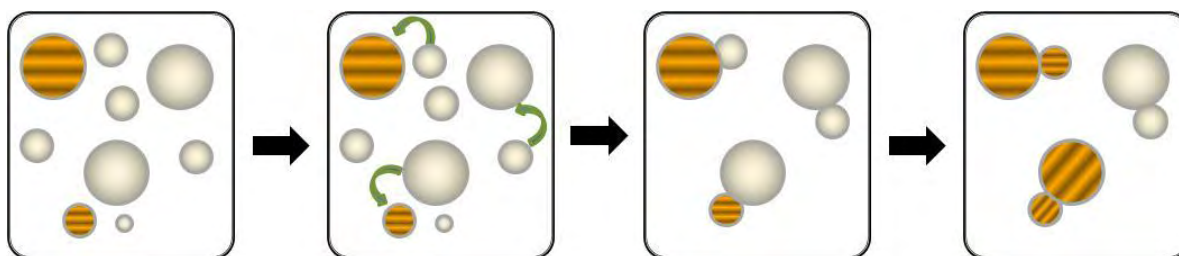


Figura 13: Modelo de crescimento de partículas por *Oriented Attachment*.

A força motriz para esse processo é claramente a redução da energia superficial e de contorno de grão do material em questão. Pela natureza localizada do mecanismo de *Oriented Attachment*, o processo leva frequentemente à formação de nanopartículas ou nanoestruturas com morfologias irregulares, não esperadas nos mecanismos clássicos.

De maneira geral, para o material de PMO sintetizado a temperatura ambiente pelo método de coprecipitação, observou-se um processo de crescimento inicial por meio da organização de micro-octaedros adjacentes em uma orientação cristalográfica longitudinal similar (*Oriented Attachment*) e algumas regiões com princípio do mecanismo de *Ostwald Ripening*, porém acredita-se que para uma maior efetividade do mecanismo, o sistema necessite de energia para que o mecanismo ocorra.

Para a seleção do melhor tempo de síntese do molibdato de chumbo pelo método de coprecipitação seguido pelo tratamento hidrotérmico, foram realizados ensaios de tratamento térmico fixando-se os experimentos na menor

temperatura selecionada para o estudo deste trabalho (60°C) e variou-se o tempo de permanência do material dentro do reator de hidrotérmico em 2, 4, 8 e 10 minutos. Todavia, para uma melhor compreensão do mecanismo de formação dos micro-octaedros de PMO, foi utilizado como material de referência o molibdato de chumbo sintetizado apenas pelo processo de coprecipitação sem posterior tratamento hidrotérmico.

A Figura 14 ilustra uma representação esquemática dos principais mecanismos envolvidos durante o crescimento dos cristais de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH a 60°C por diferentes tempos de tratamento (2, 4, 8 e 10 minutos).

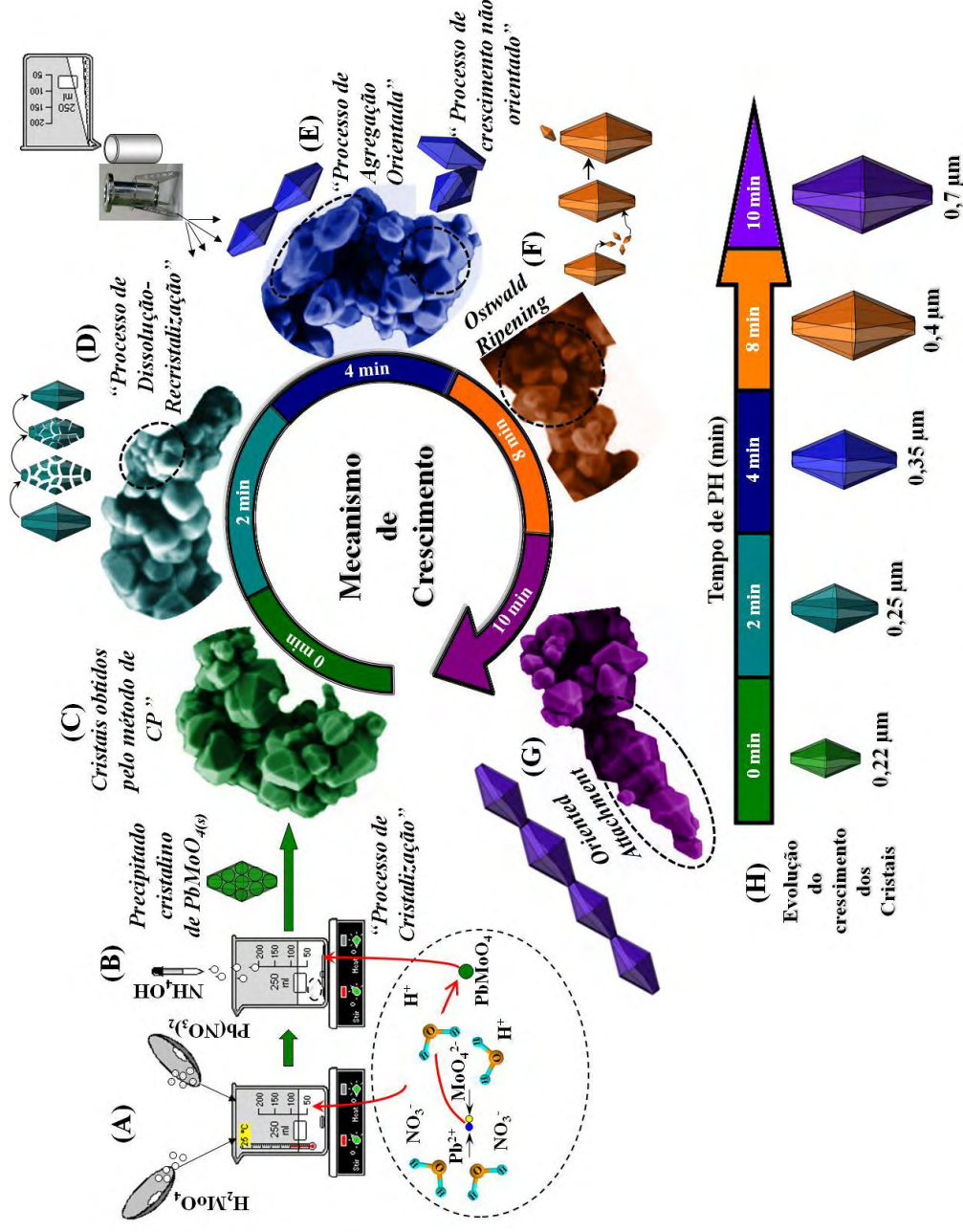


Figura 14: Mecanismo de crescimento dos micro-octaédros de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH a 60°C por diferentes tempos 2, 4, 8, 10 minutos.

O processo inicial de formação dos pequenos octaedros cristalinos de PMO ocorre quando quantidades estequiométricas dos respectivos reagentes utilizados para a síntese (H_2MoO_4 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) foram dissolvidos em água deionizada. Nesta solução, a energia de solvatação das moléculas de H_2O promove a rápida ionização do ácido e dissociação do sal, em que os íons de Pb^{2+} e MoO_4^{2-} são instantaneamente solvatados pelas moléculas de H_2O . As cargas parciais negativas (δ^-) das moléculas de água são eletronicamente atraídas pelos íons Pb^{2+} , enquanto que as cargas parciais positivas (δ^+) das moléculas da água são atraídas pelos íons MoO_4^{2-} ¹¹¹. No entanto, devido à diferença de densidade eletrônica entre os íons Pb^{2+} e MoO_4^{2-} , ocorre uma maior atração eletrostática entre ambos, resultando no processo de precipitação/cristalização (Figura 14 (A)). Na sequência, a taxa de precipitação é elevada após a adição de 5 ml de NH_4OH (Figura 14 (B)) à solução favorecendo um crescimento com agregação aleatória entre os cristais (Figura 14 (C)), devido ao rápido processo de auto-montagem durante a precipitação do material¹¹².

Quando esse mesmo material resultante da precipitação é processado por intermédio do PH por 60°C por 2 minutos (Figura 14 (D)) é possível notar o crescimento do tamanho dos cristais de PMO e o processo de dissolução e recristalização de alguns cristais uns sobre os outros. Essa observação semelhante sobre esse processo foi descrito na literatura por Cameirão *et. al.*¹¹³ para aglomerados de cristais de molibdato de estrôncio (SrMoO_4). No entanto, sem a presença da base (NH_4OH) no sistema, o tempo necessário para verificar o processo de dissolução foi maior.

Para o material processado a 60°C por 4 minutos (Figura 14 (E)) observa-se um número maior de cristais com auto-organização espontânea de partículas adjacentes ao longo de uma orientação cristalográfica comum, neste caso a direção [001]. Portanto, o mecanismo de crescimento desses cristais é controlado por intermédio do crescimento orientado (*Oriented Attachment*), porém, ainda se pode detectar um crescimento não orientado dos micro-octaedros.

Para o material processado a 60°C por 8 minutos tem como principal mecanismo de crescimento o processo de *Ostwald Ripening*. Assim, o processo termodinâmico espontâneo de crescimento ocorre devido às partículas maiores

serem energeticamente mais favorecidas do que as partículas menores ¹¹⁴. Neste caso, o mecanismo de *Ostwald Ripening* das partículas resultam em crescimento anisotrópico e na formação de micro-octaedros irregulares de PMO (Figura 14 (F)).

Por fim, o material processado termicamente a 60 °C por 10 minutos (Figura 14 (G)), apresenta micro cristais com suas faces bem mais definidas e com uma menor presença de defeitos superficiais. Além disso, foi observado um aumento no processo de crescimento dessas morfologias por intermédio de uma auto-organização dos micro-octaedros adjacentes em uma orientação cristalográfica similar (*Oriented Attachment*), com uma morfologia semelhante à observada no tempo de 4 minutos, porém com uma maior definição das faces dos micro-octaedros.

Todavia, além dos mecanismos de crescimento dos cristais discutidos acima, o tempo de PH a temperatura de 60°C foi uma variável que apresentou uma influência importante no tamanho dos micro-octaedros. Como se pode observar na Figura 14 (H), houve o crescimento do tamanho dos micro-octaedros em função do tempo de permanência no reator hidrotérmico, em que os cristais passaram de 0,22 µm para o material obtido pelo método de CP para 0,7 µm para o material obtido pelo método de PH a 60°C por 10 minutos.

A Figura 15 ilustra um modelo do processo de crescimento dos cristais de PMO obtido pelo método de PH a 60°C por 10 minutos modelado pelo programa Krystal Shaper-2010 Versão 1.1.6. Esses planos permitem uma melhor compreensão sobre o processo de crescimento dos cristais ao longo da direção [001].

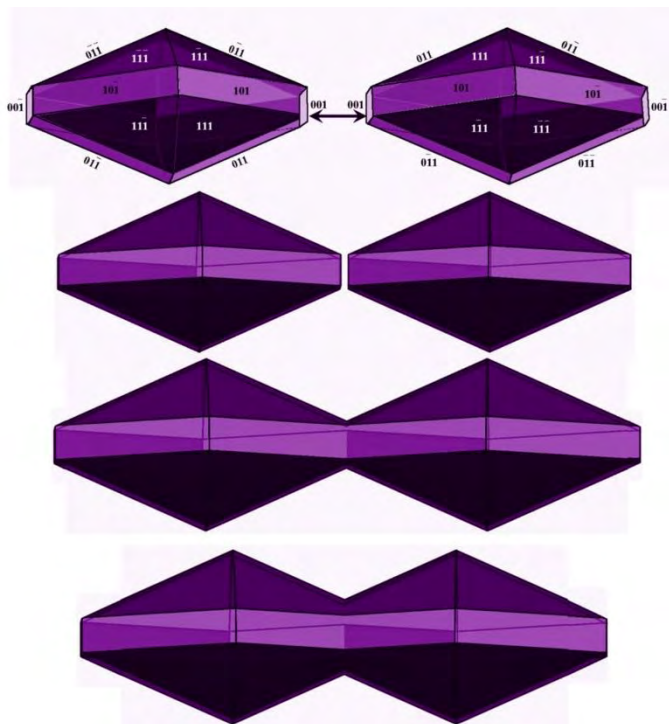


Figura 15: Modelo de crescimento dos cristais de PMO na mesma orientação cristalográfica [001].

Esse conjunto de eventos em função do tempo de tratamento hidrotérmico a 60°C, indicam a ocorrência de um contínuo mecanismo de nucleação – dissolução – recristalização¹¹⁵ entre os tempos de 2 a 10 minutos. Esse mecanismo é considerado altamente sensível à taxa relativa de dissolução das partículas desorganizadas e a nucleação da fase cristalina (organizada)^{116, 117}. Consequentemente, esse mecanismo favorece a formação de agregados não orientados em 2 e 8 minutos de tratamento e um processo de montagem orientada em 4 e 10 minutos de tratamento como sugerido pelo modelo da Figura 15.

Tomando por base os resultados obtidos por intermédio da técnica de MEV-FEG para os materiais sintetizados a 60°C nos tempos de 2, 4, 8 e 10 minutos e o mecanismo de nucleação – dissolução – recristalização, o tempo de processamento hidrotérmico em 10 minutos foi selecionado para este estudo por apresentar partículas de PMO com morfologia melhores definidas e com uma menor quantidade de defeitos.

Também para salientar a escolha do tempo de processamento hidrotérmico de 10 minutos, estudos de espectroscopia de absorção de UV visível e de fotoluminescência indicaram que houve uma tendência na diminuição do *band gap* em função do tempo de processamento hidrotérmico. Esses resultados serão discutidos mais profundamente no tópico de fotoluminescência deste trabalho.

Com a fixação do tempo de permanência de 10 minutos dos materiais dentro do reator hidrotérmico, foram então realizados os tratamentos hidrotérmico em diferentes temperaturas. As Figuras 16 à 19 ilustram as imagens de MEV-FEG dos materiais de PMO sintetizados em diferentes temperaturas por 10 minutos.

A imagem do material processado a 60 °C por 10 minutos, apresenta uma grande quantidade de micro cristais com morfologia octaédrica e diversas sementes de nucleação com formas irregulares (Figura 16 A). Além disso, foi observado um início do processo de crescimento dessas morfologias por intermédio de uma auto-organização dos micro cristais adjacentes em uma orientação cristalográfica similar (*Oriented Attachment*), seguida por um subsequente mecanismo de *Ostwald Ripening* (Figura 16 B). Essas morfologias formadas pelo processo *Oriented Attachment* têm sido comumente observado para materiais com a estrutura cristalina tipo scheelita, composta por íons de Pb^{2+} ²⁸ e outros íons (Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) ^{49, 50}. Esse comportamento pode originar-se devido ao caráter da ligação covalente de Pb-O, considerando que para as ligações X-O (X=Ca,Ba,Sr), o caráter iônico torna-se mais aparente, consequentemente essas ligações apresentam caráter direcional e radial, respectivamente. Como decorrência do processo dessas ligações químicas, a morfologia dos materiais com estrutura do tipo scheelita composta por íons de Pb^{2+} , tende a estar alinhada por uma face, envolvendo a fusão cristalográfica entre algumas faces com elevada energia superficial, produzindo uma morfologia estendida ⁵².

O pó de PMO processado a 80 °C por 10 minutos, contribuiu para a aglomeração entre as micropartículas, promovendo o mecanismo de *Ostwald Ripening* dos micro-octaedros individuais (Figura 17 C) e auto-organização dos micro-octaedros (Figura 17 D). Esse comportamento pode ser analisado pelo

aumento do número de grandes micro-octaedros, enquanto a quantidade de pequenos decresce. O pó de PMO processado a 100 °C por 10 minutos resultou em uma morfologia diferenciada dos demais materiais sintetizados. Pode-se observar a formação de micro-octaedros com formas irregulares ao longo de diferentes planos cristalinos (Figuras 18 E, F). Portanto, esse resultado ilustra que, nessa temperatura, a energia térmica promovida para o sistema é capaz de promover um intenso e contínuo mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização ¹¹⁵, durante o tratamento hidrotérmico. Isso significa que a temperatura de tratamento de 100°C é suficiente para beneficiar a formação de uma elevada concentração de aglomerados de micropartículas em uma rede tridimensional de diversas formas.

