

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

**Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de
Ca(Mo,W)O₄ obtidos pelo Método dos Precursores
Poliméricos**

ADACI BATISTA CAMPOS

Tese de Doutorado

2007

ADACI BATISTA CAMPOS

**Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$
obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos**

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Araraquara
2007

Tese de Doutorado

ADACI BATISTA CAMPOS

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.
Araraquara, de março de 2007

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof. Dr. SIDNEY JOSÉ LIMA RIBEIRO
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Prof^a. Dr^a. IEDA LUCIA VIANA ROSA
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Centro de Ciências Exatas e de
Tecnologia, Departamento de Química

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS HERNANDES
Universidade de São Paulo - USP, Instituto de Física de São Carlos, Departamento
de Física e Ciência dos Materiais

DADOS CURRICULARES

ADACI BATISTA CAMPOS

1 DADOS PESSOAIS:

- 1.1 Nascimento: 30/11/1956
- 1.2 Nacionalidade Brasileira
- 1.3 Naturalidade: Amarante Maranhão
- 1.4 Estado Civil: Casada
- 1.5 Filiação:
Pai: Francisco Batista Filho. Mãe: Araci Nascimento Batista
- 1.6 Profissão: Professor de 1º e 2º Graus do Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, Unidade de Ensino Descentralizada de Imperatriz CEFET/UNEDI em Imperatriz Ma.
- 1.7 Documento de Identidade: RG nº. 16081982000-8 Ma
- 1.8 Cadastro de Pessoa Física: CPF nº. 125 765 223 00
- 1.9 Endereço: Rua Rua Alvarenga Peixoto nº 320 Aptº 203 Pq. Arnould Schimdt CEP 13566-135 São Carlos SP.

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1 Graduação
Curso de Engenharia Agrônômica, concluído em 1982, na Universidade Federal Rural da Amazônia, UFRA, Belém PA.

- 2.2 Curso Emergencial em Licenciatura Plena- ESQUEMA I, concluído em 1997, na Universidade Estadual do Maranhão- Centro de Estudos Superiores de Imperatriz UEMA-CESI. Com habilitação em Química.

3 Pós Graduação Mestrado

- 3.1 Mestrado em Química, concluído em outubro de 2003, Instituto de Química de Araraquara - UNESP.

- 3.2 Doutorado em Química, concluído em março de 2006, Instituto de Química de Araraquara- UNESP.

TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS:

Em Anais de Congressos:

CAMPOS, A. B., ZAGHETE, M.A, VARELA, J.A, SANTOS, C.O. P, GÓES, M.S, LONGO E, PIZANI, P.S, PONTES F. M. Study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous powders doped with manganese prepared by polymeric precursor method. In: Fourth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 2003, Guarujá –SP.

CAMPOS, A. B., ZAGHETE, M.A; PAIVA SANTOS, C. O; GÓES, M.S; VARELA, J.A. LONGO, E; PIZANI, P.S; PONTES, F. M. Fotoluminescência em pós de BaTiO₃ amorfo dopados com manganês e níobio preparados pelo método dos precursores poliméricos. In: 48_ Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba-PR.

A. B. CAMPOS. M. F. C. GURGEL, J. R. SAMBRANO, E. ORHAN, M. S. GOES, J. M. ZEPON, M. R. BARROS, C. O. PAIVA – SANTOS, J. A. VARELA, E. LONGO Photoluminescence of Mn doped barium titanate powders. In: 2004. III Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu-PR.

I. A. SOUZA; M. S. GÓES; L. G. P. SIMÕES; **A. B. CAMPOS**; C. O. PAIVA-SANTOS; M. CILENSE; L. P. S. SANTOS; M. F. C. GURGEL; E. LONGO. Photoluminescence in amorphous Ba_xSr_{1-x}(Ti_ySn_{1-y})O₃. In: III Encontro da SBPMat-Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2004, Foz do Iguaçu-PR.

ADACI, B. CAMPOS; MÁRCIA T. ESCOTE; MIRYAN R. JOYA; MÍRZIA J. MONTEIRO; IÊDO, A. SOUZA; JOSÉ A. VARELA; ELSON LONGO. The presence of the photoluminescence effect on disordered Ca(Mo, W)O₄ compounds. In: IV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2005, Recife PE.

A. B. CAMPOS, M. T. ESCOTE, M.R. JOYA, E. LONGO J. A. VARELA Fotoluminescência em pós de Ca(Mo_{0,8}W_{0,2})O₄ preparados pelo método dos precursores poliméricos, In: 49_ Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro-SP.

I. A. SOUZA; A. Z. SIMÕES; **A. B. CAMPOS**; J. A. VARELA; E. LONGO. Ferroelectric and dielectric properties BST/BST:Sn thin films synthesized by the polymeric precursor method. In: 50_ Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. SC.

ADACI, B. CAMPOS, JOSE W. M. ESPINOSA. MARIA TERESA FABBRO, MIRYAN R. JOYA, IÊDO A. SOUSA, ÉLSON LONGO, JOSÉ A. VARELA. Photoluminescence of Ca(Mo,W)O₄ thin films: In: V Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2006, Florianópolis SC

Em Periódicos Internacionais

J. R. SAMBRANO; E. ORHAN; M. F. C. GURGEL; **A. B. CAMPOS**; M. S. GO´ES
C. O. PAIVA-SANTOS; J. A. VARELA; E. LONGO. Theoretical analysis of the
structural deformation in Mn-doped BaTiO₃. Chemical Physics Letters, v. 402,
p.491–496, 2005.

M. F. C. GURGEL; J. W. M. ESPINOSA, **A. B. CAMPOS**, I. L. V. ROSA, M. R.
JOYA; A. G. SOUZA, M. A. ZAGHETE, P. S. PIZANI, E. R. LEITE, J. A.
VARELA; E. LONGO. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn
powder: Experimental and theoretical modeling. Journal of Luminescence.
doi:10.1016/j.jlumin.2006.11.011.

DEDICO

Aos meus queridos pais, Araci e Francisco,

A minha filha Larissa.

Aos meus irmãos queridos, Francisco, Iolanda, Neide, Socorro, Charles, Roberto (in memória), Regina, Reginaldo e Franciara,

Aos meus sobrinhos, lindos! Pela certeza que a vida se renova em cada um deles.

A minha tia Vina pelo exemplo de vida.

AGRADECIMENTOS:

A Deus, o senhor da vida e da sabedoria.

À minha família, pelo apoio e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elson Longo, pela compreensão, estímulo e enriquecimento com seu saber. Serei sempre sua seguidora na escola da vida.

À Prof^a Dr^a Maria Aparecida Zaghete Bertochi, pela amizade, orientação e exemplo de dedicação e compromisso.

Aos Professores: Dr. José Arana Varela, Dr. Carlos Paiva, Dr. Mario Cilense e Dr. Massao.

Aos Laboratórios de Física da UFSCar e da USP pelas medidas de Fotoluminescência.

Aos amigos e companheiros do LIEC Araraquara: Márcio Bertolini, pela valiosa ajuda apoio e amizade, e os demais colegas com quem também sempre pude contar Alejandra, Daniela, Rossano, Gisele, Amauri, Zezinho (Éderson), Norberto, Celminha e Ronald.

Aos colegas do LIEC UFSCar, Laércio, Marcos, Alberth, Dani, Fernanda, Renata, Rosana, Mario, José Waldo, Ana Paula, Tânia, Kirian, Marcinha, Diogo, Sergio Leal, Iedo, Prf^a Ieda, Fabiana, Valéria Longo, Elaine, Graziela, Viviane, Giovanni, Cris Vila, Zizo, Sr. João, Rorivaldo e Ismael.

À Minha grande amiga e comadre Madalena,

Às funcionárias do IQ UNESP e amigas Neide, Maria do Carmo, Luísa, Irene e Vilma.
Amigos que conquistei e que me ajudaram muito, jamais me esquecerei de vocês.

Às amigas, companheiras nas horas mais difíceis Graça e Mírzia.

Aos meus colegas do CEFET/UNED pelo apoio e compreensão.

A SPG: Sandra, Célia e Patrícia.

Ao Instituto de Química de Araraquara, todos os professores e funcionários, a minha gratidão pela acolhida, o convívio saudável e a possibilidade de realização deste curso.

Não vai ser em vão
Que fiz tantos planos de me enganar
Como fiz enganos de me encontrar
Como fiz estradas de me perder
Tom Jobim

SUMÁRIO

RESUMO	12
ABSTRACT	13
1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Molibdatos e Tungstatos	14
1.2 Características Estruturais	18
1.3 Luminescência	20
1.4 Espalhamento Raman	22
1.5 Método dos Precursores Poliméricos	24
2 OBJETIVOS	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1 Obtenções dos Pós Cerâmico	27
3.1.1 Preparação do sistema CaMoO_4	28
3.1.2 Preparação do sistema CaWO_4	30
3.1.3 Preparação dos sistemas misturados $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$.	30
3.2 Caracterizações dos pós cerâmicos	31
3.2.1 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial	31
3.2.2 Difração de raios X	31
3.2.3 Absorção na região do infravermelho (IV)	33
3.2.4 Espectroscopia Raman	33
3.2.5 Espectroscopia na Região do Uv-Vis	34
3.2.6 Calculo do “gap” óptico de energia	34
3.2.7 Fotoluminescência	36
3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 Análises termogravimétricas e Calorimetria Exploratória Diferencial	38
4.2 Difração de raios X	43
4.3 Parâmetros de rede	51
4.4 Absorção na região do infravermelho	57
4.5 Espectroscopia Raman	66
4.6 Espectroscopias na Região do UV-Visível	76
4.7 Fotoluminescência	82
4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão	102

Tese de Doutorado

5 CONCLUSÕES	113
6 PERSPECTIVAS FUTURAS	114
7 REFERÊNCIAS	116

RESUMO

Os molibdatos e tungstos têm grande aplicação tecnológica devido principalmente às suas propriedades eletro ópticas e fotoluminescentes. Neste trabalho pós de molibdatos tungstos de cálcio baseados na composição $[Ca(Mo_{1-x}W_x)O_4]$, onde ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, e 1,0$) foram preparados e suas estruturas cristalinas identificadas. Uma conexão entre a propriedade luminescente e a desordem estrutural, na contribuição do espectro de luminescência foi realizada considerando os diferentes sistemas e as temperaturas de tratamento térmico. As propriedades estruturais e fotoluminescentes foram avaliadas tendo como referencial os compostos $CaMoO_4$ e $CaWO_4$. Esses sistemas foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, o que possibilitou a obtenção da fase cristalina em temperaturas inferiores a $500^\circ C$. Os pós preparados por esse processo químico foram caracterizados utilizando as técnicas termogravimétricas/calorimetria TG/DSC, difração de raios X (DRX), Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IR), Raman, Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis), Fotoluminescência (FL), e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados da análise térmica TG/DSC mostraram que a temperatura de cristalização se desloca para valores mais elevados com o aumento do W. Nos difratogramas de raios X, foi observada a formação da fase em todos os sistemas preparados a partir de $450^\circ C$. Por meio da espectroscopia Raman observou se que o W induz a desordem na estrutura. A emissão da fotoluminescência à temperatura ambiente com excitação de $350,7\text{ nm}$ foi observada em todas as amostras tratadas de 450 até $700^\circ C$. Um mecanismo foi proposto para explicar e relacionar os resultados da FL em função das variações estruturais com a temperatura de tratamento das amostras.

ABSTRACT

The molybdates and tungstates have a great technologic potential mainly due to their electro optical and photoluminescent properties. In this work molybdate tungstate of calcium $[\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4]$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8, e 1,0$) powders were prepared and their crystalline structure characterized. A connection between the luminescent properties and the crystalline structure disorder in the contribution of the luminescence spectra was discussed regarding to different amount and heat treatment temperatures. The structural and photoluminescent properties were evaluated based on CaMoO_4 and CaWO_4 compounds. These systems were synthesized by the polymeric precursor method which made possible the obtaining of the phase at temperatures lower than 500°C . The prepared powders by this method were characterized by thermogravimetric and differential scanning calorimetry technique (TG/DSC) X ray diffraction (XRD), Infra red (IR), Raman, UV-Visible spectroscopy, photoluminescence (PL) and finally by transmission electronic microscopy (TEM). In addition, the thermal analysis results showed that the temperature of crystallization shifts to higher values when the W concentration is increased the phase is obtained in all systems up to 450°C as evidenced by the XRD results. By the Raman results, it was observed that W promote short range disorder the PL measurements accomplished at room temperature and 350.7 were observed in all samples treated from 450 to 700°C . A mechanism was proposed to explain the results in function of the structural charges as the temperature treatment increase.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais cerâmicos com propriedades ópticas é de grande importância tecnológica. Fatores como, a presença de defeitos estruturais, o tempo e a temperatura de tratamento térmico, são determinantes dessa propriedade e conseqüentemente de suas aplicações [1-4].

Sob o ponto de vista do potencial das aplicações, lâmpadas fluorescentes econômicas em energia, imagem médica de raios X, tubo de televisão, tomógrafo computadorizado, lasers, são alguns exemplos do uso desses materiais [2]. As radiações α e γ podem ser detectadas por materiais luminescentes usualmente chamados cintiladores cujo uso em diagnósticos médicos é de fundamental importância [2,3].

Na busca desses novos materiais várias técnicas de preparação estão sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar e otimizar suas propriedades. Conseqüentemente, o método de síntese convencional tem sido substituído, com sucesso, por outros métodos não convencionais [4].

O Método dos Precursores Poliméricos se destaca entre as várias técnicas de síntese, por apresentar um custo relativamente baixo e eficiência significativa na obtenção de vários óxidos complexos com múltipla composição catiônica. Esse método parte do princípio básico da imobilização dos íons metálicos em uma resina polimérica [4, 5, 6,].

Neste trabalho foram estudados tungstatos molibdatos de cálcio do tipo $\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$, onde $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$ e $1,0$, obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Uma análise estrutural e óptica foi realizada no sentido de verificar a influencia da temperatura nas propriedades ópticas e luminescentes assim como a relação do espectro de emissão com a composição e a ordem e desordem da estrutura cristalina.

1.1 Molibdatos e Tungstatos

Os materiais cerâmicos pertencentes à família dos molibdatos e tungstatos têm uma longa história de aplicações eletro ópticas e fotoluminescentes [7]. Devido ao potencial de aplicações, eles se tornaram objeto de extensivas pesquisas. Entretanto, o elevado e contínuo interesse nesses materiais se devem às suas excelentes propriedades ópticas e estruturais, as quais formam a base do seu largo uso como fósforos, cintiladores detectores [8], fotoanodos, hospedeiros para laser do estado sólido e fibras ópticas [9]

A partir de um trabalho realizado por Kröger, em 1948, no qual relatou as propriedades luminescentes de materiais com estrutura scheelita e suas respectivas soluções sólidas, uma considerável quantidade de dados tem sido [8,10] apresentada na literatura, sobre a emissão das scheelitas, resultando, portanto num legado enorme de pesquisas.

Dentre esses materiais, destacam-se os molibdatos e tungstatos de cálcio, importantes materiais inorgânicos, que ocorrem naturalmente como minerais e também podem ser produzidos sinteticamente. Os nomes associados aos minerais desses materiais são: powellite (CaMoO_4) e scheelite (CaWO_4). O nome scheelita é também utilizado para descrever a estrutura cristalina comum desses materiais com fórmula geral ABO_4 [11].

Atualmente a atrativa propriedade luminescente dos molibdatos e tungstatos desperta atenção principalmente pela possibilidade das várias aplicações. Nesse sentido, a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e no comprimento de onda longo [4, 12]

As diversas pesquisas sobre esses materiais [4,13-18] 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 transferência 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, W. e Van Der Waals, J. H. [18] mostraram que o estado excitado é fortemente distorcido devido ao efeito Jahn Teller e o estado emissor, é um estado tripleto.

O tungstato de cálcio (CaWO_4) que é o mais representativo dessa classe de materiais, foi exclusivamente usado, durante 75 anos, como intensificador de raios X. [19].

Os espectros de emissão do tungstato de cálcio (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 [20]. A emissão no azul foi identificada inicialmente no CaWO_4 e atribuída à transição do tipo transferência de carga. Essa transição ocorre, via mecanismo excitônico, dentro do grupo tetraédrico e é considerada uma emissão intrínseca [21]. Enquanto que, a emissão no verde foi atribuída ao centro defeituoso (WO_3) como consequência do mecanismo de recombinação elétron buraco [22].

A natureza dos centros de luminescência verde nas scheelitas, sob o efeito dos defeitos intrínsecos e impurezas, no CaWO_4 foi investigada. A intensidade da banda de emissão em 550 nm observada sob a excitação de 250 e 285 nm foi relatada considerando a concentração de vacâncias de oxigênio e impurezasceptoras [23].

Nanopartículas de CaWO_4 obtidas pelo método hidrotermal 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 [24].

Kodaira et al [25], prepararam compostos de tungstatos dopados com Eu pelo método dos precursores poliméricos. O método de síntese e as propriedades luminescentes desses compostos foram investigados. O Raman e IR indicaram apenas um tipo de tetraedro (WO_4).

Por outro lado, Tyner e Crickamer [26] estudaram 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} (\sim 724 e 578 nm), para os molibdatos e 19000 e 22000 cm^{-1} (\sim 520 e 450 nm) par os tungstatos,

Groenink, Hakfoort e Blasse [27] analisaram o espectro de emissão do CaMoO_4 e do CaWO_4 preparado por mistura de óxidos, sob diferentes condições de excitações no ultravioleta. A natureza das emissões, observadas a longo e curto comprimento de onda foram analisadas em função da energia de excitação. Nas amostras do CaMoO_4 foram observadas luminescência na região do verde e laranja quando excitadas a 4,0 e 5,0 e 3,9 eV respectivamente. No CaWO_4 duas bandas de emissão também foram observadas, na região do azul, resultado da excitação a 4,8 eV e na região do verde sob a excitação de 4,6 eV.

A natureza das emissões no comprimento de onda curto desses compostos foram atribuídas a transições dentro dos grupos MoO_4 ou WO_4 , e a natureza da emissão no comprimento de onda longo atribuídas aos grupos MoO_3 e WO_3 .

O molibdato de cálcio dopado com chumbo foi preparado pelo método de síntese de combustão por Yang, P.; Yao, G. Q. e Lin, J. H. [28] os quais analisaram a influencia do dopante, método de síntese e 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 é devido a transições de transferência de carga envolvendo os Pb^{2+} - Ca^{2+} e o (d^0).

As características luminescentes, rendimento e tempo de decaimento, dos cristais de CaMoO_4 , com estrutura scheelita, crescidos pela técnica Chochralski, foram estudadas por Mikihrin e colaboradores [30] sob excitação de raios X. De acordo com os resultados eles destacaram a eficiência desses materiais para aplicações em cintiladores.

Nanopartículas de CaMoO_4 foram preparados por Ryu e colaboradores [31] pelo método Pechini modificado, usando irradiação de microondas. A propriedade fotoluminescente, cujo espectro foi obtido sob excitação de 240 nm, foi analisada em função da temperatura e tamanho de partícula.

As características estruturais assim como a estabilidade dos molibdatos e tungstatos têm sido investigadas por meio da espectroscopia Raman. Suas

propriedades ópticas têm revelado vantagens essenciais para aplicação em laser Raman. Os espectros têm sido investigados sob influência da temperatura e da pressão [32]. A correlação do valor da largura a meia altura com as peculiaridades do espectro e a dependência da temperatura no alargamento e deslocamento das frequências do modo $\nu_1(A_g)$ são avaliadas. As linhas intensas no espectro Raman, que correspondem às vibrações simétricas nos grupos iônicos moleculares é uma das características desejadas para tal aplicação [33-38].

1.2 Características Estruturais

O cristal CaMoO_4 é isoestrutural ao CaWO_4 , sua estrutura foi reportada pela primeira vez por Sleight [39] como sendo pertencente ao grupo das scheelitas. As scheelitas são caracterizadas pelo grupo espacial $I4_1/a$ (n° 88), grupo pontual C_{4h} ($4/m$) e sistema cristalino tetragonal dipiramidal centrossimétrico. Possuem fórmula molecular ABO_4 em que os cátions A têm número de coordenação 8 em uma aproximação dodecaédrica, e os cátions B, coordenação 4 em uma aproximação tetraédrica em relação aos oxigênios. São normalmente óxidos binários, sejam nas formas sintéticas ou naturais. Muitos molibdatos de formação AMoO_4 possuem a estrutura das scheelitas, mas eventualmente, podem ter a estrutura da volframita quando submetidos à pressão que possui um volume de célula unitária menor que o das scheelitas [40].

A estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: o sítio do cálcio com coordenação oito, e o sítio tetraédrico do molibdênio ou tungstênio. Cada vértice do sítio do cálcio, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de cálcio (dois para cada oxigênio) [39-40]. A Figura 1, ilustra parte da estrutura do CaMoO_4 (tipo scheelita) com arranjo estrutural do cálcio em sítio dodecaedro e o sítio tetraédrico do MoO_4^{2-} . A representação estrutural da Figura 1 foi obtida usando o programa Diamond Versão 2.1 e os dados cristalográficos do CaMoO_4 da literatura [39].