Acredita-se que esse tipo de morfologia pode estar atrelado pelo equilíbrio da pressão da água deionizada, dentro do reator hidrotérmico conjuntamente com o contínuo mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização tenha permitido assim, o crescimento desorientado das partículas de PMO.

Para as partículas de PMO sintetizadas a 120 °C por 10 minutos, o crescimento anisotrópico dos micro-octaedros de PMO é predominantemente controlado pelo mecanismo *Ostwald Ripening* antes do que o mecanismo *Oriented Attachment*. (Figuras 19 G, H). Esse comportamento pode estar associado aos íons hidroxila no meio aquoso ¹¹⁸. Como se pode observar nas Figuras 18 G, H, o mecanismo *Ostwald Ripening* contribui para o crescimento de várias micropartículas, tendo como resultado um mecanismo *Oriented Attachment* imperfeito entre os micro-octaedros como também na formação de defeitos superficiais em suas faces.

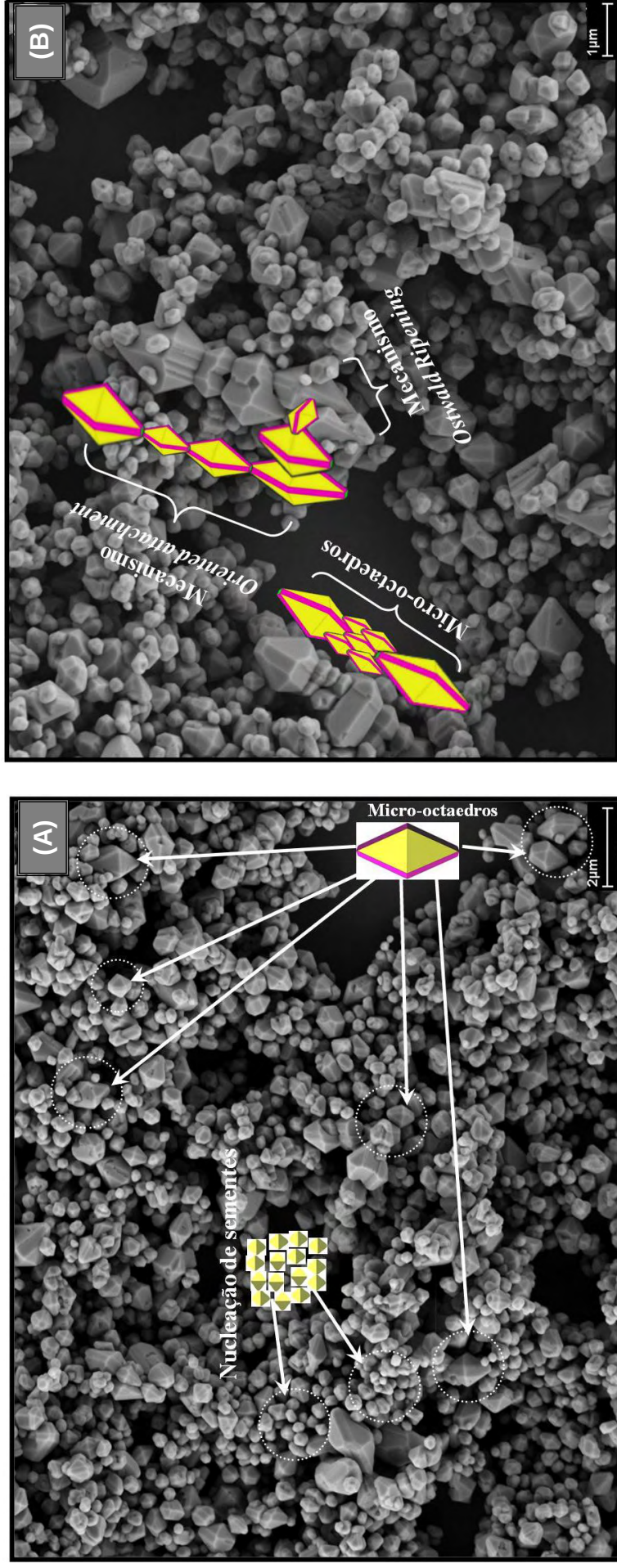


Figura 16: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 60°C por 10 minutos. (A,B)

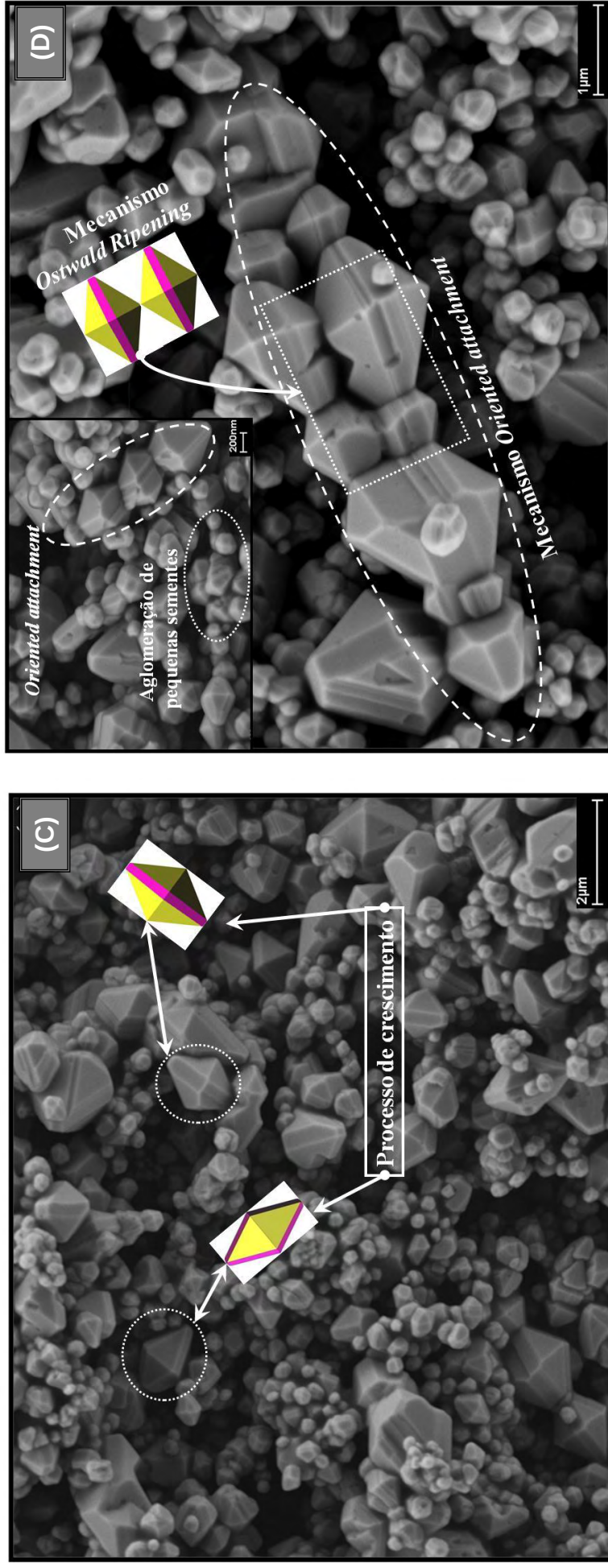


Figura 17: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 80°C por 10 minutos (C,D).

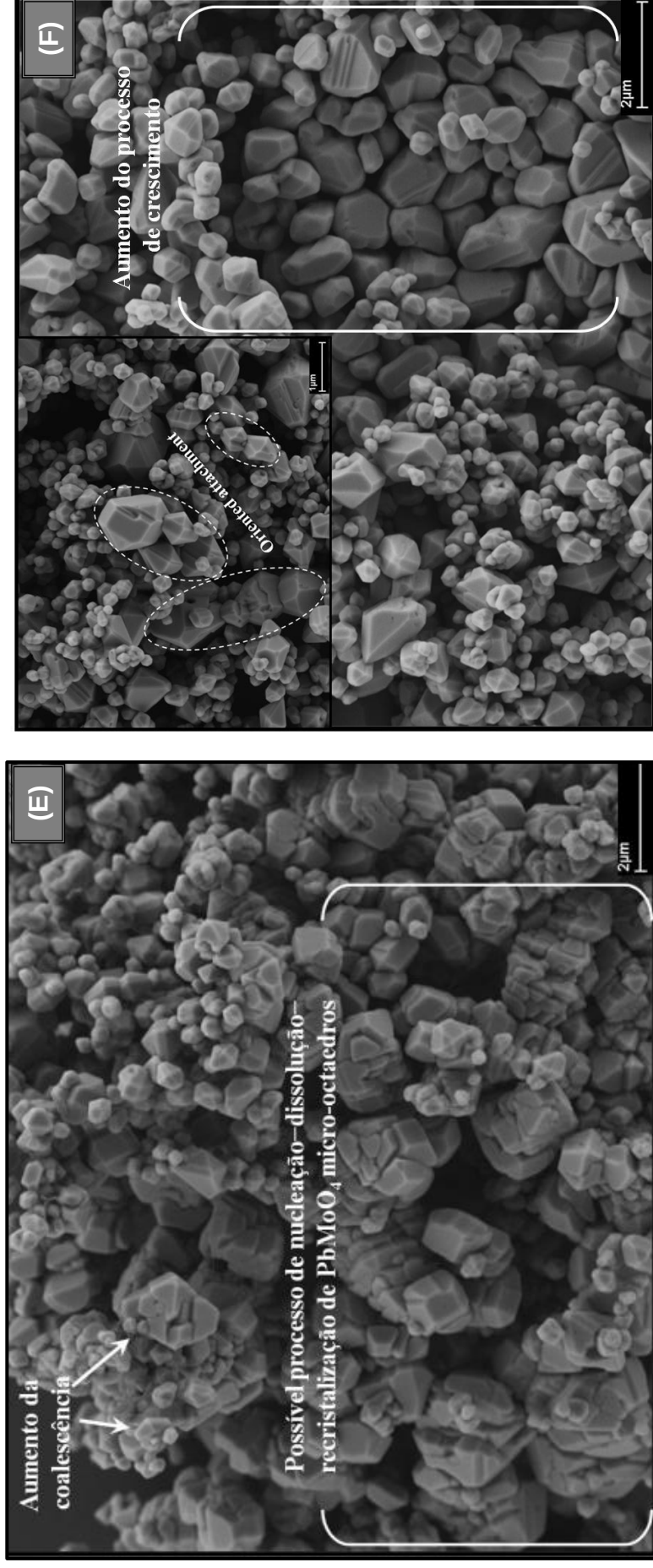


Figura 18: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 100°C por 10 minutos (E,F).

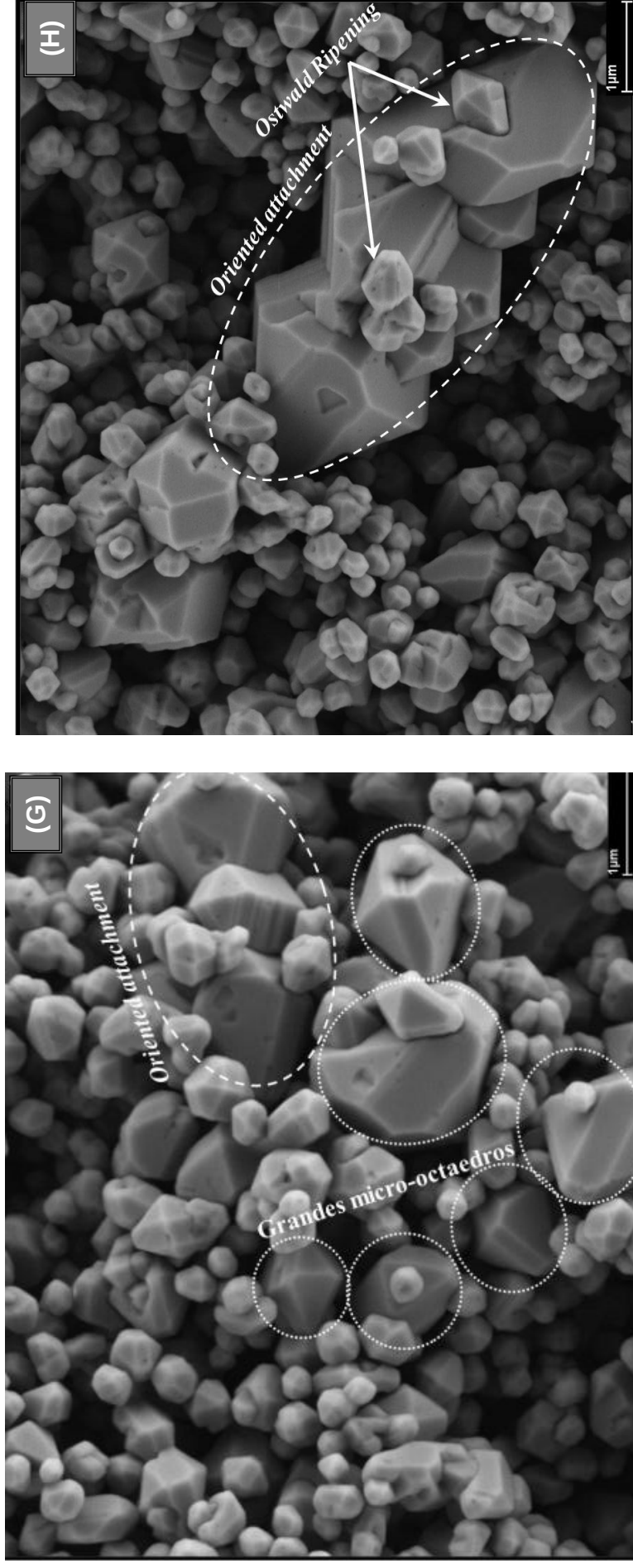


Figura 19: Imagens de MEV-FEG de PMO sintetizados pelo método de PH a 120°C por 10 minutos (G,H) .

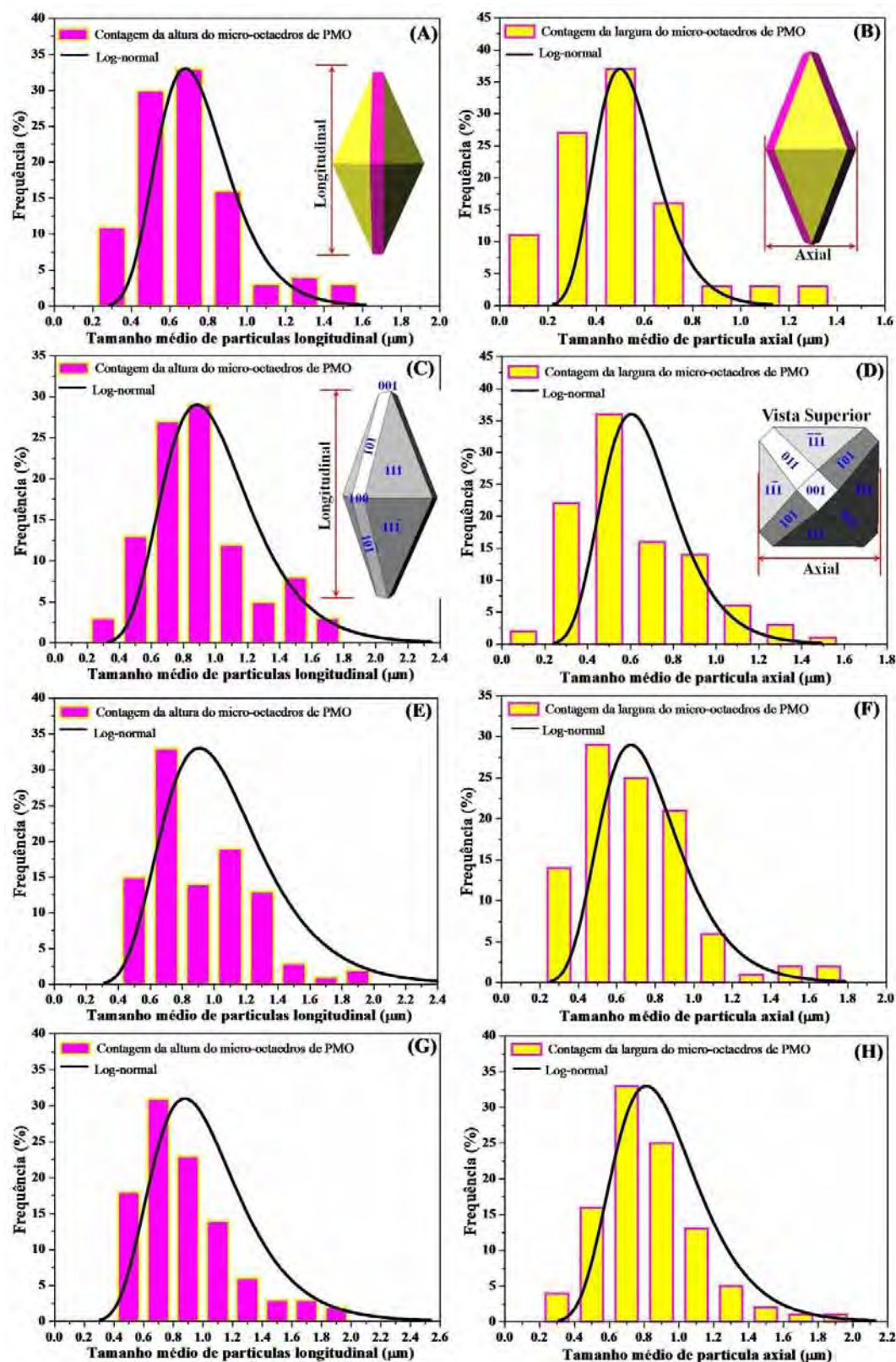


Figura 20: Tamanho médio de partículas segundo o eixo axial e longitudinal dos micro-octaédros de PMO obtidos pelo processamento hidrotérmico por 10 minutos: (A),(B) 60°C; (C),(D) 80°C; (E),(F) 100°C e (G),(H) 120°C.