A Figura 2 ilustra a representação da estrutura cristalina tipo scheelita ($I4_1/a$, $Z = 4$) em ambiente de coordenação. Os átomos de oxigênio estão em um arranjo cúbico simples distorcido e os cátions A^{2+} e B^{6+} estão coordenados por oito e quatro oxigênios respectivamente. [41].

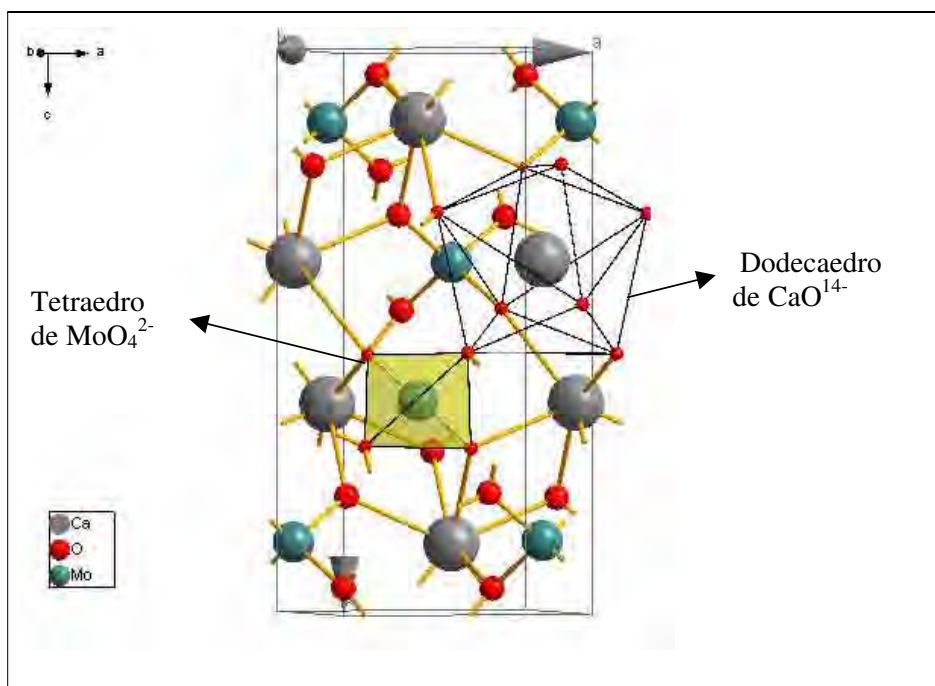


Figura 1: Parte da estrutura do CaMoO_4 (tipo scheelita) com arranjo estrutural do cálcio em sítio dodecaedro e o sítio tetraédrico do MoO_4^{2-} .

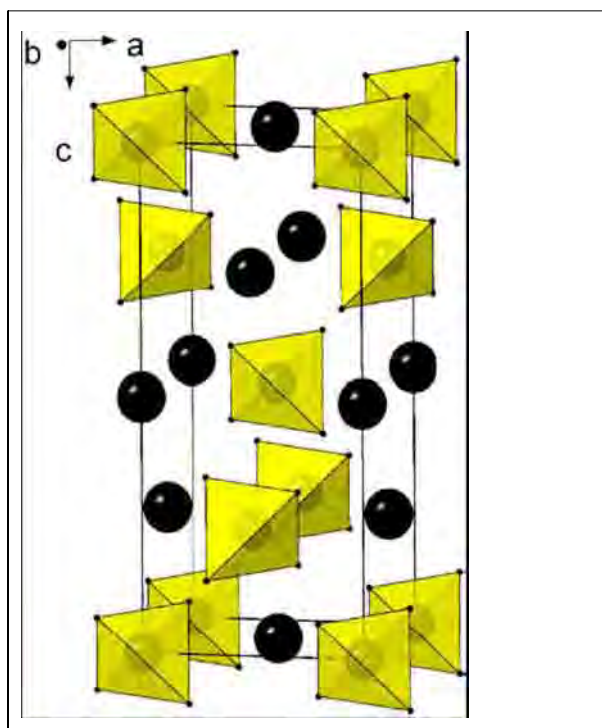


Figura 2: Estrutura cristalina scheelita ($I4_1/a$, $Z = 4$) em ambiente de coordenação. [41].

1.3 Luminescência

Entende-se por luminescência o processo pelo qual um material gera radiação não térmica (depende das características do tipo de material). Assim, a luminescência é a emissão de luz por meios diferentes da combustão e por isso ocorre em temperaturas mais baixas do que as requeridas pela combustão. [42].

De modo geral, quando os elétrons de um sólido são excitados por absorção de radiação eletromagnética, eles não permanecem muito tempo nos respectivos níveis mais altos, decaem por vários processos competitivos. Se o processo de decaimento mais provável envolve a emissão de radiação eletromagnética na região visível do espectro, dizemos que existe luminescência. Nos sólidos semicondutores, a luminescência está ligada às impurezas e aos defeitos estruturais. Quando um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, deixa naquela uma lacuna (buraco), ou seja, um nível incompleto (Fig. 3). Se a rede contiver defeitos que originem níveis de energia entre as bandas (“gap”), um elétron da banda de condução ou de um nível de energia inferior a esta pode preencher buraco na banda de valência ou em níveis acima desta [42-43].

A luminescência é caracterizada pela fonte de energia em que se obtém o estado excitado. Se fótons da luz visível ou ultravioleta forem usados para excitação, a emissão de luz será chamada fotoluminescência. Na fotoluminescência temos tanto a fluorescência, como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin do elétron (estado singleto) e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida curto que leva a uma emissão imediata de luz ($<10^{-5}$ a 10^{-8} segundos). Ao contrário, uma mudança de spin do eletrônico (estado tripleto), acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair (10^{-4} vários segundos) [42-44].

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos os que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas [8].

Diversos modelos são utilizados para explicar a fotoluminescência em semicondutores como, por exemplo, o modelo baseado nas ligações oscilantes carregadas (CDB). Nesse modelo as ligações incompletas, formam defeitos carregados identificados por D^+ e D^- que geram níveis de energia próximos as bandas no “gap”, ou seja: abaixo da banda de condução e acima da banda de valência. O modelo baseado na alternância do par de valência (VAP), onde pares com valências alternadas (denominados C^{1-} e C^{3+}) geram defeitos carregados pelo aprisionamento de elétrons ou buracos podem originar níveis de energia rasos e profundos no “gap” [45-48].

No modelo de banda larga (Fig. 3), há estados localizados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais, capazes de excitar os eletros capturados. De acordo com esse modelo há estados vazios localizados ligados a defeitos pontuais tais como vacâncias de oxigênio no “gap”. Os estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução promovem os elétrons para banda de condução, por absorção de fótons, criando pequenos polarons. Os polarons interagem com buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam excitons auto aprisionados (STE) que contribuem para emissão da fotoluminescência [49-51].

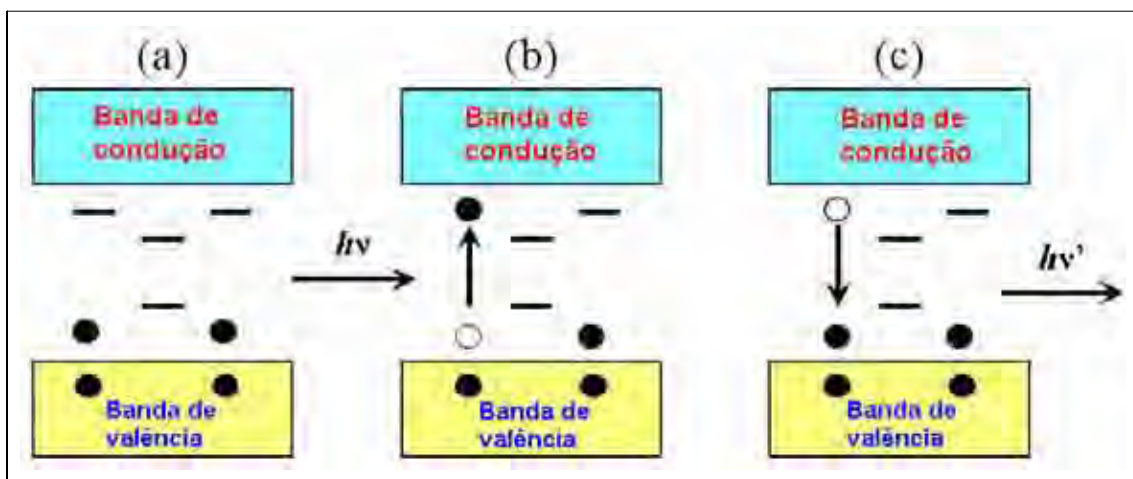


FIG. 3: Modelo banda larga: (a) antes da excitação, (b) Excitação /Formação do STE, (c) Após a excitação / recombinação do e^- e h^+ [49].

1.4 Espalhamento Raman

A Espectroscopia Raman, é uma técnica de caracterização de materiais que se baseia na observação do fenômeno do espalhamento inelástico de luz pela matéria ou efeito Raman.

O efeito Raman permite identificar as estruturas moleculares com base nos modos vibracionais. Esse efeito é observado quando um feixe de radiação monocromática passa através de uma amostra que contém moléculas suscetíveis a alterações em sua polarizabilidade à medida que vibram. Essa variação na polarizabilidade da molécula ocorre quando a densidade eletrônica da molécula se contrai e se alonga alternadamente. O resultado dessa variação na polaridade da molécula é a modulação da luz espalhada na frequência da vibração. Dessa forma, o dipolo oscilante induzido irradia na frequência da luz incidente e nas frequências correspondentes a soma e a diferença daquela frequência em relação às frequências vibracionais moleculares.

É importante destacar que a frequência de radiação excitante na espectroscopia Raman deve ser inferior às energias eletrônicas de molécula, para que não ocorra qualquer absorção da luz incidente. Quando a substância absorve na região de excitação, ocorre uma reabsorção dos sinais Raman tornando muito difícil a detecção dos mesmos. É de fundamental importância a escolha da frequência de excitação. Ela deve situar-se abaixo da maior parte das transições eletrônicas e acima da maior parte das frequências vibracionais fundamentais. Na espectroscopia Raman a amostra é irradiada por um feixe de laser na região do visível e a luz espalhada também é observada nesta região [5, 51].

No espalhamento Raman um fóton ao incidir sobre a molécula e ser absorvido, pode excitá-la a um estado cuja energia é muito maior que a energia do modo de vibração. Porém, esses estados excitados são muito instáveis e a molécula rapidamente cai para estados de menor energia. A molécula pode, por exemplo, voltar ao estado fundamental, re-emitindo um fóton, com a mesma energia do fóton incidente, o que para todos os efeitos, o fóton incidente, foi simplesmente espalhado, sem perder nada de sua energia inicial; esse processo é chamado de espalhamento Rayleigh, Figura 4.

Entretanto, em alguns casos, a molécula não retorna ao estado fundamental. Depois de decair, ela fica no estado vibracional com parte da energia. Nesse caso, o fóton que é re-emitido em uma direção qualquer, terá sua energia diminuída. A molécula e sua vibração retiram energia do fóton. Esse é um tipo de espalhamento Raman. No entanto, existe outra possibilidade. A molécula pode já estar vibrando com uma determinada energia e quando o fóton incide sobre ela, pode levá-la a uma energia bem mais alta e desse estado à molécula decai, só que agora para o estado fundamental. No processo, um fóton de energia é emitido com maior energia. Portanto, o processo Raman pode produzir fóton com energia maior ou menor que a energia do fóton incidente [44].

Quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, o processo é chamado de Stokes (Fig. 4). No caso em que a energia do fóton aumenta, retirando energia de vibração da molécula, o processo é chamado de anti-Stokes. (Fig. 4)

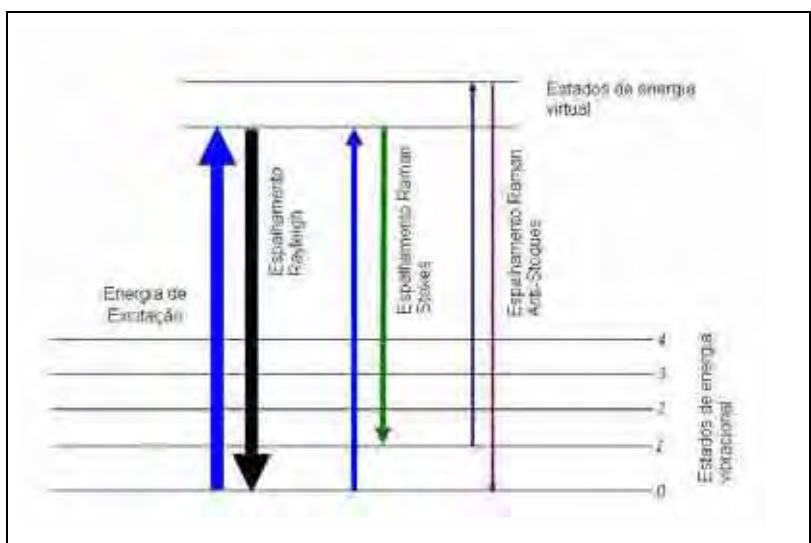


Figura 4: Diagrama energético para o espalhamento Rayleigh e o espalhamento Raman (Stokes e Anti Stokes) [51].

1.5 Método dos Precursores Poliméricos

Pós de molibdatos e tungstos são geralmente sintetizados pelo método convencional de reações do estado sólido (método cerâmico ou mistura de óxidos). Todos os métodos relacionados à preparação desses materiais necessitam de altas temperaturas e difíceis condições de reação como os métodos de coprecipitação, combustão e de reação do estado sólido [8].

No método de reação do estado sólido, óxidos metálicos ou carbonatos (ou outros sais apropriados) é misturada, freqüentemente moída para intensificar a homogeneidade e reduzir o tamanho de partículas, então esta mistura é calcinada alta temperatura para permitir a interdifusão dos cátions.

A princípio, é mais difícil obter uma mistura homogênea e ela é constituída, em geral, de partículas grosseiras. O princípio da reação é rápido porque os caminhos de difusão são curtos, mas à medida que cresce a camada do produto, os caminhos de difusão dos íons se tornam mais longos e a reação fica cada vez mais lenta [6].

O método dos precursores poliméricos como um método Pechini [52] modificado pode ser o mais apropriado entre os diversos processos químicos, porque os cátions rigidamente fixos são dispersos homogeneamente na rede do polímero e tem possibilidade de segregar mesmo durante a pirólise. Por esse método vários óxidos como o BaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 e CaWO_4 foram preparados com sucesso[4-6] .

A química básica envolvida no método dos precursores poliméricos é relatada para a formação de complexos metálicos, como também, na reação de desidratação de um ácido α -hidroxicarboxílico e um álcool polihidróxido, isto é, esterificação. Ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) são o par mais amplamente utilizado neste processo. Sob aquecimento, AC com EG sofrem esterificação para produzir uma resina poliéster, assegurando a distribuição homogênea dos íons metálicos constituintes.

Muitos íons metálicos diferentes de cátions monovalentes formam polímero muito estáveis com AC, uma vez que o AC é um composto polibásico que tem três grupos ácidos carboxílicos e um grupo alcoólico na molécula. A habilidade potencial

do AC para complexar uma larga faixa dos íons metálicos em uma mistura solvente de EG e água é de fundamental importância, especialmente para sistemas envolvendo cátions que possam ser facilmente hidrolizados na forma de precipitados insolúveis.

A esterificação do AC ocorre facilmente na presença de EG a temperaturas moderadas (100-150°C). O produto resultante, entretanto, contém dois grupos hidroxil alcoólicos (-OH) e dois grupos ácidos carboxílicos (-COOH), de forma que ele pode reagir de novo com outro AC ou EG para formar uma estrutura polimérica.

Um aspecto importante do método dos precursores poliméricos é que o complexo individual metal-AC pode ser imobilizado em uma rede poliéster, enquanto a estequiometria inicial dos íons metálicos é preservada durante a polimerização. O princípio do método dos precursores poliméricos é obter uma resina polimérica que inclui, casualmente, polímeros ramificados, e ao longo dos quais os cátions são distribuídos uniformemente. Aquecendo a resina polimérica a altas temperaturas (acima de 300°C) ocorre uma quebra do polímero, e um tratamento térmico adicional apropriado produz um pó fino de óxido.

Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a segregação menos pronunciada de vários cátions aconteceria durante a pirólise por causa da baixa mobilidade dos cátions. Devido a este caráter notável, a rota dos precursores poliméricos apresenta vantagens em relação a outros métodos químicos de via úmida, sendo utilizado em particular na síntese de óxidos multicomponentes complicados, na qual é crucial a obtenção de um precursor homogêneo com elementos bem distribuídos em solução.

O método dos precursores poliméricos é bastante atrativo por produzir óxidos homogêneos até quando a composição é muito complicada. Todavia, o método geralmente sofre por ter problemas específicos, tal como a remoção efetiva de grandes quantidades de orgânicos e redução do volume durante o tratamento térmico [52-55].

2 OBJETIVOS

- ❖ Sintetizar pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ com x variado de 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 por intermédio do Método dos Precursores Poliméricos e avaliar as propriedades estruturais e fotoluminescentes desses pós sob diferentes temperaturas de calcinação.
- ❖ Analisar o perfil da decomposição térmica dos “precursores poliméricos” sob a influência da relação Mo/W.
- ❖ Analisar pela difração de raios X a formação da fase cristalina e possíveis fases secundárias.
- ❖ Analisar a influencia da temperatura de calcinação nas características estruturais, parâmetro de rede e no tamanho de cristalitos.
- ❖ Investigar a influencia da relação Mo:W na formação do espectro luminescente em função da temperatura de calcinação.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenções dos Pós Cerâmico

Os sistemas propostos nesse trabalho (Tabela 1) foram preparados pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Foram sintetizados os seguintes sistemas:

TABELA 1: Sistemas preparados e respectivos códigos.

SISTEMA	CÓDIGO
CaMoO ₄	CM
CaWO ₄	CW
Ca(Mo _{1-x} W _x)O ₄ x =0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0	CMW

Os sistemas CM e CW foram utilizados como referência para as análises dos sistemas Ca(Mo_{1-x}W_x)O₄ misturados.

Os reagentes utilizados na síntese dos pós cerâmicos de CM, CW e CMW, estão descritos na Tabela 2

TABELA 2: Materiais utilizados na síntese dos pós.

REAGENTES	FÓRMULA MOLECULAR	FORNECEDOR	PUREZA (%)
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,5
Carbonato de Cálcio	CaCO ₃	Aldrich	99
Ácido Tungstico	H ₂ WO ₄	Vetec	98
Ácido Molibidico	CaMoO ₄	Synth	85
Ácido Nítrico	HNO ₃	Merk	65
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Merk	99

3.1.1 Preparação do sistema CaMoO_4

Para o preparo do sistema CM, dissolveu-se uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico em água destilada, sob agitação constante, e aquecimento entre 70 a 90°C. Após a completa dissolução do ácido cítrico (AC), adicionou-se lentamente o ácido molibídico como precursor do molibdênio, mantendo-se as condições de agitação e temperatura. Posteriormente, uma quantidade de carbonato de cálcio (precursor do Ca) foi adicionada ao citrato de molibdênio formando um complexo.

A estequiometria entre ácido cítrico/metálico utilizada foi 3:1 (razão molar) e a relação molar entre os cátions metálicos foi de 1:1. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento e com a adição de etileno glicol na proporção (em massa) ácido cítrico/etileno glicol (AC/EG) de 60/40 promoveu-se então a polimerização do complexo. Não houve a necessidade de ajuste de pH nesse processamento.

3.1.2 Preparação do sistema CaWO_4

O CW foi preparado seguindo o mesmo procedimento utilizado para o preparo do CM. Entretanto, houve a necessidade de se ajustar o pH com hidróxido de amônio para valores entre 8 e 10, para que houvesse a dissolução do ácido tungstico na solução de ácido cítrico. Após completa dissolução foi adicionado lentamente, sob agitação e aquecimento, o carbonato de cálcio. Com a adição do cálcio o pH foi novamente ajustado para valores entre 2 e 3 com ácido nítrico para evitar a sua precipitação. Ao formar uma solução estável o etileno glicol foi adicionado para promover a polimerização.

3.1.3 Preparação dos sistemas misturados $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$.

Os compostos mistos $\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ (0,2W; 0,4W; 0,6W e 0,8W) foram obtidos misturando-se os citratos de tungstênio e de molibdênio nas proporções estequiométricas definidas. Após a completa dissolução adicionou-se o carbonato de cálcio. Nessa fase foi necessário novo ajuste de pH com ácido nítrico para valores entre 2 e 3. Em seguida adicionou-se o etileno glicol. As soluções foram mantidas sob agitação constante na faixa de temperatura de 70 a 90°C para que ocorresse a

reação de poliesterificação e evaporação do excesso de água, obtendo-se soluções límpidas e homogêneas com os cátions metálicos distribuídos na matriz orgânica. Após a eliminação de parte do solvente, uma resina viscosa ou resina polimérica foi.