A Figura 20 ilustra a distribuição de tamanhos médios de partículas (axial e longitudinal) dos sistemas de PMO sintetizados em diferentes temperaturas por 10 minutos. As imagens de MEV-FEG foram utilizadas para estimar a distribuição do tamanho de partículas dos micro-octaedros por intermédio da avaliação de aproximadamente 100 partículas para garantir uma boa estatística. Em todos os casos, o tratamento estatístico da contagem das partículas foi descrito pela distribuição normal logarítmica conforme a equação 10.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} e^{-\left[\ln \frac{x}{x_c}\right]^2 / 2w^2} \quad \text{Eq. (10)}$$

Em que y_0 é o primeiro valor no eixo y , A é a amplitude, w é a largura, π é uma constante, e x_c é o valor central da curva de distribuição no eixo x .

A Figura 20 (A) mostra a distribuição média das dimensões dos micro-octaedros de PMO obtidos pelo PH a 60°C por 10 minutos. Observa-se que 79% dos micro-octaedros apresentam uma distribuição de partícula média de altura de 0,5 à 0,9 μm . Entretanto, na Figura 20 (B), verificou-se que 80% dos micro-octaedros apresentam uma distribuição de partícula média de largura de 0,3 à 0,7 μm . As pequenas diferenças ou imperfeições bipiramidais entre a altura e a largura dessas morfologias podem estar relacionadas a taxa de crescimento mais rápido ao longo da direção [001], devido à alta energia de superfície, obtendo-se como consequência a fusão cristalográfica e a transferência de energia para as faces de direção [100], as quais apresentam uma baixa energia superficial. Assim, o crescimento do cristal de PMO tem como orientação preferencial a direção [001] do que a direção [100]^{119, 120}.

O PH realizado para os PMO a 80°C por 10 minutos promoveu a agregação das micropartículas em diferentes orientações cristalográficas favorecendo a coalescência dos micro-octaedros de PMO¹²¹

Consequentemente, este mecanismo de crescimento dos cristais resultou na formação de 68% dos micro-octaedros com uma distribuição de partícula média de altura na faixa de 0,7 à 1,1 μm e 88% de micro-octaedros com uma distribuição de partícula média de largura na faixa de 0,3 à 0,9 μm . (Figura 20 C, D).

A inserção nas Figuras 20 (C,D), ilustram os diferentes planos cristalográficos dos micro-octaedros de PMO, simulados no programa JCrystal Soft 2006 ¹²².

Com o aumento da temperatura de processamento hidrotérmico a 100°C favoreceu um rápido e descontrolado processo de agregação de várias micropartículas, consequentemente promovendo a formação e crescimento anisotrópico de micro-octaedros com formas irregulares. Esse comportamento resultou em 84% dos micro-octaedros com uma distribuição de partícula média de altura na faixa de 0,7 à 1,3 μm e 77% de micro-octaedros com uma distribuição de partícula média de largura no intervalo de 0,5 à 0,9 μm (Figura 20 F,G). Concluindo, o material processado a 120°C por 10 minutos, pode-se observar a presença de grandes micro-octaedros com uma distribuição de partícula média de altura na faixa de 0,7 à 1,3 μm (85%) e uma distribuição de partícula média de largura na faixa de 0,5 à 1,1 μm (87%) (Figura 20 G, H)). Esse crescimento dos micro-octaedros indicam que o mecanismo preferencial de crescimento do material de PMO sintetizado a temperatura de 120°C é o de *Ostwald Ripening* devido a agregação das partículas durante o crescimento dos cristais de PMO.

4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A Figura 21(A e B) ilustram micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos micro-octaedros de PMO processado pelo método de hidrotérmico a 60°C por 10 minutos

A Figura (A) indica possivelmente a formação dos micro-octaedros com regiões claras e escuras. As regiões claras correspondem aos micros octaedros individuais, com baixa densidade atômica, entretanto nas regiões escuras tem-se o indicativo de regiões com aglomeração dos cristais. Como discutido anteriormente, pelas micrografias de MEV-FEG, nesta temperatura pode-se detectar o mecanismo de crescimento de *Ostwald Ripening*. No mecanismo de crescimento dos cristais de PMO em diferentes tempos a 60°C (Figura 14), na Figura 21 A (quadrado vermelho), ilustra o local e como as partículas pequenas, influenciam neste mecanismo o qual é regido pela união de pequenos micro-octaedros para a formação de cristais maiores.

Todavia, nesta mesma temperatura de síntese (60°C), pode-se observar por intermédio das micrografias de MEV-FEG também o mecanismo de crescimento *Oriented Attachment*. Na Figura 21 B, ilustra a junção dois micro-octaedros (quadrado vermelho), em que o crescimento em uma direção cristalográfica preferencial é favorecido, como suposto pelo modelo de crescimento cristalográfico (Figura 15).

Entretanto, para confirmar o modelo de crescimento sugerido na Figura 15 para os materiais de PMO sintetizados pelo método PH, fez-se necessário determinar se o crescimento entre os cristais ocorre em um mesmo plano, ou seja, se apresentam agregação orientada em um mesmo plano cristalográfico.

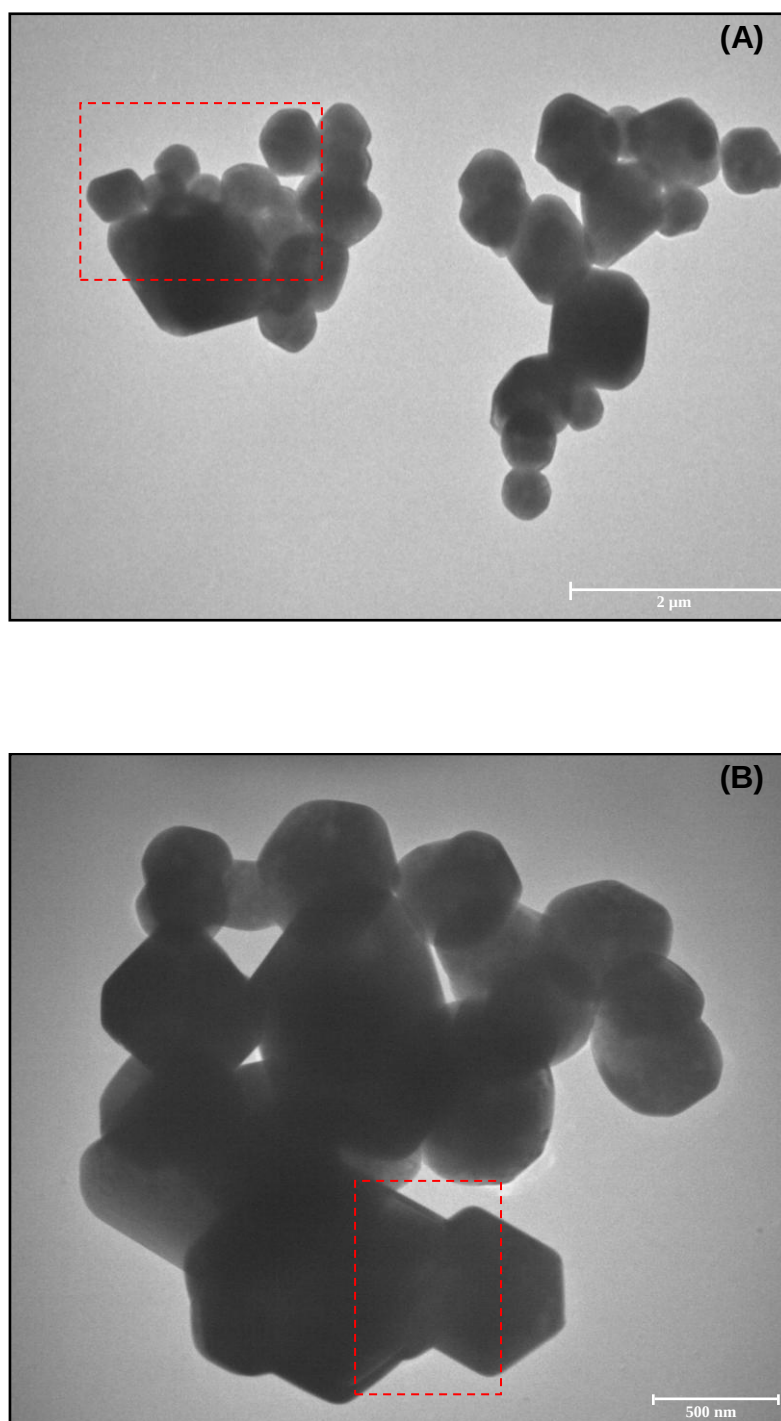


Figura 21: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos micro-octaedros de PMO processado pelo método de hidrotérmico a 60°C por 10 minutos. Mecanismo de crescimento *Ostwald Ripening* (A) e *Oriented Attachment* (B).

Na Figura 22 (A–B), ilustra a imagem de MET do pó de PMO obtido pelo método PH a 120°C por 10 minutos foi realizado um aumento na borda do micro octaedro de PMO, o qual apresentava o mecanismo de crescimento OA (quadrado vermelho), Figura 22 (A).

Sobre esta região selecionada, foi realizada uma micrografia de alta magnificação dos micros octaedros de PMO orientados como também seus padrões de difusão de elétrons, como se pode observar na Figura 22 (B). A taxa de crescimento de um cristal usualmente está relacionada com a energia de cada superfície do cristal. Deste modo, os padrões de difusão de elétrons indicam que o crescimento do cristal ocorre preferencialmente ao longo da direção [001], confirmando a direção de crescimento para os materiais de PMO. Este resultado esta de acordo com pesquisas reportadas anteriormente por Ryu *et al.*¹¹⁹. De acordo com estes autores a taxa de crescimento dos micros cristal de BaMoO₄ é muito mais rápida ao longo da direção [001] do que na direção [100].

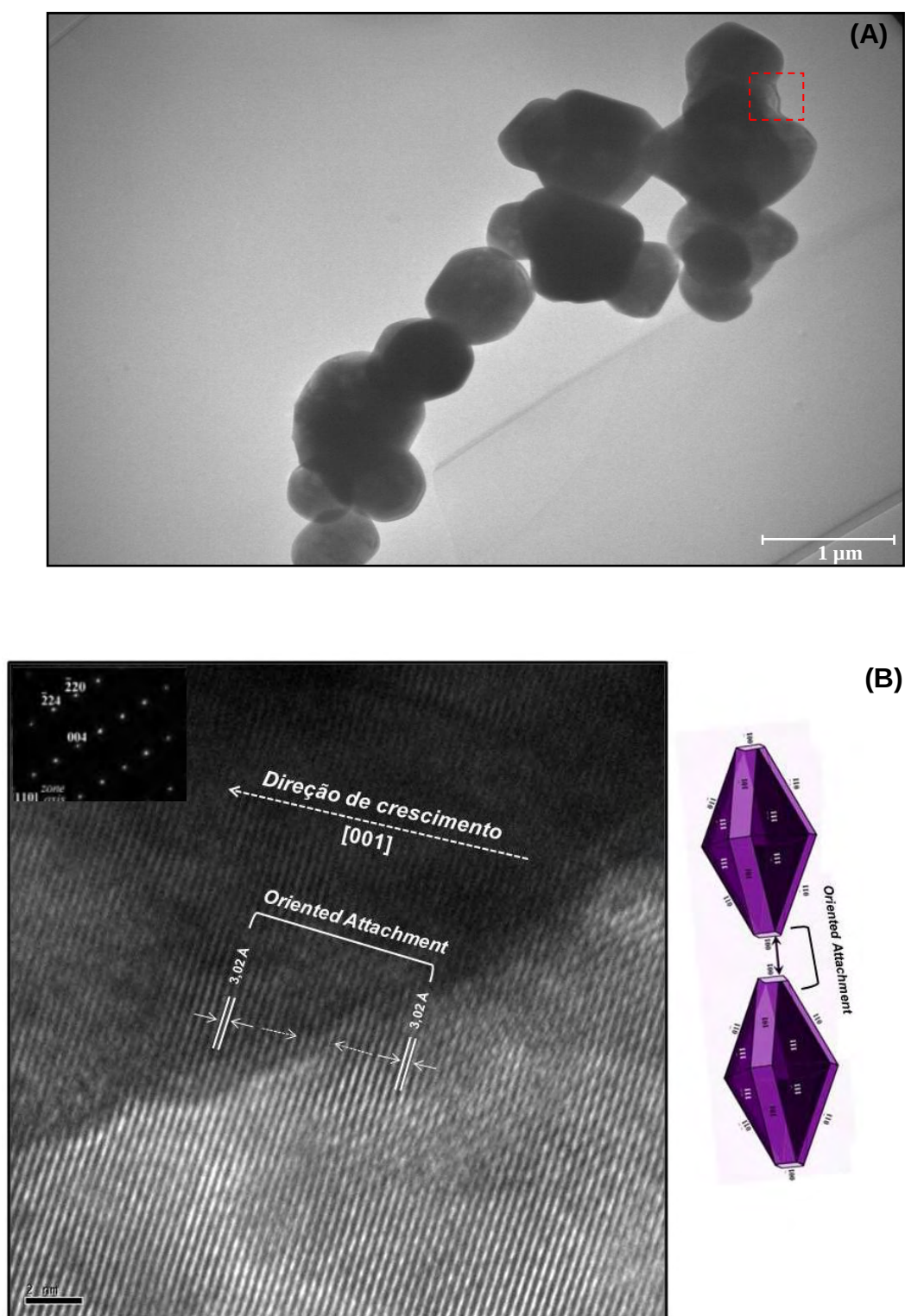


Figura 22: Imagem de MET do pó de PMO obtido pelo método PH a 120°C por 10 minutos. Micro-octaedros orientados em uma única direção (A) e imagem de alta magnificação dos micro-octaedros de PMO orientados (B).

4.6. Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Nas Figuras 23 (A-D), ilustram-se os espectros de absorbância de UV-Visível dos micro-octaedros de PMO sintetizados pelo método de coprecipitação e pelo processamento hidrotérmico em diferentes temperaturas por 10 minutos, respectivamente.

A energia de *band gap* óptico foi calculada pelo método proposto por Wood e Tauc⁸⁷. De acordo com esses autores, o *band gap* óptico está associado com a absorbância e energia do fóton segundo a equação 11.