A resina polimérica foi pré-calcinada a 300°C por 2 horas, com razão de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera ambiente, Nesta etapa ocorreu uma decomposição parcial do polímero e a conseqüente liberação de gases, obtendo-se assim um precursor com estrutura porosa e frágil com grande quantidade de material orgânico.

O precursor obtido foi facilmente desaglomerado em almofariz e peneirado. O material foi então calcinado em diferentes temperaturas entre 350 e 700°C durante 4 horas em cadinhos de alumina com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera ambiente. Posteriormente, os pós foram devidamente caracterizados. Na Figura 5 é apresentado um fluxograma de preparação da resina precursora dos sistemas.

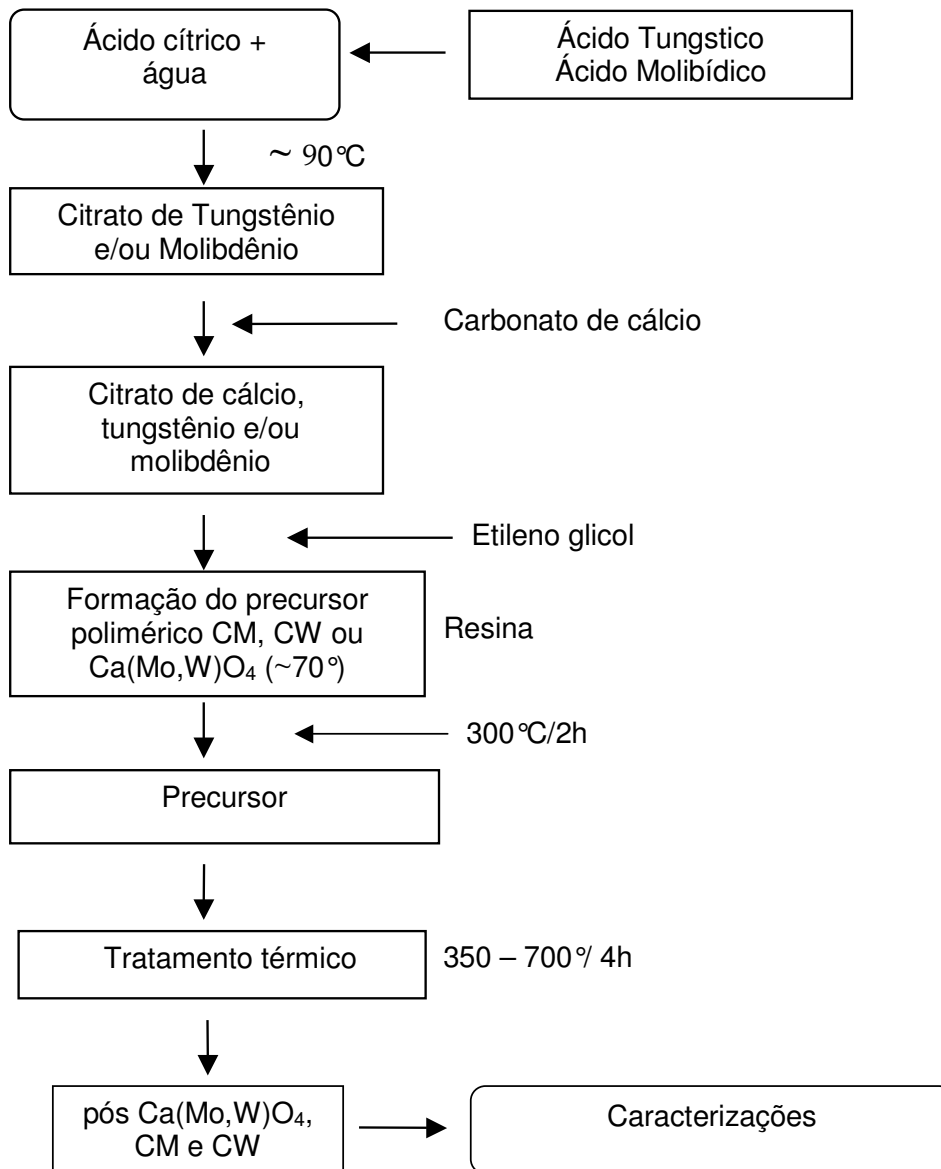


FIGURA 5: Fluxograma de preparação dos pos cerâmicos

3.2 Caracterizações dos pós cerâmicos

3.2.1 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises Termogravimétricas (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – “*Differential Scanning Calorimetry*”) foram realizadas para se obter parâmetros importantes na caracterização dos pós como a temperatura de cristalização e de formação de fases. Essas técnicas possibilitam um conhecimento das alterações que o aquecimento pode provocar na massa do composto, fornecendo informações sobre a estabilidade térmica do material [56].

Os ensaios foram realizados em um analisador térmico da marca NETZSCH, modelo STA 409, utilizando atmosfera de oxigênio sob fluxo constante de 50 cm³/min, razão de aquecimento de 10°C/min, a partir da temperatura ambiente até o limite de 900°C, usando cadinho de alumina.

3.2.2 Difração de raios X

Para que ocorra a difração dos raios X é necessário que a equação de Bragg $\lambda = 2d \sin \theta$ seja satisfeita. Admitindo-se que um feixe monocromático de determinado comprimento de onda (λ) incide sobre um cristal a um ângulo θ , chamado de ângulo de Bragg, d é a distância entre os planos dos átomos e n a ordem da difração [57]. A difração de raios X em que: o comprimento de onda dos raios espalhados é fixado e o ângulo de varredura do material varia, é classificada como difração de raios X pelo método do pó. Este método envolve a difração monocromática dos raios X por uma amostra na forma de pó sendo, portanto um método geral o que foi utilizado para a obtenção dos difratogramas dos compostos estudados [57-58].

Dentre as técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, permitindo acompanhar a evolução das fases e possibilitando a determinação de sua estrutura cristalina.

Para verificar a estrutura e evolução das fases nas amostras utilizou-se um Difratorômetro (RIGAKU, DM Max 2500 PC), 40 KV, 150 mA, radiação de $K\alpha Cu$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$); com tempo de contagem de 3s e o intervalo de 2θ entre 10° e 70° . Para o refinamento de Rietveld, as medidas foram tomadas com intervalo de 2θ entre 10° e 120° .

3.2.2.1 Refinamento pelo Método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld permitiu a identificação de fases e a determinação dos parâmetros de rede dos materiais analisados.

Para os refinamentos pelo método de Rietveld foi utilizado o programa GSAS (STEPHENS, P.W, 1999, v.32, p. 281-289) com a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings para ajustar os perfis dos picos, o modelo de Fingels et al (FINGER, COX & JEPHCOAT. A, 1994) para ajustar a assimetria dos picos e o modelo de P. Stephe para a anisotropia de microdeformação [60].

3.2.2. 2 Tamanhos de cristalito

A difração de raios X também pode ser utilizada para identificar tamanhos médios dos cristalitos, o qual se baseia na largura das linhas de difração. O alargamento do pico na meia altura da intensidade dos padrões de difração de raios X é induzido por uma redução no tamanho dos cristalitos [59]. A cristalinidade do material, portanto, ocorre em processo inverso, isto é, quanto maior a cristalinidade menor sua largura a meia altura do pico. Estes conceitos foram utilizados para fazer a avaliação da cristalinidade do material em estudo e determinar o tamanho médio de cristalito utilizando a equação de Scherrer (eq.1).

$$\text{Tamanho de cristalito} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{equação 1}$$

Onde k é uma constante empírica relacionada com a forma dos cristalitos e tem o valor de 0,89.

λ - comprimento de onda dos raios X utilizados igual a 0,1542,

θ - o ângulo de Bragg (rad),

$$\beta = \sqrt{(\text{largura meia altura}_{\text{amostra}})^2 - (\text{largura meia altura}_{\text{padrão}})^2}$$

A largura a meia altura do padrão foi obtida usando a linha (111) do silício puro.

As larguras a meia altura foram obtidas utilizando o programa Pik fit versão 4, considerando o pico de difração 112 (100%), correspondente à distância interplanar (d) de 3,104Å.

3.2.3 Absorção na região do infravermelho (IV)

A técnica 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 [61].

Por essa técnica, observou-se os produtos existentes após a decomposição do poliéster na faixa de 350 a 700°C e formação das ligações metal oxigênio.

Para realizar esta caracterização as amostras dos pós foram trituradas em um almofariz para se obter um pó fino, em seguida misturadas ao KBr previamente seco, colocadas em um pastilhador e prensadas por 1 min sob uma pressão de 10t. As pastilhas foram analisadas em um espectrofotômetro Nicolet impact 400IR/FT.

3.2.4 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman é uma ferramenta efetiva que tem sido largamente utilizada para investigar as propriedades estruturais dos materiais [38, 61].

Experimentalmente, as amostras foram analisadas em um espectrômetro FT-Raman, de modelo Jobin-Ivon U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs resfriado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio utilizando λ de 1040 nm.

3.2.5 Espectroscopia na Região do Uv-Vis

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos pós foram realizadas em um equipamento da marca VARIAN CARY, modelo 5G, no modo refletância difusa com comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm. Utilizou-se óxido de magnésio (MgO) como material de referência e um porta amostra especial para os pós foi adaptado ao sistema. A partir dos espectros de refletância determinados à temperatura ambiente foi possível estabelecer a energia do “gap” óptico desses materiais.

3.2.6 Cálculo do “gap” óptico de energia

O “gap” óptico (E_g) foi calculado pelo método de Tauc [63, 64]. Nesse método E_g está relacionado com a absorvância e a energia dos fótons e tem sido largamente empregado no estudo de novos compostos. Para o cálculo de E_g , utilizou se os seguintes passos:

Através da Equação (1) calcula-se a energia dos fótons em eV correspondentes a cada comprimento de onda.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E = \frac{1240}{\lambda} \quad (2)$$

Em que:

E = Energia dos fótons (eV),

λ = Comprimento de Onda (nm).

A absorvância (α) em unidades arbitrárias cujo valor é dado pela lei de Beer, segundo a Equação (2) é utilizada para filmes finos.

$$\alpha = -\ln\left(\frac{T/100}{x}\right) \quad (3)$$

Em que:

α = Absorvância do filme (cm^{-1}),

T = Transmitância do filme (%),

x = Espessura do filme (cm).

Como a lei de Beer não se aplica, para pós, pela indefinição de caminho ótico, uma variável $R\hat{o}$ (ρ), será utilizada na Equação 3 para transformar a refletância numa espécie de refletividade intrínseca.

$$\rho = -\log(R/100), \quad (4)$$

ρ = Refletividade intrínseca (adimensional)
 R = Refletância do pó (%).

O modelo de Wood and Tauc [62], utilizado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós cerâmicos divide o espectro em três regiões Na Figura 7 um exemplo destas regiões está representada no gráfico de refletâncias do CaMoO_4 700 °C.

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton),
- Região B: Região dos valores médios de E,
- Região C: Região dos baixos valores de E.

O valor de E_g , “Gap” Ótico é expresso em eV, a partir de dados da Região A. Os termos presentes na Equação (5) descreve a região A,

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n}, \quad (5)$$

Em que:

$$E_g = \text{“Gap” Óptico (eV)}.$$

A determinação de E_g se dá a partir da equação anterior (4) que leva à Equação (5):

$$(E\alpha)^n = E - E_g \quad (5)$$

Assim, ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ contra E, será possível calcular o valor de E_g com o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero.

Deste modo será traçado o gráfico de $(E\alpha)^n$, que será representado por $(E\alpha)$ contra E, energia do fóton. A unidade do índice $(E\alpha)^n$ é de $(\text{eV})^n(\text{u.a.})^n$ para os pós. Estes gráficos estão exemplificados na Figura 6 para o sistema CM 700 °C

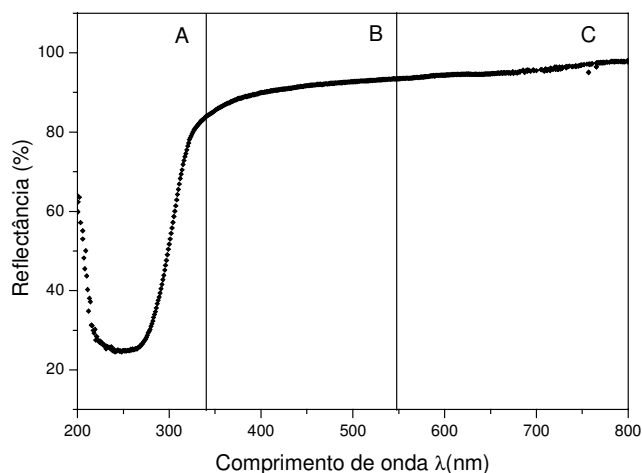


Figura 6: A B e C são as regiões de absorção óptica em um semicondutor (LEITE et al, 2000)

3.2.7 Fotoluminescência

Para os compostos CM CW e 0,6W foram obtidos espectros de fotoluminescência tomados à temperatura ambiente utilizando-se um duplo monocromador Jobin-Yvon U1000 de fabricação francesa acoplado a um fotomultiplicador de GaAs refrigerado e, a um sistema de contagem de fótons convencional sob um comprimento de onda de excitação de 488 nm ($\sim 2,54$) de um laser de íon Argônio.

Para todos os compostos foram obtidos os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente em um Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 monocromator e um Hamamatsu R446 photomultiplier ligado com um sistema de dados composto de um SR-530 controlado por um microcomputador, utilizando um comprimento de onda de excitação de 350.7 nm ($\sim 3,54$ eV) com potência de partida de 200 mW.

3.2.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada para os pós com o intuito de se verificar a morfologia da superfície e a estrutura cristalina.

Para obtenção das micrografias, os pós foram dispersos em álcool etílico com o auxílio de um ultra-som (ULTRASSONIC CLEANER 1440D) durante 4 min e em seguida uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma rede de cobre, com aproximadamente 2 mm de diâmetro, recoberta com um filme de carbono amorfo de espessura de 20 nm. Após essa etapa a rede, devidamente seca ao ar, foi introduzida em um equipamento da PHILLIPS, modelo CM 200, operando com aceleração de voltagem da ordem de 200 KV. Os aumentos utilizados na aquisição das imagens variaram entre 73000 e 800000 vezes.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análises termogravimétricas e Calorimetria Exploratória Diferencial

As Figuras de 4-9 ilustram as curvas de TG/DTG e DSC das amostras dos precursores do CaMoO_4 (CM) e CaWO_4 (CW) e dos compostos mistos $\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$ (0,2; 0,4W; 0,6W; 0,8W) pré-calcinadas a 300°C por 2 horas.

O comportamento térmico observado para as amostras foi similar ao geralmente encontrado em resinas polimerizadas pelo método dos precursores poliméricos [65].

Nas curvas de TG, para todos os sistemas, observou-se que uma primeira perda de massa (aproximadamente de 5 a 12%) ocorreu no intervalo entre 100 a 300 °C, a qual é atribuída à desidratação e à evaporação de solventes. Uma segunda e intensa perda de massa (entre 35 e 60%), observada a partir de 300°C, está relacionada a decomposição de orgânicos, à combustão e à cristalização do precursor.

As curvas DTG, possibilitaram a visualização dos intervalos de temperatura nos quais ocorre a maior velocidade de perda de massa. Esses intervalos estão de acordo com aqueles de máxima liberação de calor das curvas DSC. Por outro lado, as curvas DSC permitiram acompanhar os efeitos de calor associados com as alterações físicas ou químicas das amostras tais como: reações de desidratação, decomposição e a cristalização [56].

Para o precursor do molibdato de cálcio (CM), Figura 7a, as curvas TG/DTG mostram que a segunda perda de massa (58%) ocorre no intervalo entre 300 - 480 °C; a partir dessa temperatura, a massa da amostra permanece constante indicando a decomposição de todos os orgânicos. Na curva DSC (Fig. 7b) um pico agudo exotérmico em 462°C representa a intensa formação da fase do CaMoO_4 . Ryu e colaboradores [31] obtiveram pós de CaMoO_4 pelo método Pechini modificado e observaram a cristalização em 443°C. Esse mesmo composto preparado pelo método convencional de reações do estado sólido gerou a fase scheelita que foi

observada em temperatura mais elevada (630°C) conforme verificado por Abdel-Rehim e colaboradores [66].

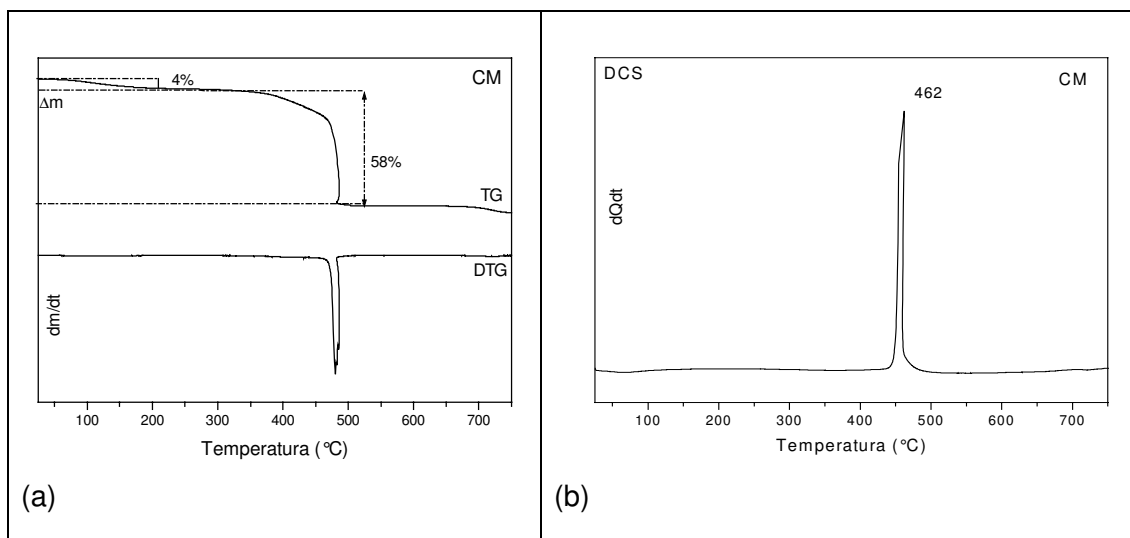


Figura 7: Curvas TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do CM.

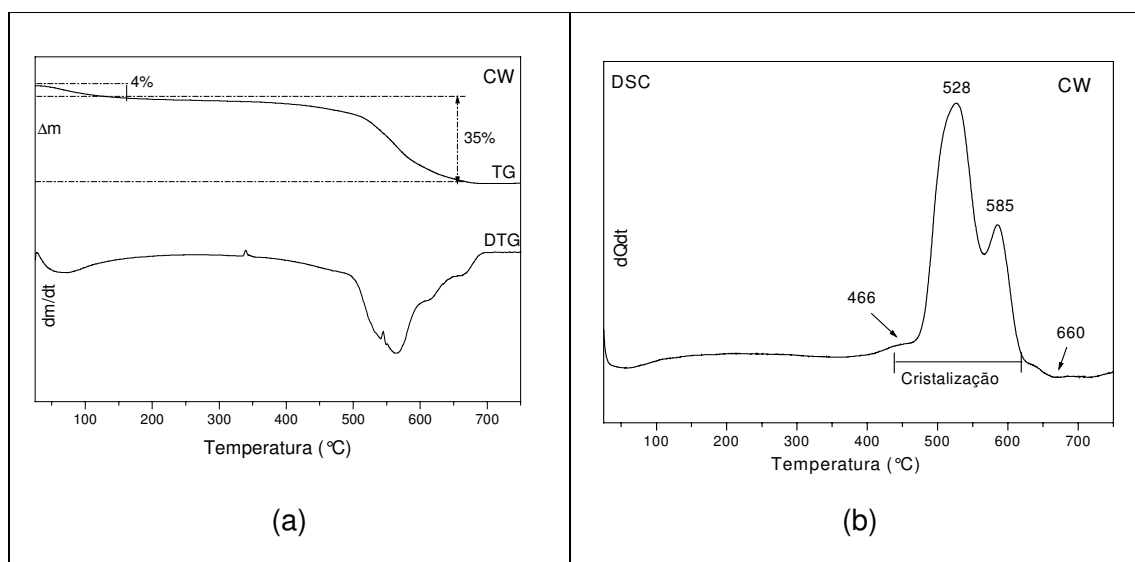


Figura 8: Curvas da TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do CW

As curvas TG/DTG para o precursor do composto CW, Figura 8a, mostram que a 2ª etapa de perda de massa (35%) ocorre gradualmente entre 300 e 690°C, o que também pode ser observado na curva DTG. Na curva DSC (Fig. 8b) observa-se

dois picos alargados com máximos em 528 e 587°C no intervalo entre aproximadamente 466 e 660°C correspondentes a: decomposição, formação dos primeiros núcleos de cristalização e à cristalização do CW. Maurera [67] e Porto [5] obtiveram o tungstato de cálcio pelo método dos precursores poliméricos e observaram a formação de fase em 590°C e 531°C, respectivamente. Enquanto que no material obtido por reações do estado sólido a formação da fase scheelita foi observada na temperatura de 740°C [68].