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad \text{Eq. (11)}$$

Em que, α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência, E_{gap} é o “*band gap*” óptico e n é uma constante associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas $n = 1/2, 2, 3/2$ ou 3 para transições direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida, respectivamente.

De acordo com Lacomba-Perales *et al*¹²³, os molibdatos e tungstatos com estrutura tetragonal tipo scheelita apresenta uma transição eletrônica direta permitida. Desta maneira, nesta pesquisa o valor de $n = 1/2$ foi adotado com padrão na equação 11.

Os valores de E_{gap} dos materiais de PMO foram estimados pela extrapolação linear da curva obtida experimentalmente. Os resultados obtidos podem ser observados nas Figuras 23 (A –D). Todavia, os valores de E_{gap} obtidos estão listados na Tabela 4 conjuntamente com valores de E_{gap} descritos na literatura para o material PMO, obtidos por diferentes rotas de síntese.

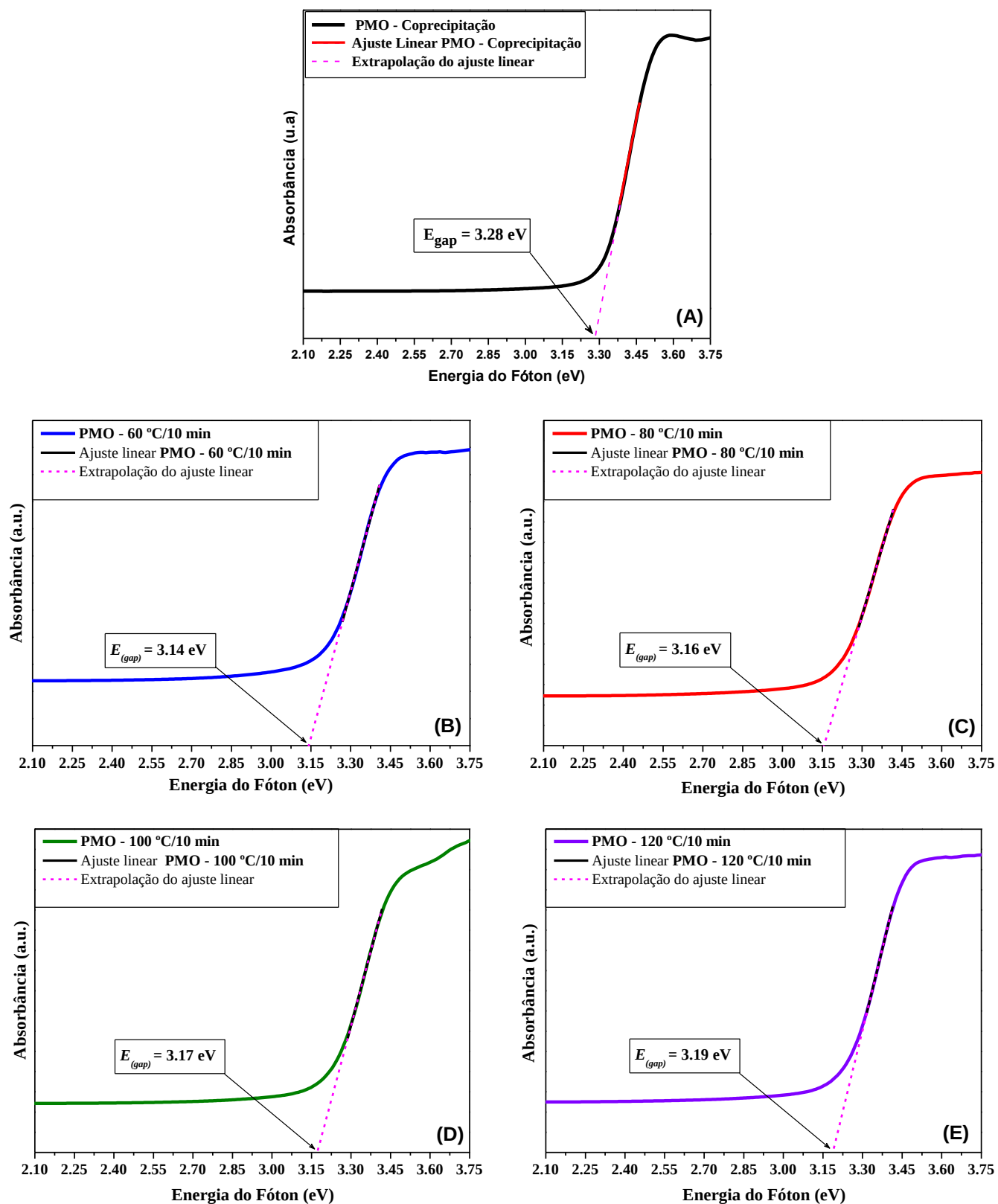


Figura 23: Espectros de absorvância de UV-Vís dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP (A) e PH em diferentes temperaturas à (B) 60°C; (C) 80°C; (D) 100°C e (E) 120°C por 10 minutos.

Tabela 5: Comparação entre resultados de valores de E_{gap} de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos e por trabalhos publicados na literatura.

Método	Temperatura (°C)	Tempo (min)	E_{gap} (eV)	Referência
MQ ^a	900	1800	2,94	³⁷
LAPWT ^a	-	-	3,62	¹²⁴
CZ ^a	1000	1440	3,58	¹²³
CP ^a	25	-	3,28	NT
PH ^a	60	10	3,14	NT
PH ^a	80	10	3,16	NT
PH ^a	100	10	3,17	NT
PH ^a	120	10	3,19	NT

a= Método de síntese: **MQ**=Método Químico; **CZ**=Método Czochralski; **LAPWT**= Linearized-augmented-plane-wave technique, **CP**= Coprecipitação; **PH**= Processamento hidrotérmico. **NT** = Neste trabalho

Como observado na Tabela 5, os resultados obtidos de *band gap* dos materiais de molibdato de chumbo sintetizados pelo método de coprecipitação (CP) e processamento hidrotérmico (PH) em diferentes temperaturas estão de acordo com trabalhos publicados na literatura. Pequenas diferenças de valores de E_{gap} podem estar relacionadas a outros aspectos experimentais, incluindo métodos de preparação do material, morfologia e condições experimentais (temperatura, pressão e tempo de processamento).

Todavia, nota-se uma diferença de aproximadamente de 4% entre os valores de E_{gap} do material obtido pelo método de coprecipitação em comparação aos obtidos pelo processamento hidrotérmico em diferentes temperaturas. Essa diminuição da E_{gap} pode ser conferida a níveis eletrônicos localizados dentro do *band gap* que passam a existir em consequência de defeitos estruturais, tais como distorções nas ligações, ângulos e diedros, defeitos intrínsecos superficiais ou interfaces, dentre outros ^{125, 126}. A princípio, acredita-se que essa diferença significativa decorre de defeitos intrínsecos de superfície e interfaces, pois os padrões de DRX bem assim como o espectro de

Micro Raman indicam uma ordem a longa e curta distância do *bulk*, respectivamente.

4.7. Fotoluminescência (FL)

A Figura 24 (A e B) ilustram os espectros de PL dos materiais de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH processados à 60°C em diferentes tempos (2,4,8 e 10 minutos) no sistema hidrotérmico e E_{gap} obtidos pelo método descrito acima, respectivamente. A emissão de PL para cristais PMO foi obtida utilizando-se um laser com comprimento de onda igual a 350 nm ($\cong 3,543$ eV).a temperatura ambiente.

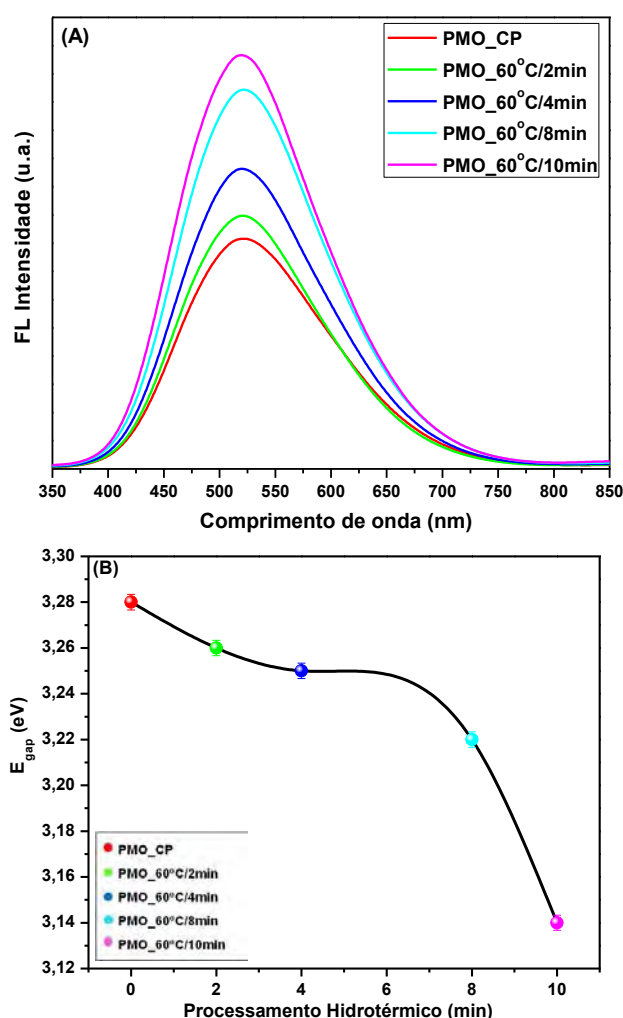


Figura 24: (A) Fotoluminescência dos materiais de PMO sintetizados pelos métodos de CP e PH a 60°C por 2, 4 8 e 10 minutos, (B) valores das E_{gap} obtidos por intermédio da técnica de espectroscopia de absorção de UV-Vís.

Na Figura 24 (A) foi observado que o material de PMO obtido pelo método de CP apresenta uma menor emissão de fotoluminescência em comparação aos outros materiais obtidos pelo método PH em diferentes tempos. Esse comportamento pode estar relacionado ao elevado número de defeitos (clusters distorcidos/desordenados $[\text{MoO}_4]_d$ maior que cluster ordenados $[\text{MoO}_4]_o$ e/ou (clusters distorcidos/desordenados $[\text{PbO}_8]_d$ maior que cluster ordenados $[\text{PbO}_8]_o$) nos cristais formados pelo método de CP, como pode ser observado na imagem de MEV-FEG Figura 11. Quando os micro-octaedros de PMO são processados a 60°C por 2 à 10 minutos, é possível notar um aumento na intensidade da emissão da FL. Neste caso, a propriedade de FL é aprimorada devido ao aumento significativo dos cristais (conforme demonstrado na Figura 14) e possivelmente a redução dos defeitos (clusters distorcidos/desordenados $[\text{MoO}_4]_d$ e $[\text{PbO}_8]_d$) presentes a média distância no material.

Uma vez que não se observou uma mudança significativa na máxima emissão de FL, pode-se atribuir essa característica a pequenas variações nos valores de E_{gap} , como ilustrado na Figura 24 (B) e ao surgimento de novos níveis eletrônicos intermediários que foram criados durante o processamento hidrotérmico, tendo como consequência a maior emissão de fotoluminescência do molibdato de chumbo sintetizado no tempo de 10 minutos comparado com os materiais estudados em tempos menores.

A Figura 25 ilustra os espectros de FL medidos a temperatura ambiente para os pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos, excitados com um comprimento de onda de 350nm ($\cong 3,543$ eV).

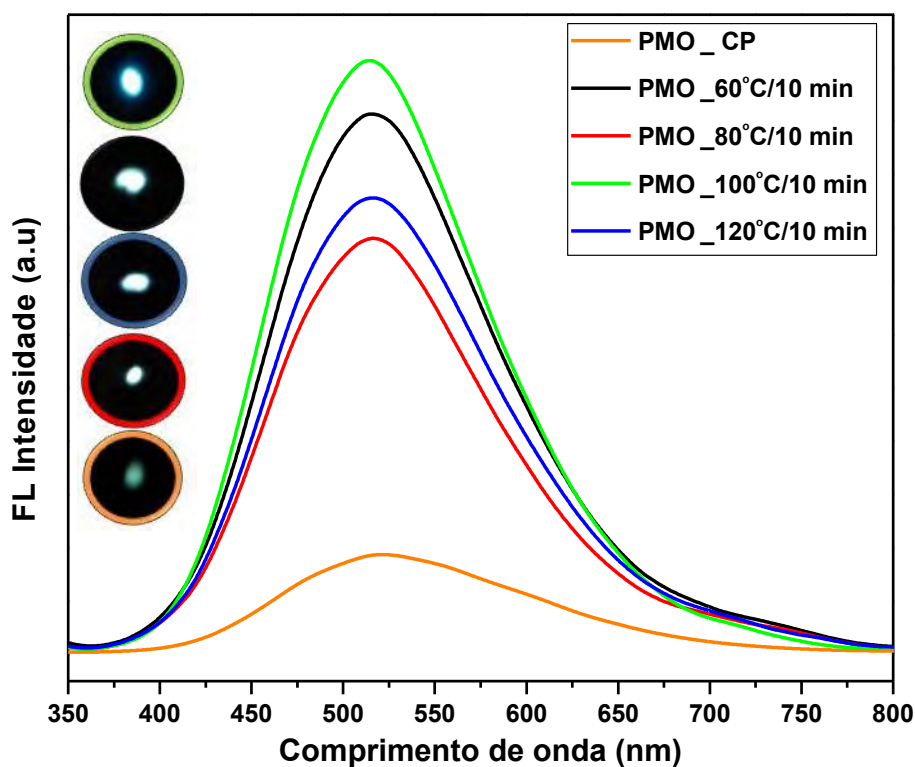


Figura 25: Espectro de FL para os pós de PMO obtidos pelo método CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos. Figura inserida corresponde à emissão dos materiais de PMO durante a medida de FL.

Como pode ser observado na Figura 25, o aspecto geral das curvas de FL é uma banda larga que se estende por uma grande região do espectro visível, tendo como máxima emissão de 522 nm para o material obtido pelo método de CP e na faixa de 515 à 516 nm para os processados pelo método PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

Os processos de emissão dos molibdatos, todavia não são completamente descritos, portanto diversas teorias vêm sendo demonstradas na literatura para explicar a origem dessa propriedade física dos molibdatos.

Wu *et.al.*¹²⁰ possuem como argumento que as transições eletrônicas $^1T_2 \rightarrow ^1A_1$ dentro dos grupos tetraédricos $[MoO_4]$ são os responsáveis pela emissão de fotoluminescência na faixa do azul.

Já a explicação sugerida por Loo¹²⁷⁻¹²⁹, consiste que a emissão de fotoluminescência na faixa do comprimento de onda no azul é devido às transições isoladas dos grupos MoO_4^{2-} e a emissão na faixa do verde está

relacionada à superposição de duas bandas, na qual é originada pela transferência de um elétron ocupando um orbital com caráter essencialmente do Pb^{2+} , para um orbital vazio adjacente de um grupo MoO_4^{2-} , com um caráter predominantemente de orbitais d .

Ryu *et al.*¹³⁰ e Yang *et al.*¹³¹ atribuem a origem das propriedades luminescentes dos molibdatos estão relacionados a morfologia, grau de cristalinidade e tamanho de partícula.

Spassky *et al.*¹³² interpretaram que a emissão FL (máxima emissão em 490 nm) é geralmente atribuída às transições radiativas nos complexos de MoO_4^{2-} . No entanto, esses autores também assumem que os estados eletrônicos do cátion nos cristais de PMO participam como centros de emissão, os quais são responsáveis pela FL. Dong e Yu¹³³ demonstraram que a emissão da fotoluminescência em nanofitas PMO pode estar relacionada aos grupos $[\text{MoO}_4^{2-}]$ com base em estudos de medidas de refletividade e condutividade em sua estrutura eletrônica.

Tyagi *et al.*³³ observou que a emissão de FL para molibdato de chumbo obtido pelo método Czochralski na faixa de comprimento de onda na faixa do azul (490 nm) é dependente da estequiometria do cristal.

Bernhardt¹³⁴ com estudos de espectros de excitação e de emissão registrou a presença da FL na faixa do laranja (máximo emissão a 600 nm) em cristais de PMO, os quais são dependentes da temperatura. Além disso, esse mesmo autor explica que os centros de fluorescência não são idênticos devido à presença de tetraedros distorcidos na estrutura scheelita.

A partir da Figura 25, pode-se sugerir que o comprimento de onda utilizado para a excitação dos materiais (350 nm $\approx$ 3,543 eV), foi suficiente para excitar vários elétrons localizados em diferentes níveis intermediários dentro do *band gap* das estruturas de PMO.

Acredita-se que a não linearidade na intensidade da fotoluminescência (Figura 25) dos materiais preparados em diferentes temperaturas pode estar relacionada ao mecanismo de dissolução e recristalização das estruturas, durante o tratamento hidrotérmico, promovendo assim distorções em ambos os clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$ distribuídos dentro da estrutura cristalina do PMO.

Portanto, neste trabalho, assume-se que a presença de clusters tetraédricos distorcidos de $[\text{MoO}_4]$ na rede dos cristais de PMO preparados pelos diferentes métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos. Esta constatação pôde ser confirmada com base nos resultados de refinamento estrutural de Rietveld realizado para cada material de PMO (Figuras 7 (A-E) e Tabela 2) e pelos cálculos teóricos que serão discutidos a seguir. Como evidenciado nas Figuras 8 (A-E) há ligações químicas entre os clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_4]$ na estrutura tetragonal, em que pequenas distorções presentes nos clusters de $[\text{MoO}_4]$ também promovem uma ligeira deformação nas ligações Pb-O. Além disso, essas distorções são capazes de induzir uma quebra de simetria na rede, levando ao aparecimento de níveis intermediários dentro do *band gap* dos cristais PMO e um gradiente de carga entre os clusters. Este gradiente de carga leva à polarização dos clusters $[\text{MoO}_4]$ e consequentemente a da rede.

Por outro lado, as distorções das estruturas, podem ser atribuídas em função da morfologia obtida pelo método hidrotérmico. Como pode ser observado na Figura 18 (E), o pó de PMO tratado a 100°C por 10 minutos, apresentou uma morfologia distinta dos outros materiais obtidos em diferentes temperaturas. Na medida de FL, esse material apresentou a maior emissão em relação aos outros materiais. Nessa temperatura, o processo de dissolução e recristalização pode ter atingido o seu máximo, devido às condições experimentais (temperatura de ebulição da água), consequentemente criando uma concentração de defeitos a média distância na estrutura do molibdato de chumbo, proporcionando assim a possibilidade de excitação de uma maior quantidade de elétrons presentes nos níveis intermediários do material.

Na Figura 26, é ilustrado um modelo proposto de bandas largas para explicar o comportamento da luminescência do PMO dos micro-octaedros por uma distorção aleatória de ambos os clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$.

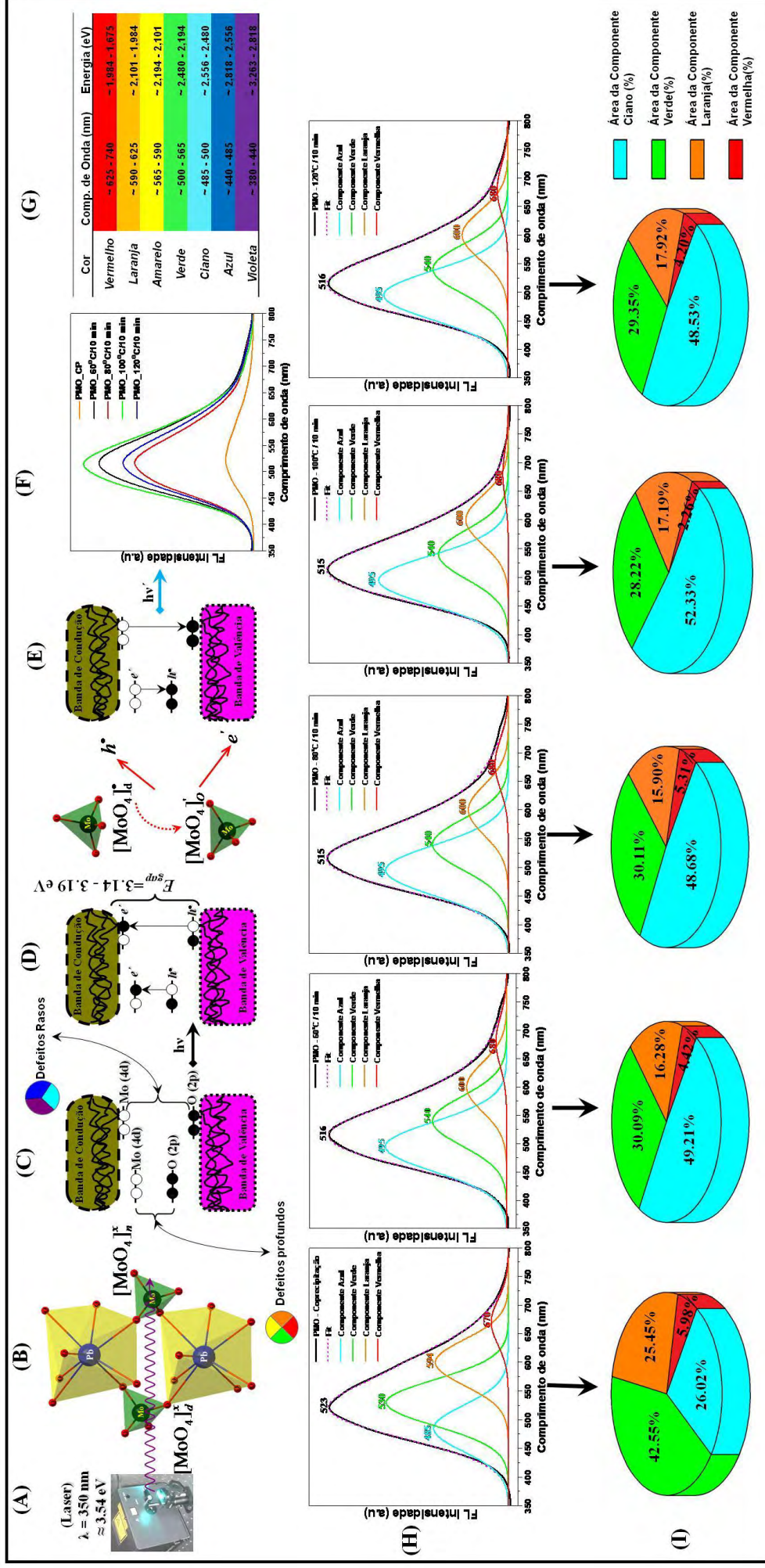


Figura 26: Modelo proposto para explicação da origem de emissão da FL a temperatura ambiente dos pós de PMO

obtidos pelo método de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

As Figuras 26 (A - I) ilustram o comprimento de onda utilizado para o processo de excitação dos pós de PMO (A), presença do par de clusters (distorcido $[\text{MoO}_4]_d^x$ e ordenado $[\text{MoO}_4]_n^x$) dentro da rede cristalina e sua interação entre comprimento de onda do laser (B), modelo proposto de banda larga com a presença de níveis de energia intermediários (defeitos rasos e profundos) dentro do gap dos materiais (C), transição eletrônica dos orbitais $2p$ do oxigênio para os orbitais $4d$ do molibdênio pela absorção do $(h\nu)$, os quais compõem as bandas de valência e de condução (D), processo de emissão dos fótons $(h\nu')$ devido ao retorno radioativo dos elétrons situados nos orbitais $4d$ para os orbitais $2p$ do oxigênio (E), espectro de FL dos pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos (F), Cores do espectro visível com seus respectivos comprimentos de onda (nm) e energia (eV) (G), Decomposição normalizada de cada espectro de FL dos pós de PMO obtidos pelos métodos de CP e PH em diferentes temperaturas por 10 minutos (H) e a porcentagem de área de cada componente de cor correspondente a banda de emissão dos pós de PMO.

A energia de comprimento de onda utilizada (350 nm ~ 3,543 eV) foi capaz de excitar vários elétrons locais padronizados em diferentes níveis intermediários de energia dentro do *band gap* (Figura 26 (A)). Na Figura 26 (B) pode-se observar a presença de dois clusters tetraédricos distorcidos de $[\text{MoO}_4]$ ligados quimicamente com outros dois clusters de $[\text{PbO}_8]$ com possível interação com a energia de excitação do laser. Essas distorções podem conduzir à formação de níveis intermediários de energia (defeitos rasos e profundos) dentro do band gap, que são basicamente compostos pelos orbitais $2p$ do oxigênio (acima da banda de valência) e os orbitais $4d$ do molibdênio (perto da banda de condução) (Figura 26 (C)). Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, alguns elétrons localizados nos níveis inferiores de energia intermediária (orbitais $2p$ do oxigênio) perto da banda de valência absorvem a energia do fóton $(h\nu)$ neste comprimento de onda. Como consequência desse fenômeno, os elétrons são promovidos a níveis mais elevados de energia intermediária (orbitais $4d$ do molibdênio), localizada perto da banda de condução (Figura 26 (D)). Quando os elétrons voltam a baixar seu estado de energia, novamente através de processos de retorno radiativo, as energias decorrentes

desta transição eletrônica é convertida em fótons ($h\nu$) (Figura 26 (E)). Essas transições eletrônicas diretas no gap ocorrem em uma mesma região da zona de Brillouin entre os estados de máxima energia e próximo aos estados de mínimo de energia. Neste caso, vários fótons ($h\nu$) atuam nos diferentes estados de energia durante as transições eletrônicas são responsáveis pelo amplo espectro de FL observado (Figura 26 (F)). Como pode ser observado nesta Figura, o máximo de emissão FL não apresentam uma grande deslocamento da emissão máxima da FL, o qual concorda com a pequena diferença dos valores de E_{gap} encontrados (3,14 -3,19 eV). Na Figura 26 (G) pode-se observar as cores do do espectro visível com as suas faixas de comprimento de onda (nm) e energia (eV) para ser utilizado como guia para os nossos olhos para identificação da máxima emissão de FL relacionados com a cor de cada região do espectro visível.

Na Figura 26 (H) pode ser observado os resultados da Decomposição das curvas Gaussianas obtidas para os materiais de PMO sintetizadas pelo método CP e PH em diferentes temperaturas. Estas foram decompostas utilizando o programa Peak Fit. Versão 4.12, fixando-se valores distintos de comprimento de onda (λ) para as Gaussianas secundárias de acordo com a natureza da curva de cada material.

Como ilustrado na Figura 26 (H) os resultados de máxima emissão para o material obtido pelo método CP está localizada na região do verde do espectro e para os materiais obtidos pelo PH em diferentes temperaturas por 10 minutos ocorre o deslocamento para a região azul do espectro visível.

Os resultados da decomposição das bandas Gaussianas individuais de todos os PMO obtidos por ambos os método de CP e PH são mostrados na Figura 26 (H) foram decomposta em quatro componentes na faixa de comprimento azul, verde, laranja e vermelha.

Diversos trabalhos discutiram o comportamento da FL nas estruturas cristalinas de molibdatos e tungstatos. Quando esses materiais são excitados por um comprimento de onda mais energético, como a radiação ultravioleta, eles apresentam predominantemente uma banda de emissão azul-esverdeada que é comumente atribuída aos tetraedros $[\text{MoO}_4]$ e/ou $[\text{WO}_4]$ ¹³⁵⁻¹³⁷. A emissão na região do verde é de origem controversa e por vezes é atribuída aos centros de

defeitos provenientes do complexo $[\text{MoO}_3]$ associados com uma vacância de oxigênio⁶⁶ bem como às transições intrínsecas no complexo $[\text{MoO}_4]$ ¹³⁸.

Nesse trabalho, o PMO obtido pelo método de CP encontra-se ordenado a longa e curta distância, em concordância com as análises de DRX e de Micro Raman (Figuras 6 e 9). Nesse contexto, a emissão obtida com intensidade máxima na região do verde, é decorrente dos micro-octaedros distorcidos localmente de $[\text{MoO}_4]$ e octaedros de $[\text{PbO}_8]$ de acordo com resultados prévios publicados na literatura¹³⁹.

Todavia, para este trabalho, nota-se um maior valor da porcentagem de área para a componente vermelha para o pó de PMO sintetizado pelo método CP (5,98%). Com o aumento da temperatura de processamento hidrotérmico observa-se uma diminuição da porcentagem de área para o componente vermelha, tendo como menor valor dessa componente (2,26%) o pó de PMO processado em 100°C durante 10 minutos.

Esse comportamento indica que o material obtido pelo método de CP apresenta uma maior concentração de defeitos profundos, uma vez que estes defeitos podem estar relacionados com as componentes das cores verde-amarelo-laranja e vermelho. Enquanto, os defeitos rasos podem estar relacionados com as componentes das cores azul, ciano e violeta. Portanto, nota-se que o pó de PMO processado a 100°C durante 10 minutos apresenta uma maior concentração de defeitos rasos, por apresentar uma elevada porcentagem de componente ciano (52.33%) em comparação aos outros materiais em estudo (Figura 26 (I)). Entretanto, acredita-se que o mecanismo de dissolução e recristalização dos micro-octaedros de PMO, sobre as condições hidrotermais de 100°C por 10 minutos é muito mais intenso do que nas outras temperaturas estudadas, desse modo promove um maior processo de distorção nos clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$ aleatoriamente distribuídos na estrutura cristalina do PMO.

Além disso, conclui-se que este comportamento devido a sua orientação, forma e arranjo dos clusters podem provocar diferentes tipos de defeitos na estrutura dos materiais. Essas distorções dos clusters tetraédricos de $[\text{MoO}_4]$ leva à supor a existência de defeitos específicos a média distância, devido ao comportamento não-linear da porcentagem das componentes das cores da

emissão da FL. Assim, pode-se observar que o comportamento da emissão da FL pode ser influenciada por um controle efetivo sobre o crescimento de cristais (tamanho), orientação e forma. No entanto, o verdadeiro fator que age sobre o comportamento FL ainda não está completamente explicado, por isso estudos futuros serão necessários para uma melhor compreensão da origem dessa propriedade óptica nos materiais de molibdatos de chumbo.

4.8. Métodos Computacionais e Modelos Periódicos

Os cálculos de teoria funcional de densidade (TFD) foram realizados com o funcional B3LYP^{140, 141} utilizando o pacote computacional CRYSTAL06. Este funcional é conhecido por calcular propriedades energéticas, geométricas e eletrônicas de materiais com uma precisão significativa e testada com sucesso para outros materiais¹⁴². Os centros atômicos foram descritos segundo as funções de base eletrônica: Pb DURAND-31G* nizam 1988 para o chumbo, Mo SC HAYWSC-311(d31) G cora 1997 para o molibdênio e 8-411d11G para o oxigênio.

Com esses dados, construiu-se dois modelos (Figura 27). Um modelo ordenado a partir dos parâmetros experimentais obtidos a partir do refinamento de Rietveld e um modelo desordenado, em que o átomo de molibdênio foi deslocado de sua posição original em 0,2 Å, simulando se assim um tetraedro distorcido.

Com o propósito de comparação com os resultados experimentais obtidos de *band gap*, realizou-se estudos teóricos da estruturas de PMO obtidas pelo método de PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

Os modelos cristalinos ordenados de PMO (PMO_o) podem ser descritos como uma rede de clusters $[\text{MoO}_4]$ - $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$ - $[\text{PbO}_8]$, pois cada átomo de molibdênio está rodeado por quatro átomos de oxigênio e o de chumbo por 8 oxigênios. A célula unitária e os parâmetros de posição atômica utilizada para o cálculo das estruturas ordenadas foram retirados do dados de refinamento Rietveld obtidos para os pós de PMO processado no sistema hidrotérmico em diferentes temperaturas 60, 80, 100 e 120 °C por 10 minutos, como desmostrados na Figura 7 e Tabela 2.