Nas curvas TG/DTG e DSC, Figuras 7 e 8, (CM e CW), observa-se que as temperaturas de maior perda de massa (TG) e de cristalização (DSC) do precursor do CW, deslocam-se para valores mais elevadas em relação ao CM.

Para os precursores dos compostos mistos (Figuras de 09 a 12) observou-se que à medida que aumenta a concentração de W nas amostras ocorre também um deslocamento das temperaturas de cristalização do material para valores mais altos.

O precursor do composto 0,2W, (Fig. 09), apresenta na curva DSC um pico agudo exotérmico de cristalização em 510°C, enquanto que nos demais precursores esse pico é deslocado para 520°C (0,4W), 568°C (0,6W) e 580°C (0,8W). Um alargamento das curvas DSC também é observado nos compostos 0,6W e 0,8W indicando um aumento da faixa de temperatura de decomposição e cristalização.

Nas curvas TG dos compostos misturados observa-se que o composto 0,2W apresenta intensa perda de massa (60%) e combustão a 510°C, o composto 0,4W a perda de massa (48%) é observada até 550°C. Enquanto que no 0,6W (55%) e 0,8W (45%) a perda de massa é gradual estabilizando se em 590° e 620°C respectivamente.

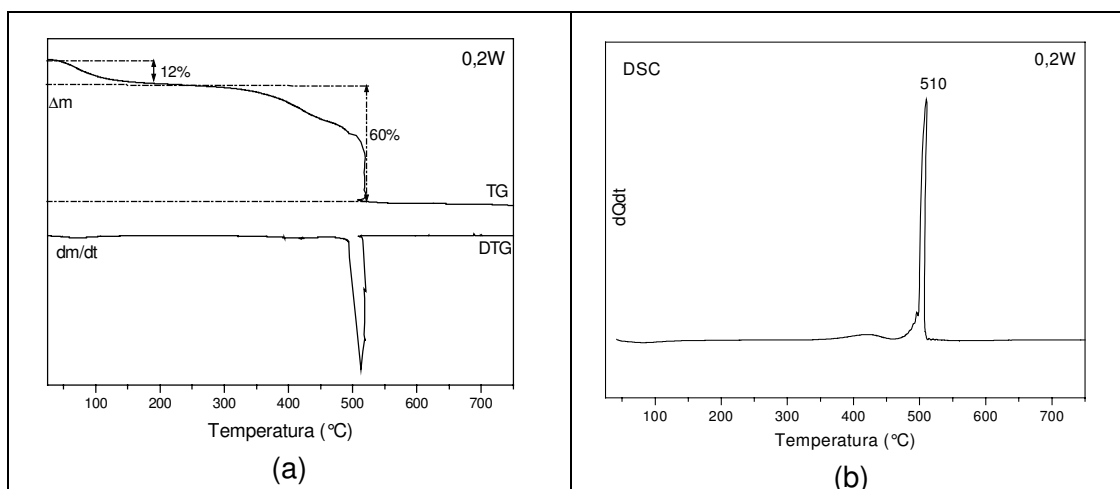


Figura 9: Curvas TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do 0,2W CM.

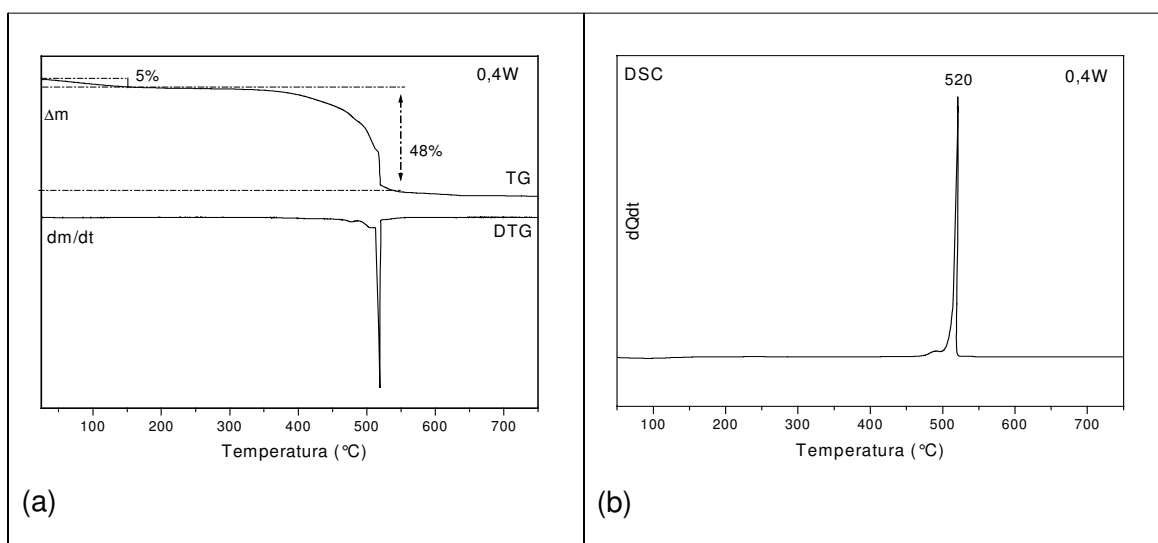


Figura 10: Curvas TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do 0,4W.

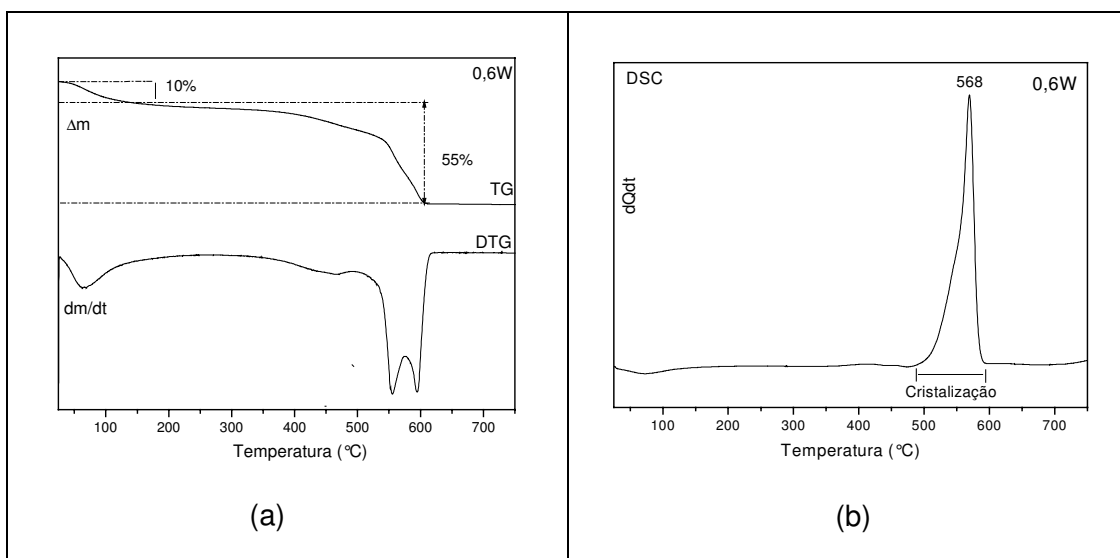


Figura 11: Curvas da TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do 0,6W.

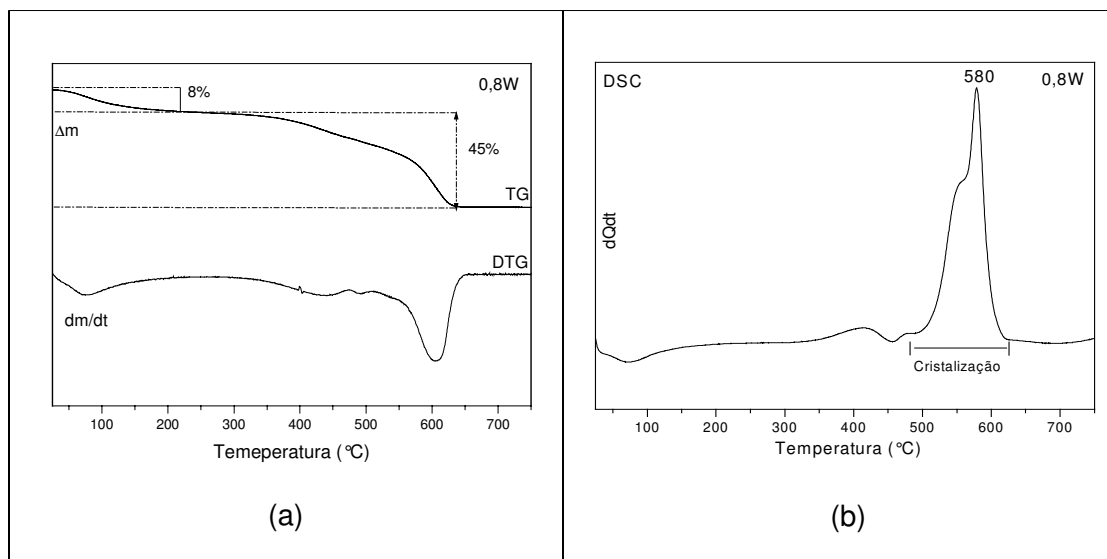


Figura 12: Curvas da TG/DTG (a) e DSC (b) do precursor do 0,8W.

4.2 Difração de raios X

O estudo do material pela técnica de difração de raios X (DRX) possibilitou acompanhar a formação de fases e cristalização dos compostos de acordo com a temperatura de calcinação das amostras.

Os difratogramas do CM e CW considerados como referências para as composições mistas são apresentados na Figura 13. Os dados obtidos nestes difratogramas confirmam o que foi observado nas curvas TG/DSC onde a cristalização do CM ocorre a temperaturas mais baixa que a do CW. Uma descrição mais detalhada acompanhando a evolução da cristalização das misturas em relação às referências (CM e CW) e o tratamento térmico será dado a seguir.

A Figura 14 ilustra a difração de raios X para os pós de CM, CW e os compostos mistos (0,2W; 0,4W; 0,6W; 0,8W), calcinados a 350°C. Para o CM os resultados de DRX indicam que o sistema é periódico, porém é possível notar que o mesmo ainda apresenta certa quantidade de material amorfo. Nesta amostra observa-se a presença de diversos picos de difração que identificam a fase scheelita quando comparados com o padrão difratométrico (ficha nº 41-1431 do JCPDS Joint Committee of Powder Diffraction Standards). Os demais compostos apresentam um padrão de material amorfo ou desordenado, portanto, sem nenhum pico de difração evidente. Estes resultados estão de acordo com as curvas de TG (Fig. 09 a 11) onde se verificou para esta temperatura uma perda de massa entre 6 e 10%, indicando a presença significativa de material orgânico nas amostras.