A partir do modelo PMO_o (Figura 27 (A)), com parâmetros de rede interna e coordenadas correspondentes a pós de PMO_100°C, o átomo de Mo3 (indicado na Figura 27 (B)) foi deslocado de 0,2 Å na direção oposta do vetor $-0.03 \hat{i}, 0.07 \hat{j}, 0.18 \hat{k}$ nas direções x, y, z, respectivamente, alterando assim a ligação química Mo-O. Utilizou-se a Keyword ATOMDISP para o deslocamento. Devido a rede assimétrica formada, este novo modelo periódico desordenado foi referenciados de PMO_d e o átomo Mo3, está rodeado por três átomos de oxigênio na primeira esfera de coordenação.

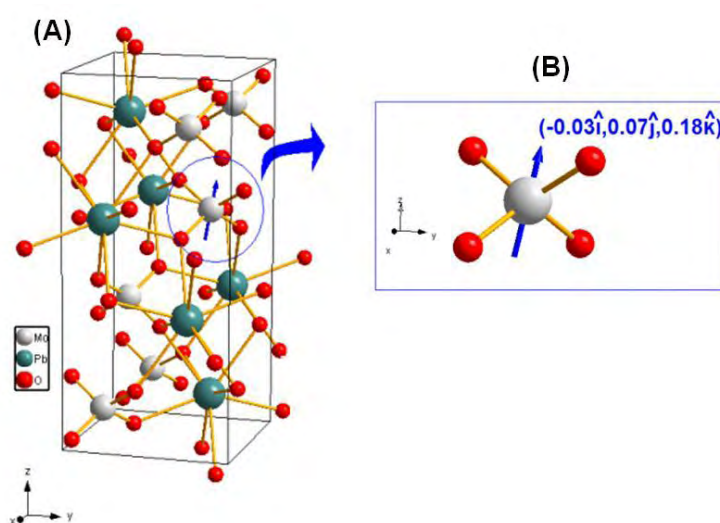


Figura 27: Modelo representativo da célula unitária do PMO_d com os respectivos átomos de Mo3 em estudo (A) e o deslocamento de 0,2 Å e (B) vetor componente $-0,03 \hat{i}, 0,07 \hat{j}, 0,18 \hat{k}$.

As simulações teóricas não refletem a realidade exata dos pós de PMO, porém fornecem informações qualitativas importantes sobre os efeitos das deformações estruturais na estrutura eletrônica dos materiais deste trabalho.

Portanto, do ponto de vista teórico e as análises das diferenças nas estruturas eletrônicas, é conveniente para referir as análises tais como estrutura de bandas, a qual pode ser comparada a outros materiais independente do grupo espacial do cristal. A densidade de estados calculada indica que as contribuições dos estados eletrônicos nas bandas de valência e de condução.

A estrutura de banda foi obtida utilizando-se o caminho Γ (0,0,0), N (0,1,0), X (0,0,1), Γ (0,0,0) e Z (1,1, -1) na zona de *Brillouin* como ilustrado na Figura 28.

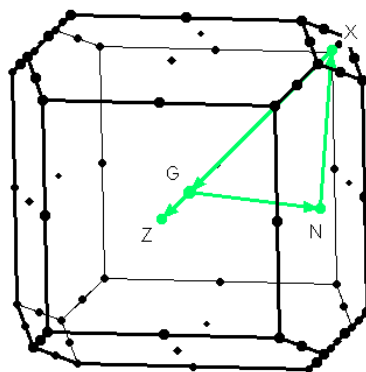


Figura 28: Caminho utilizado na zona de Brillouin para o cálculo de estrutura de bandas (Γ (0,0,0), N (0,1,0), X (0,0,1), Γ (0,0,0) e Z (1,1, -1)).

Para se comparar as diferenças entre as estruturas eletrônicas dos modelos PMO_o e PMO_d do pó sintetizado pelo método de PH a 100°C por 10 minutos, realizou-se o estudo teórico com o deslocamento de 0,2 Å do átomo de molibdênio, em que pode ser observado as estruturas de bandas na Figura 29 (A, B). Todavia, com esse procedimento, calculou-se a E_{gap} para ambas as situações do PMO.

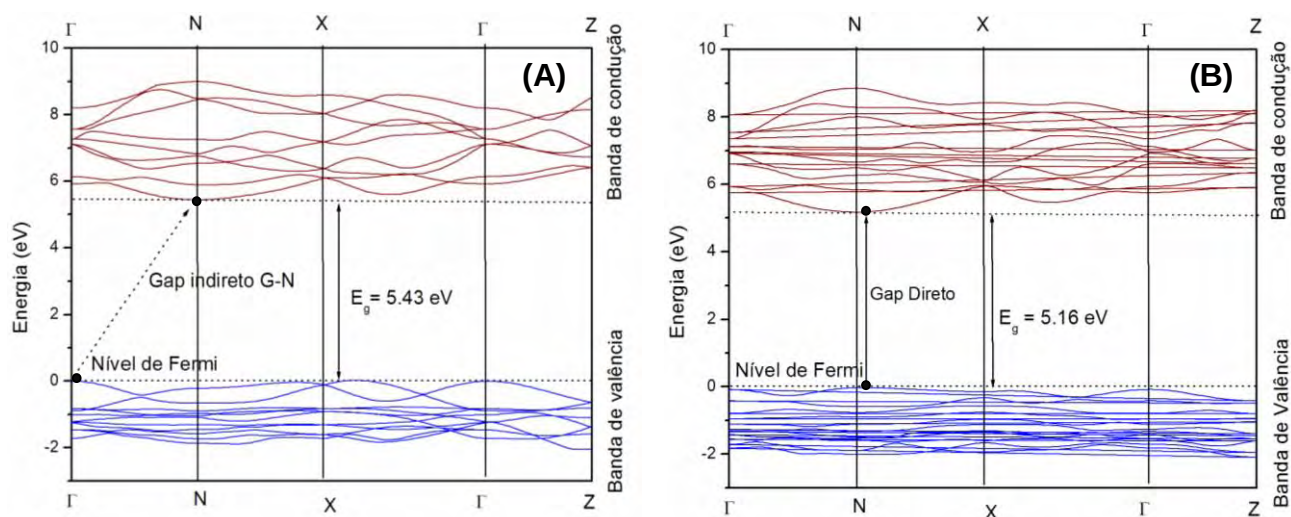


Figura 29: Estruturas de bandas calculadas para o modelo sem o deslocamento do átomo de molibdênio (PMO_o (A)) e com o deslocamento de 0,2 Å do átomo de molibdênio, (PMO_d (B)).

A E_{gap} calculada exibiu uma discreta diferença quando ambas as estruturas foram comparadas. Como foi planejado inicialmente, os cálculos teóricos indicaram uma E_{gap} de 5,43 eV para o fase do molibdato de chumbo cristalino (PMO_o) sem a presença de defeitos estruturais e/ou distorções (Figura 29 (A)), enquanto na estrutura distorcida (deslocamento do átomo de Mo de 0,2 Å) este valor foi aproximadamente de 5,16 eV (Figura 29 (B)). Entretanto, estes resultados teóricos confirmam que esta pequena redução na E_{gap} está associada com o aparecimento de níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

Os dados de E_{gap} teórico e experimentais podem-ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Dados de E_{gap} teórico e experimentais para os pós de PMO sintetizados pelo método de PH em diferentes temperaturas por 10 minutos.

Gap (eV)	PMO 60°C	PMO 80°C	PMO 100°C	Deslocamento de 0,2 Å para PMO 100°C	PMO 120°C
Teórico	5,27	5,25	5,43	5,16	5,25
Experimental	3,14	3,16	3,17	-	3,19

Os resultados teóricos e experimentais das energias de gap para os diferentes materiais de PMO obtidos pelo método de PH em diferentes temperaturas sugerem que esta é controlada pelo grau de ordem (PMO_o) e desordem (PMO_d) estrutural da rede. Para os resultados de gap eletrônico do PMO_o, este foi realizadas livres de distorções nos clusters de $[MoO_4]$ e $[PbO_8]$ e de defeitos superficiais. No entanto, quando os materiais de PMO são obtidos pelo método PH, os pós são submetidos às diversas condições de contorno (pressão, temperatura, pH), as quais tornam esses materiais desordenados por intermédio do aparecimento de distorções nos clusters e defeitos superficiais representados pelo modelo PMO_d. Essa hipótese pode ser confirmada devido ao declínio da E_{gap} do material simulado com um deslocamento 0,2 Å, como pode ser observado pelo comportamento qualitativo na Tabela 6.

De acordo com os cálculos teóricos, as estruturas de bandas modeladas para o PMO_o apresentou uma transição eletrônica indireta e o PMO_d uma transição direta. Como consequência deste fenômeno físico ocorrido em diferentes regiões na zona de *Brillouin* para o PMO_o (ponto G – ponto N) e uma mesma região na zona de *Brillouin* PMO_d (ponto N – ponto N) como ilustrado nas Figuras 28 e 29). Zhang *et al.*⁴² reportaram esse mesmo comportamento para os cálculos teóricos dos materiais de PbMoO_4 e PbWO_4 .

Possivelmente, essa mudança das transições eletrônicas do pó de PMO sintetizado a 100°C por 10 minutos pode estar relacionada com o aparecimento dos níveis intermediários dentro do *band gap* devido ao intenso processo de dissolução–recristalização e mudança na morfologia do material nessa temperatura, como observado (Figuras 18 (E, F)).

A Figura 30 ilustra a densidade de estados (DOS) calculados para o PMO_o (A) sem deslocamento e para o PMO_d (B) com o deslocamento do átomo de molibdênio. Observa-se que a banda de valência é composta predominantemente pelos orbitais atômicos $2p_x$, $2p_y$, e $2p_z$ dos átomos de oxigênio, enquanto a banda de condução é composta pelos orbitais atômicos $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$, $4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{z^2}$ dos átomos de molibdênio.

Os orbitais atômicos 4d do molibdênio, em ambas as estruturas apresentam dois tipos diferentes de níveis de energia. O maior nível energético pode ser assinalado pelos orbitais atômicos $4d_{x^2-y^2}$ e $4d_{z^2}$ e por outro lado, os níveis menos energéticos são compostos pelos orbitais atômicos $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$.

Os dados teóricos sugerem recobrimento entre os orbitais 2p do oxigênio e os orbitais 4d do molibdênio. Após do deslocamento do 0,2 Å realizado no átomo de molibdênio, pode-se observar pequenas alterações na DOS em que foi possível verificar a redução do E_{gap} de 5,43 eV para 5,16 eV.

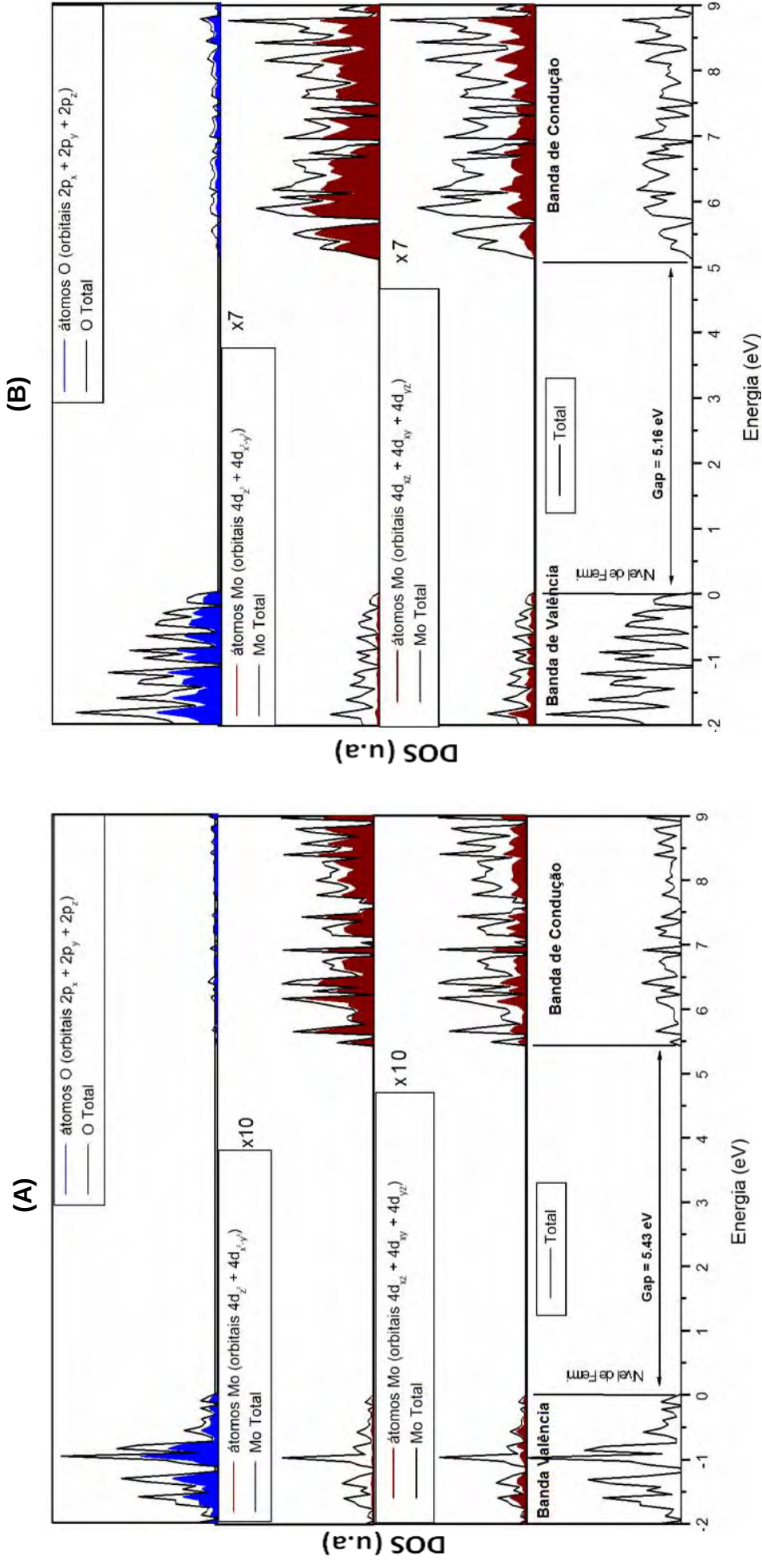


Figura 30: Densidade de estados (DOS) para o PMO obtido pelo método de PH a 100°C por 10 minutos sem deslocamento do átomo de Mo (A) e com o deslocamento do átomo de Mo (B).

A Figura 31 ilustra o mapa de densidade de elétrons do plano (003) da estrutura tetraédrica do molibdato de chumbo sintetizado pelo método de PH a 100°C por 10 minutos para o modelo PMO_o (A) e para o PMO_d (B). Observa-se na Figura 31, que a ligação entre os átomos de Pb e O apresenta um caráter iônico e a ligação entre os átomos de Mo e O com um caráter covalente devido a hibridização dos orbitais 4d dos átomos de Mo e 2p dos átomos de O como comprovado pela densidade de estados (DOS) (Figura 30).

No plano (003), pode-se avaliar que os contornos de densidade de elétrons para o modelo PMO_o apresentam simetria na densidade eletrônica (Figura 31 (A)) enquanto que, para o modelo PMO_d, observa-se a presença de contornos assimétricos das curvas (Figura 31 (B)). Esse fato está intimamente ligado à polarização promovida pelo deslocamento de 0,2 Å do átomo de Mo3, consequentemente, favorecendo o deslocamento da carga entre os clusters de [MoO₄] e [PbO₈].

Todavia, o deslocamento do átomo de Mo3 em 0,2 Å, confirma que as distorções dos clusters de [MoO₄] promovidas pelo PH a 100°C também induzem distorções nos cluster de [PbO₈]. Essa propagação de distorções entre os clusters pode ser comprovado pela densidade de elétrons observada ao redor do cluster de [PbO₈]. Para o modelo PMO_o (Figura 31 (A)), pode-se observar que a densidade eletrônica está distribuída simetricamente nos clusters de [PbO₈]. No entanto, para o modelo PMO_d (Figura 31 (B)), essa mesma densidade apresenta uma assimetria, devido ao cluster distorcido de [MoO₄]. Essas observações das distorções dos clusters [MoO₄] confirmam os resultados obtidos no refinamento estrutural de Rietveld, o qual também sugere distorções em ambos os clusters de [MoO₄] e [PbO₈].

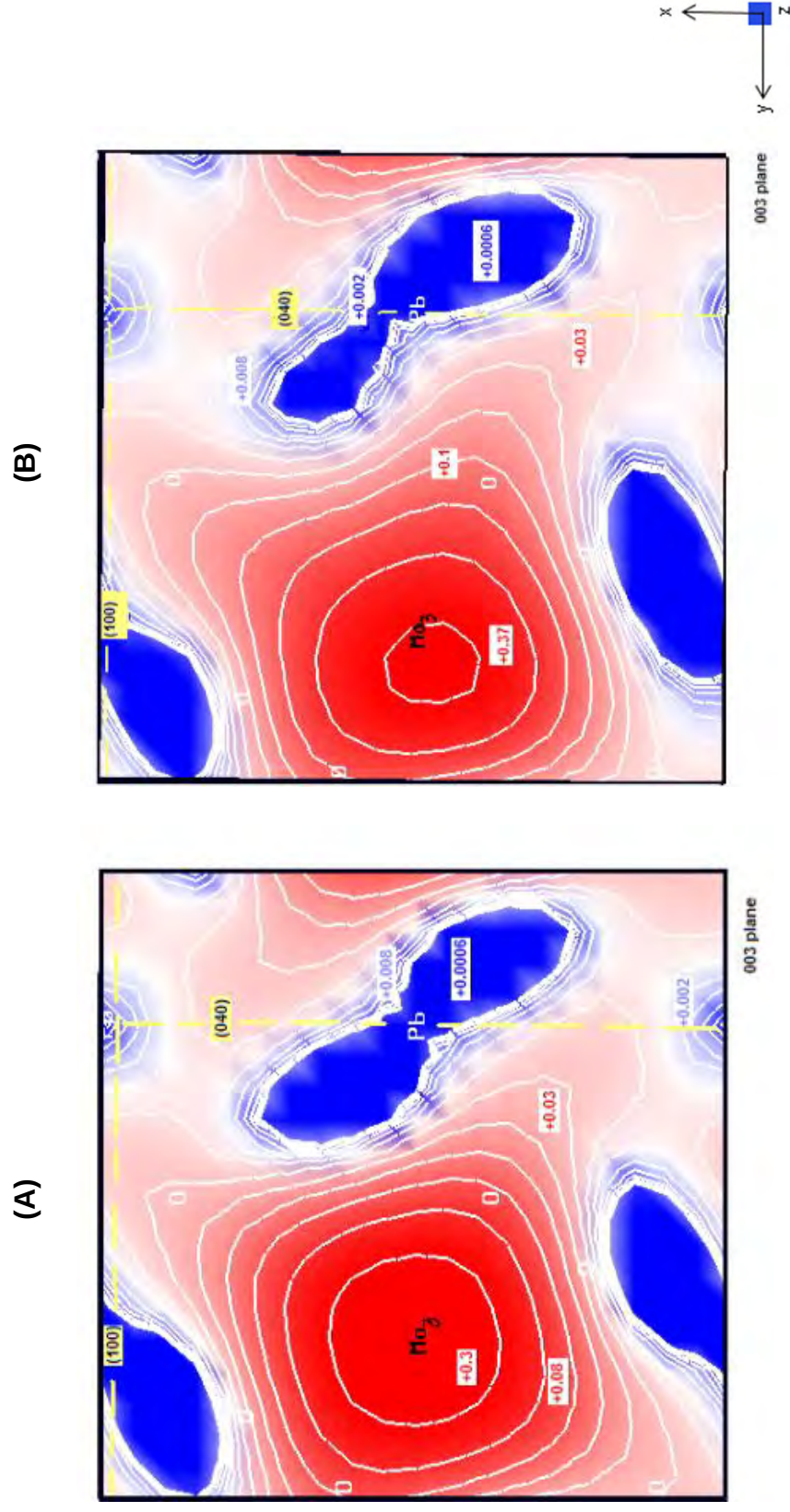


Figura 31: Mapas de densidade de elétrons para o PMO obtido pelo método de PH a 100°C por 10 minutos sem deslocamento do átomo de Mo (A) e com o deslocamento do átomo de Mo (B).

Na Tabela 7, ilustra os resultados dos parâmetros de rede e ângulos entre as ligações entre os átomos de Mo e O formadores dos clusters de $[\text{MoO}_4]$ obtidos pelo método de Rietveld e o valor otimizado para o material de PMO sintetizado a 100°C por 10 minutos com o deslocamento de $0,2 \text{ \AA}$ do átomo de Mo3.

Tabela 7: Distância ($\text{\AA}$) e ângulos (graus) de ligação entre os átomos de Mo e O formadores dos clusters de $[\text{MoO}_4]$ obtidos pelo método Rietveld e otimizados por cálculo teóricos.

Parâmetro	PMO 60°C	PMO 80°C	PMO 100°C	Deslocamento de $0,2 \text{ \AA}$ para PMO 100°C	PMO 120°C
Distância ($\text{Mo}_3\text{-O}_7$)	1,6295	1,6320	1,5967	1,7443	1,6323
Ângulo (δ)	104,443	104,569	103,614	102,269	104,394
Ângulo (γ)	120,078	119,795	121,953	110,899	120,187

Observa-se na Tabela 7 que existe boa correlação entre os resultados estruturais experimentais e teóricos, reafirmando que o material processado a 100°C por 10 minutos e utilizando-se o método de PH apresenta as maiores distorções tanto na ligação Mo-O como também nos ângulos de ligação δ e γ dos clusters de $[\text{MoO}_4]$ em relação aos outros materiais obtidos em temperaturas diferentes. Entretanto, esses resultados sugerem também que o processo de dissolução e recristalização é realmente intenso a 100°C , promovendo uma grande quantidade de defeitos nos clusters do PMO, possibilitando assim, uma grande quantidade de níveis intermediários dentro do *band gap* tendo como resultado em uma maior emissão de PL em comparação aos molibdatos de chumbo processados em diferentes temperaturas. (Figura 23).

Para o PMO_d, (deslocamento de $0,2 \text{ \AA}$ do átomo de Mo3), apresentam parâmetros de rede muito próximos aos resultados obtidos pelo refinamento estrutural de Rietveld para o material obtido pelo método de CP. (Figura 8 (A)).

Esta constatação sugere que o material obtido por coprecipitação, possivelmente apresenta esse tipo de defeito em sua microestrutura. Os dados de DRX (Figura 6) e Raman (Figura 9) indicam que o material possui uma ordem a longa e curta distância, respectivamente. Entretanto, esse tipo de defeito do deslocamento da ligação Mo-O pode existir no material obtido pelo método de CP, porém, não pode ser identificado pelas técnicas de DRX e Raman por apresentar uma periodicidade desse defeito na microestrutura do material.

5. CONCLUSÕES

Os micro-octaedros de PbMoO_4 foram obtidos pelo métodos de coprecipitação e pelo processamento hidrotérmico em diferentes temperaturas (60° a 120°C) por 10 minutos. Os dados de difração de raios X conjuntamente com os espectros de Micro Raman indicam que os materiais de PbMoO_4 apresentam a estrutura tetragonal tipo scheelita, sem a presença de fases secundárias ao sistema principal. Todavia, esses resultados demonstram que essas estruturas apresentam uma periodicidade à longa e a curta distância, independente do método de obtenção assim como da temperatura de processamento hidrotérmico.

Para o modelo de crescimento dos micro-octaedros de PbMoO_4 obtidos 60°C em diferentes tempos de processamento em conjunto com as medidas de fotoluminescência, demonstraram que os materiais apresentam uma interdependência entre o tempo de tratamento hidrotérmico com a morfologia, em que esta apresenta influência na intensidade de emissão de cada material obtido.

Tendo em vista que, o parâmetro temperatura é um fator importante para o processo de crescimento dos micro-octaedros de PbMoO_4 , o material obtido pelo processamento hidrotérmico a 100°C por 10 minutos, devido ao intenso processo de dissolução e recristalização acarretou em distorções em ambos os clusters do material como pode-se observar com os resultados de refinamento estrutural de Rietveld e teóricos de densidade de cargas. Possivelmente, essas distorções favoreceram a formação de uma maior quantidade de defeitos rasos na microestrutura do material, possibilitando a excitação de uma maior quantidade de elétrons, tendo como consequência uma maior emissão de fotoluminescência em comparação ao outros materiais estudados neste trabalho.

Os espectros de absorção de UV forneceram os valores dos *gaps* dos materiais sintetizados indicando níveis intermediários de energia dentro do “*band gap*” dos materiais.

Uma possível explicação do comportamento descontínuo da fotoluminescência dos materiais sintetizados, pode estar atrelado a ordem e desordem dos molibdatos de chumbo devido às distorções de ambos os clusters de $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{PbO}_8]$ dentro das estruturas cristalinas dos materiais obtidos.

6. SUGESTÕES PARA NOVOS TRABALHOS

Para a continuidade do estudo dos materiais de molibdato de chumbo com estrutura cristalina tipo scheelita, segue algumas sugestões de trabalho.

- Estudo da influência da adição de surfactantes durante o processamento hidrotérmico nas propriedades de fotoluminescência;
- Síntese dos materiais por intermédio do método de processamento hidrotérmico em diferentes tempos e temperaturas;
- Para os estudos teóricos, investigar a influência do deslocamento do modificador de rede (chumbo) assim como também o deslocamento simultâneo do formador (molibdênio) e modificador de rede, para se determinar as distorções nos clusters e conseqüentemente à influência nas propriedades fotoluminescentes desses materiais.

Referências

- 1 CAO, A. M. et al. Self-assembled vanadium pentoxide (V_2O_5) hollow microspheres from nanorods and their application in lithium-ion batteries. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 44, n. 28, p. 4391-4395, 2005.
- 2 ZHOU, G. J. et al. Controlled synthesis of high-quality PbS star-shaped dendrites, multipods, truncated nanocubes, and nanocubes and their shape evolution process. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6543-6548, 2006.
- 3 LI, S. P. et al. Size effects in nanostructured ferroelectrics. **Physics Letters A**, v. 212, n. 6, p. 341-346, 1996.
- 4 SELBACH, S. M. et al. Decomposition and crystallization of a sol-gel-derived $PbTiO_3$ precursor. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 8, p. 2649-2652, 2007.
- 5 CHAVES, A. C. et al. Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 179, n. 4, p. 985-992, 2006.
- 6 CHAVES, A. C. C. et al. Influência do vanádio nas propriedades morfológicas estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn_2TiO_4). **Cerâmica**, v. 51, p. 296-301, 2005.
- 7 FIGUEIREDO, A. T. et al. Blue-green and red photoluminescence in $CaTiO_3 : Sm$. **Journal of Luminescence**, v. 126, n. 2, p. 403-407, 2007.
- 8 SOLEDADE, L. E. B. **Fotoluminescência de $SrTiO_3$, Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb**. 2003. 140 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 9 SEN, A.; PRAMANIK, P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders ($M = Ca, Co, Ni, Cu, Zn$). **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 6, p. 745-750, 2001.
- 10 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer - Verlag, 1974.

11 AVELLANEDA, C. O.; BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO_3 and $\text{WO}_3 \cdot \text{X}$ ($\text{X}=\text{Ti, Nb, Ta}$ and Zr) thin films. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1-4, p. 117-121, 2003.

12 BLASSE, G. Classical phosphors: a pandora's box. **Journal of Luminescence**, v. 72-4, p. 129-134, 1997.

13 BLASSE, G. E.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1994.

14 MAURERA, M. A. M. A. et al. Microstructural and optical characterization of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by a chemical solution method. **Materials Letters**, v. 58, n. 5, p. 727-732, 2004.

15 GARLICK, G. F. **Luminescent materials**. Oxford: Oxford University Press, 1949.

16 MILANEZ, K. D. **Measurement of photoluminescence**. New York: Academic Press, 1982.

17 LUMB, M. D. **Luminescence spectroscopy**. London: Academic Press, 1978.

18 GOLDBERG, P. **Luminescence of inorganics solids**. New York: Academic Press, 1966.

19 TANABE, Y. S. S. Semiquantitative energy-level diagrams for octahedral symmetry. **Journal of Physics Society of Japan**, v. 9, p. 753-764, 1954.

20 CUI, C. et al. Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction. **Materials Letters**, v. 61, n. 23-24, p. 4525-4527, 2007.

21 ZHANG, Y. et al. Synthesis of crystalline SrMoO_4 nanowires from polyoxometalates. **Solid State Communications**, v. 133, n. 12, p. 759-763, 2005.

22 ZHANG, G. et al. Preparation, structural and optical properties of AWO_4 (A= Ca, Ba, Sr) nanofilms. **Materials Science and Engineering B**, v. 128, n. 1-3, p. 254-259, 2006.

23 THONGTEM, T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. Luminescence of MWO_4 (M= Ca, Sr, Ba and Pb) prepared by solvothermal reaction. **Solid State Phenomena**, v. 315, p. 124-126, 2007.

24 THONGTEM, T. P.; THONGTEM, S. Sonochemical synthesis of MMoO_4 (M = Ca, Sr and Ba) nanocrystals. **Journal of Ceramics Processing Research**, v. 9, n. 2, p. 189-191, 2008.

25 CHEN, L. P.; GAO, Y. H. Mechanisms and applications of cell electrochemical technique to prepare luminescent SrMoO_4 thin films. **Chemical Engineering Journal**, v. 131, n. 1-3, p. 181-185, 2007.

26 CAVALCANTE, L. S. et al. BaMoO_4 powders processed in domestic microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 11, p. 2674-2680, 2008.

27 KAOWPHONG, S. T.; THONGTEM, S. Solvothermal preparation of nano-sized CaWO_4 particles. **Solid State Phenomena**, v. 1265, p. 124-126, 2007.

28 ZHOU, G. et al. Polymer micelle-assisted fabrication of hollow BaWO_4 nanospheres. **Journal of Crystal Growth**, v. 276, n. 1-2, p. 116-120, 2005.

29 LIU, S. et al. Effects of polyvinylpyrrolidone and cetyltrimethylammonium bromide on morphology of lead tungstate particles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 433, n. 1-2, p. 73-78, 2007.

30 THONGTEM, T. et al. Characterization of MeWO_4 (Me= Ba, Sr and Ca) nanocrystallines prepared by sonochemical method. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 23, p. 7581-7585, 2008.

31 LEITE, E. R. et al. An investigation of metal oxides which are photoluminiscent at room temperature. **Journal of Molecular Structure-Theochem**, v. 668, n. 2-3, p. 87-91, 2004.

32 ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystals. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 711-773, 2008.

33 TYAGI, M. et al. New observations on the luminescence of lead molybdate crystals. **Journal of Luminescence**, v. 128, n. 1, p. 22-26, 2008.

34 PIWOWARSKA, D.; KACZMAREK, S. M.; BERKOWSKI, M. Dielectric, optical and EPR studies of $PbMoO_4$ single crystals pure and doped with cobalt ions. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, p. 4437-4442, 2008.

35 ZENG, H. C. Synthesis of stoichiometric lead molybdate $PbMoO_4$: an x-ray diffraction, fourier transform infrared spectroscopy, and differential thermal analysis study. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 3, p. 703-715, 1996.

36 GROENINK, J. A.; BLASSE, G. Some new observations on the luminescence of $PbMoO_4$ and $PbWO_4$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, p. 9-20, 1979.

37 PANDEY, P. K. et al. Studies on optical and electrical properties of synthesized polycrystalline $CdMoO_4$ and $PbMoO_4$. **Indian Journal of Chemistry Section A: Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry**, v. 44, n. 6, p. 1186-1190, 2005.

38 BI, J. et al. Synthesis of luminescent $SrMoO_4$ thin films by a non-reversible galvanic cell method. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 3, p. 743-747, 2008.

39 RYU, J. H. et al. Synthesis of nanocrystalline $MMoO_4$ (M= Ni, Zn) phosphors via a citrate complex route assisted by microwave irradiation and their photoluminescence. **Materials Letters**, v. 60, n. 13-14, p. 1702-1705, 2006.

40 NAKAMURA, T.; SUGIYAMA, K.; MORIGUCHI, E. Synthesis of scheelite group minerals in the $CaWO_4$ - $CaMoO_4$ - $PbMoO_4$ - $PbWO_4$ system from aqueous solutions at 100°C. **Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan**, v. 118, p. 217-221, 2002.

41 PORTO, S. P. S.; SCOTT, J. F. Raman spectra of $CaWO_4$, $SrWO_4$, $CaMoO_4$, and $SrMoO_4$. **Physical Review**, v. 157, n. 3, p. 716, 1967.

- 42 ZHANG, Y. et al. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 12738-12750, 1998.
- 43 ZENG, H. C. et al. Effect of ambient water on crystal morphology and coloration of lead molybdate. **Journal of Crystal Growth**, v. 171, n. 3-4, p. 493-500, 1997.
- 44 ZENG, H. C. et al. Rectangular vacancy island formation and self-depletion in Czochralski-grown PbMoO_4 single crystal during heat treatment. **Journal of Crystal Growth**, v. 160, n. 1-2, p. 119-128, 1996.
- 45 SANGEETA, D. G. et al. Non-stoichiometry-induced cracking in PbMoO_4 crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 296, n. 1, p. 81-85, 2006.
- 46 CHEN, D. et al. A simple aqueous mineralization process to synthesize tetragonal molybdate microcrystallites. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 1, p. 247-252, 2006.
- 47 LUO, Z. J. et al. Self-assembly of BaMoO_4 single-crystalline nanosheets into microspheres. **Materials Chemistry and Physics**, v. 110, n. 1, p. 17-20, 2008.
- 48 DONG, F. Q.; WU, Q. S. Synthesis of homogeneous bunched lead molybdate nanobelts in large scale via vertical SLM system at room temperature. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 91, n. 1, p. 161-165, 2008.
- 49 GONG, Q. et al. Large-scale fabrication of novel hierarchical 3D CaMoO_4 and SrMoO_4 mesocrystals via a microemulsion-mediated route. **Crystal Growth & Design**, v. 6, n. 8, p. 1821-1825, 2006.
- 50 LIU, J. P. et al. A general route to thickness-tunable multilayered sheets of scheelite-type metal molybdate and their self-assembled films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, n. 26, p. 2754-2758, 2007.
- 51 GODINHO, M. et al. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 2, p. 384-386, 2008.

52 COLFEN, H.; MANN, S. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 42, n. 21, p. 2350-2365, 2003.

53 PINHEIRO, C. D. **Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes**. 2003. 127 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

54 SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. 3rd ed. New York: John-Wiley, 1990.

55 BLASSE, G.; WIEGEL, M. The luminescence of MoO_3 and WO_3 : a comparison. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 224, n. 2, p. 342-344, 1995.

56 BLASSE, G.; BOKKERS, G. Low-temperature decay-time measurements on the luminescence of calcium tungstate (CaWO_4). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 126-128, 1983.

57 MURK, V. et al. A study of electron excitations in CaWO_4 and PbWO_4 single crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 9, n. 1, p. 249-256, 1997.

58 BARENDSSWAARD, W.; VANDERWAALS, J. H. The photo-excited triplet-state of CaMoO_4 - a 60-80 GHz electron paramagnetic- RES study at 1.2 K. **Molecular Physics**, v. 59, n. 2, p. 337-353, 1986.

59 CHEN, D. et al. Low-temperature synthesis of metal tungstates nanocrystallites in ethylene glycol. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 14, p. 1783-1789, 2003.

60 KODAIRA, C. A. et al. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, n. 1-2, p. 11-21, 2003.

61 TYNER, C. E.; DRICKAMER, H. G. Studies of luminescence efficiency of tungstate and molybdate phosphors as a function of temperature and high pressure. **Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 9, p. 4103-4115, 1977.

62 YANG, P. et al. Photoluminescence and combustion synthesis of CaMoO_4 doped with Pb^{2+} . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, n. 3, p. 389-391, 2004.

63 GROENINK, J. A.; BLASSE, G. Some new observation on the luminescence of PbMoO_4 and PbWO_4 . **Journal of Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 9-20, 1980.

64 ANNENKOV, A. A. et al. Lead tungstate scintillation material. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 490, n. 1-2, p. 30-50, 2002.

65 SOKOLENKO, E. V. et al. Luminescent properties of oxygen-disordered scheelite-structure tungstates: I. Steady-state luminescence. **Inorganic Materials**, v. 34, n. 5, p. 499-502, 1998.

66 SINELNIKOV, B. M. et al. The nature of green luminescence centers in scheelite. **Inorganic Materials**, v. 32, n. 9, p. 999-1001, 1996.

67 LONGO, V. M. et al. Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, n. 38, p. 8920-8928, 2008.

68 KATO, A. et al. Evaluation of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds as laser materials. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 66, n. 11, p. 2079-2081, 2005.

69 CANO-TORRES, J. M. et al. Infrared spectroscopic and laser characterization of Tm in disordered double tungstates. **Materials Science and Engineering B: Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 146, n. 1-3, p. 22-28, 2008.

70 RABENAU, A. The role of hydrothermal synthesis in preparative chemistry. **Angewandte Chemie, International Edition**, v. 24, n. p. 1026-1040 1985.

71 LAUDISE, R. A.; NIELSEN., J. W. **Solid state physics**. New York: Academic Press, 1961.

72 CLAUSS, D. **Engineer's guide to high-temperature materials**. New York: McGraw-Hill, 1969.

73 BYRAPPA, K. **Handbook of crystal growth**. London: Elsevier, 1994.

74 LENCKA, M. M.; ANDERKO, A.; RIMAN, R. E. Hydrothermal precipitation of lead-zirconate-titanate solid solutions: thermodynamic modeling and experimental synthesis. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 10, p. 2609-2618, 1995.

75 ECKERT, J. O. et al. Kinetics and mechanisms of hydrothermal synthesis of barium titanate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 11, p. 2929-2939, 1996.

76 HUANG, F. et al. The role of oriented attachment crystal growth in hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 38, p. 10470-10475, 2003.

77 ROSSETTI, G. A. et al. Kinetics of the hydrothermal crystallization of the perovskite lead titanate. **Journal of Crystal Growth**, v. 116, n. 3-4, p. 251-259, 1992.

78 CHENG, H. M.; MA, J. M.; ZHAO, Z. G. Hydrothermal synthesis of PbO-TiO₂ solid solution. **Chemistry of Materials**, v. 6, n. 7, p. 1033-1040, 1994.

79 FENG, Q. et al. Synthesis of crystal-axis-oriented BaTiO₃ and anatase platelike particles by a hydrothermal soft chemical process. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 2, p. 290-296, 2001.

80 YANAGISA, W. A. K.; OVENSTONE, J. Crystallization of anatase from amorphous titania using the hydrothermal technique: effects of starting material and temperature. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 37, p. 7781-7787, 1999.

81 BANFIELD, J. F. et al. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. **Science**, v. 289, n. 5480, p. 751-754, 2000.

82 RIBEIRO, C. et al. A kinetic model to describe nanocrystal growth by the oriented attachment mechanism. **Chemphyschem**, v. 6, n. 4, p. 690-696, 2005.

83 CAMARGO, E. R.; KAKIHANA, M. Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder. **Chemistry of Materials**, v. 13, n. 4, p. 1181-1184, 2001.

84 LEITE, E. R. et al. Crystal growth in colloidal tin oxide nanocrystals induced by coalescence at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 83, n. 8, p. 1566-1568, 2003.

85 LEAL, S. H. B. S. **Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**. 2006. 180 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

86 ALMEIDA, D. A. **Nanoestruturas de óxido de cobre obtidas por novo método hidrotermal de microondas**. 2006. 135 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

87 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

88 LUO, Z. J. et al. Synthesis of BaMoO₄ nestlike nanostructures under a new growth mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2275-2281, 2008.

89 BASIEV, T. T. et al. Spontaneous raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for raman lasers. **Optical Materials**, v. 15, n. 3, p. 205-216, 2000.

90 SCOTT, J. F. Lattice perturbations in CaWO₄ and CaMoO₄. **The Journal of Chemical Physics**, v. 48, p. 874-876, 1968.

91 SARANTOPOULOU, E. et al. Temperature and pressure dependence of raman-active phonons of CaMoO₄: an anharmonicity study. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 8925-8938, 2002.

92 TARTE, P.; LIEGEOIS, M. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds-I: new infrared data and assignments for scheelite-type compounds $X^{II}MoO_4$ and $X^{II}WO_4$. **Spectrochimica Acta Part a: Molecular Spectroscopy**, v. A 28, n. 11, p. 2029-2036, 1972.

93 CLARK, G. M.; DOYLE, W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. **Spectrochimica Acta**, v. 22, n. 8, p. 1441-1447, 1966.

94 LING, Z. C. et al. Lattice vibration spectra and thermal properties of $SrWO_4$ single crystal. **Chemical Physics Letters**, v. 426, n. 1-3, p. 90-95, 2006.

95 TARTE, P.; LIEQOIS-DUYCKAERTS, M. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds - I. New infrared data and assignments for the scheelite-type compounds $X^{II}MoO_4$ and $X^{II}WO_4$. **Spectrochimica Acta**, v. 28A, p. 2029-2036, 1972.

96 MUSINSCHI, V. et al. Optical properties of significant acousto-optic crystals. **Moldavian Journal of the Physical Sciences**, v. 8, p. 86-194, 2009.

97 ZENG, H. C. Synthesis of stoichiometric lead molybdate $PbMoO_4$: An x-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, and differential thermal analysis study. **Journal of Materials Research**, v. 11, n 3, p 703-71, 1996.

98 AFANASIEV, P. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals. **Materials Letters**, v. 61, n. 23-24, p. 4622-4626, 2007.

99 CUSHING, B. L. et al. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 104, p. 3893-3946, 2004.

100 WEIMARN, P. P. The precipitation laws. **Chemical Reviews**, v. 2, p. 217 - 242, 1925.

101 ZURITA-GOTOR, M.; ROSNER, D. E. Aggregate size distribution evolution for brownian coagulation - sensitivity to an improved rate constant. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, n. 2, p. 502-514, 2004.

102 RIBEIRO, C. O. **Estudos em crescimento orientado de nanocristais em colóides**. 2005. 87 f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

103 PENN, R. L. et al. Epitaxial assembly in aged colloids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 11, p. 2177-2182, 2001.

104 PENG, X. G. et al. Shape control of CdSe nanocrystals. **Nature**, v. 404, p. 59-61, 2000.

105 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 10, p. 1549-1557, 1999.

106 NESPOLO, M.; FERRARIS, G. The oriented attachment mechanism in the formation of twins - a survey. **European Journal of Mineralogy**, v. 16, n. 3, p. 401-406, 2004.

107 NESPOLO, M. et al. Twins vs. modular crystal structures. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 219, n. 12, p. 773-778, 2004.

108 NESPOLO, M.; FERRARIS, G. Applied geminography - symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyholohedry. **Acta Crystallographica Section A**, v. 60, p. 89-95, 2004.

109 NESPOLO, M.; FERRARIS, G. Hybrid twinning - a cooperative type of oriented crystal association. **Zeitschrift Fur Kristallographie**, v. 220, n. 4, p. 317-323, 2005.

110 PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: insights from nanocrystalline TiO₂. **American Mineralogist**, v. 83, n. 9-10, p. 1077-1082, 1998.

111 MARQUES, V. S. et al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, 2010.

- 112 GONG, Q. Q. et al. Novel shape evolution of BaMoO₄ microcrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 19295-19299, 2006.
- 113 CAMEIRÃO, A. et al. Effect of precipitation conditions on the morphology of strontium molybdate agglomerates. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 18, p. 4152-4162, 2008.
- 114 MOURA, A. P. C. et al. Structure and growth mechanism of CuO plates obtained by microwave-hydrothermal without surfactants. **Advanced Powder Technology**, v. 21, p. 197-202, 2010.
- 115 LUO, Z. J. et al. Synthesis of BaMoO₄ nestlike nanostructures under a new growth mechanism. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 7, p. 2275-2281, 2008.
- 116 YU, J. G. et al. Fabrication of hollow inorganic microspheres by chemically induced self-transformation. **Advanced Functional Materials**, v. 16, n. 15, p. 2035-2041, 2006.
- 117 YU, H. G. et al. Template-free hydrothermal synthesis of CuO/Cu₂O composite hollow microspheres. **Chemistry of Materials**, v. 19, n. 17, p. 4327-4334, 2007.
- 118 ABOTHU, I. R. et al. Processing of Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ (PZT) ceramics from microwave and conventional hydrothermal powders. **Materials Research Bulletin**, v. 34, n. 9, p. 1411-1419, 1999.
- 119 RYU, E. K.; HUH, Y. D. Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO₄ microcrystals. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 29, n. 2, p. 503-506, 2008.
- 120 WU, X. et al. Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO₄ microcrystals at room temperature. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, n. 11, p. 3288-3295, 2007.
- 121 COLFEN, H.; ANTONIETTI, M. Mesocrystals: inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 35, p. 5576-5591, 2005.

122 JAVA STRUTURE VIEWER. **Programa Java struture viewer**. Disponível em: <<http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>>. Acesso em: 25 jan. 2010.

123 LACOMBA-PERALES, R. et al. Optical absorption of divalent metal tungstates: correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. **Europhysics Letters**, v. 83, n. 3, p. 37002-37018, 2008.

124 HAZEN, R. M. et al. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 46, n. 2, p. 253-263, 1985.

125 ZHANG, W. F. et al. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO₃. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 11, n. 29, p. 5655-5660, 1999.

126 ZHANG, W. F. et al. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 70, n. 1, p. 93-96, 2000.

127 VANLOO, W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. I- experimental. **Physica Status Solidi A: Applied Research**, v. 27, n. 2, p. 565-574, 1975.

128 VANLOO, W. Luminescence decay of lead molybdate and tungstate - a descriptive model. **Journal of Luminescence**, v. 10, p. 221-235, 1974.

129 VANLOO, W. Luminescence of lead molybdate and lead tungstate. II. discussion. **Physica Status Solidi A**, v. 28, n. 1, p. 227-235, 1975.

130 RYU, J. H. et al. Microwave-assisted synthesis of BaMoO₄ nanocrystallites by a citrate complex method and their anisotropic aggregation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 413, n. 1-2, p. 144-149, 2006.

131 YANG, J. H. et al. Morphological and structural modulation of PbWO₄ crystals directed by dextrans. **Nanotechnology**, v. 19, p. 1-7, 2008.

132 SPASSKY, D. A. et al. Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates. **Radiation Measurements**, v. 38, n. 4-6, p. 607-610, 2004.

133 DONG, F. Q.; SHENG, W. Q. Synthesis of homogeneous bunched lead molybdate nanobelts in large scale via vertical SLM system at room temperature. **Applied Physics A**, v. 91, n. 1, p. 161-165, 2008.

134 BERNHARDT, H. Investigations of the orange luminescence of PbMoO_4 crystals. **Physica Status Solidi A**, v. 91, n. 2, p. 643-648, 1985.

135 LAGUTA, V. V. et al. Polaronic WO_4^{3-} centres in PbWO_4 single crystals. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 10, n. 32, p. 7293-7302, 1998.

136 MARTINI, M. et al. Shallow traps in PbWO_4 studied by wavelength-resolved thermally stimulated luminescence. **Physical Review B**, v. 60, n. 7, p. 4653-4658, 1999.

137 BLISTANOV, A. A. et al. Luminescence of crystals of divalent tungstates. **Crystallography Reports**, v. 50, n. 2, p. 284-290, 2005.

138 LOU, Z. D.; COCIVERA, M. Cathodoluminescence of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 9, p. 1573-1582, 2002.

139 SCZANCOSKI, J. C. et al. Morphology and blue photoluminescence emission of PbMoO_4 processed in conventional hydrothermal. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 14, p. 5812-5822, 2009.

140 BECKE, A. D. Density-functional exchange energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physics Review A**, v. 38, p. 3098-3100, 1988.

141 LEE, C. T. et al. Development of the colle-salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, 1988.

142 MUSCAT, J.; WANDER, A.; HARRISON, N. M. On the prediction of band gaps from hibrid functional theory. **Chemical Physics Letters**, v. 342, p. 397-401, 2001.