A calcinação das amostras a 400°C Figura 14b levou à formação da fase scheelita no CM (sem evidência de material amorfo) e também nos compostos mistos, sendo que os picos diminuem de intensidade e se alargam à medida que aumenta a quantidade de W, caracterizando a presença de material amorfo. O sistema CW apresenta um padrão de material amorfo, entretanto, nota-se o início de um único pico de difração.

A 450°C [Fig. 15] para todas as composições foi observada a formação praticamente completa das fases cristalinas. Os picos de difração foram indexados a célula unitária tetragonal tipo scheelita (Fig.2) [39] quando comparados à ficha JCPDS nº 41-1431. Entretanto, os resultados de DRX mostraram que o material tem

uma ordenação a longa distância (periodicidade). Os compostos CM, 0,2W e 0,4W apresentam na região de $2\theta = 23,7^\circ$; $25,5^\circ$ e $27,3^\circ$ picos atribuídos aos planos cristalográficos (311), (601) e (610), característicos do óxido de molibdênio (comparados com a ficha n° 05-0337 do JCPDS). Nesta temperatura o grau de ordenação pode ser observado por intermédio da largura total a meia altura (FWHM = full width at half maximum) do pico 112 de maior intensidade (Fig. 16).

Na Figura 16 observa-se um aumento da largura meia altura do pico com o aumento da relação W/Mo, que tende a diminuir no CW. Esse fenômeno mostra a desordem crescente dos compostos mistos do 0,2W para o 0,8W sugerindo que na mesma temperatura as composições apresentam diferentes graus de ordenação.

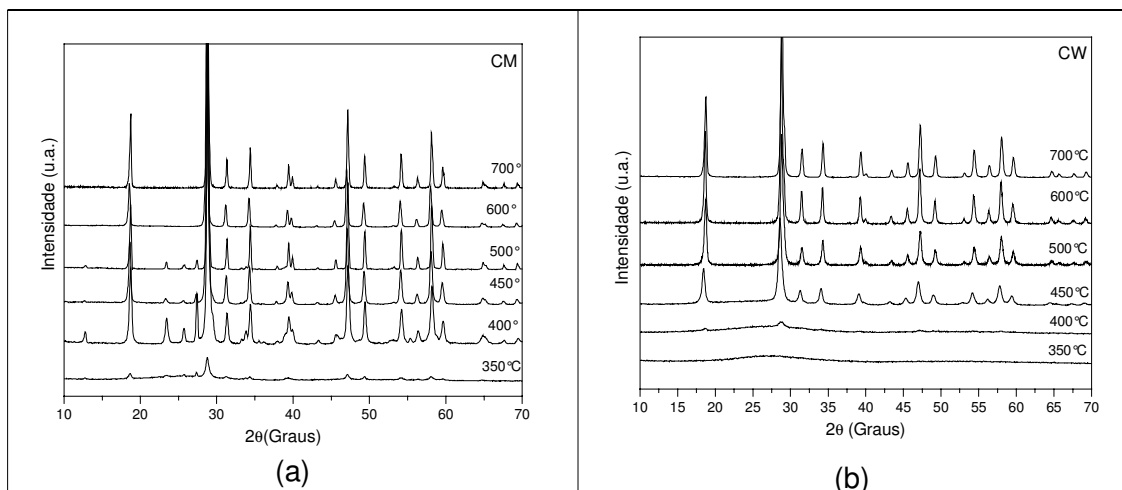


Figura 13: Difratogramas de raio X dos pós do CM (a), e CW (b) tratados nas temperaturas indicadas.

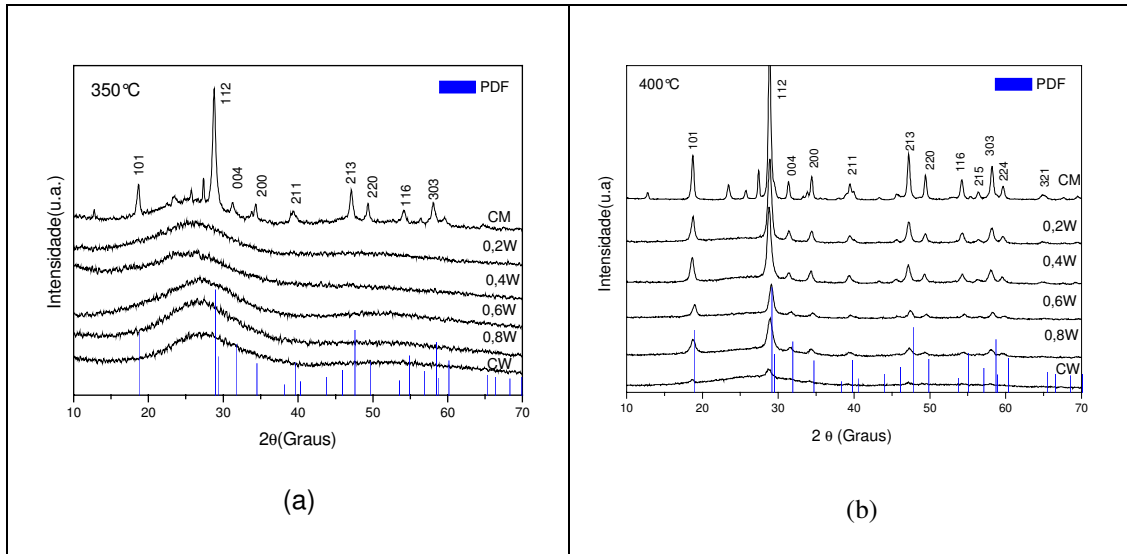


Figura 14: Difratoigramas de raio X dos pós do CM, CMW e CW tratados a (a) 350 e (b) 400 °C

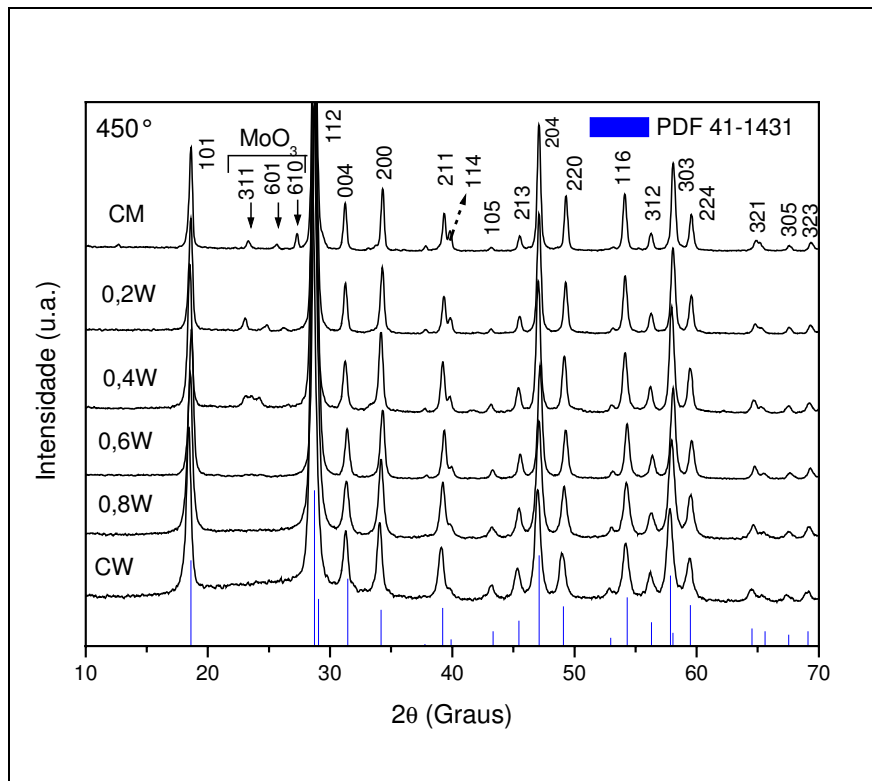


Figura 15: Difratoigramas de raio X dos pós do CM, CMW E CW tratados a 450°C, comparados a ficha JCPDS n° 41-1431.

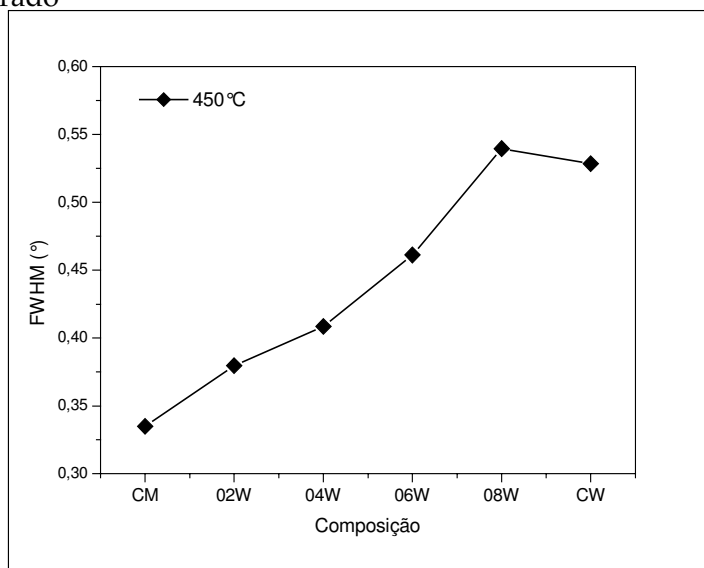


Figura 16: Largura total a meia altura (FWHM°) do pico 112 para os pós tratados a 450°C.

As Figuras, 19 e 21 ilustram os difratogramas dos compostos tratados a 500 e 600°C. Aparentemente os espectros são similares, entretanto as composições 0,2W; 0,4W e 0,6W apresentam fases secundárias em $2\theta = 23,3^\circ$ e $26,4^\circ$ picos atribuídos aos planos (002) e (-120) indexados a um óxido de tungstênio e molibdênio (JCPDS 32-1392) e em $2\theta = 24,9$ atribuídos aos planos (-303) do óxido de tungstênio (JCPDS 36-0102).

Na Figura 20 a largura a meia altura dos picos na composição 0,2W, é praticamente da mesma ordem do CM, mas apresenta valores crescentes na ordem 0,4W, 0,6W e 0,8W. Em 600°C (Fig. 22) observa-se um comportamento de alargamento crescente das linhas de difração. Entretanto, os valores obtidos indicam que há um estreitamento das linhas de difração devido ao efeito de maior ordenamento em consequência do tratamento térmico. O composto CW apresenta valores inferiores às composições 0,6W e 0,8W.

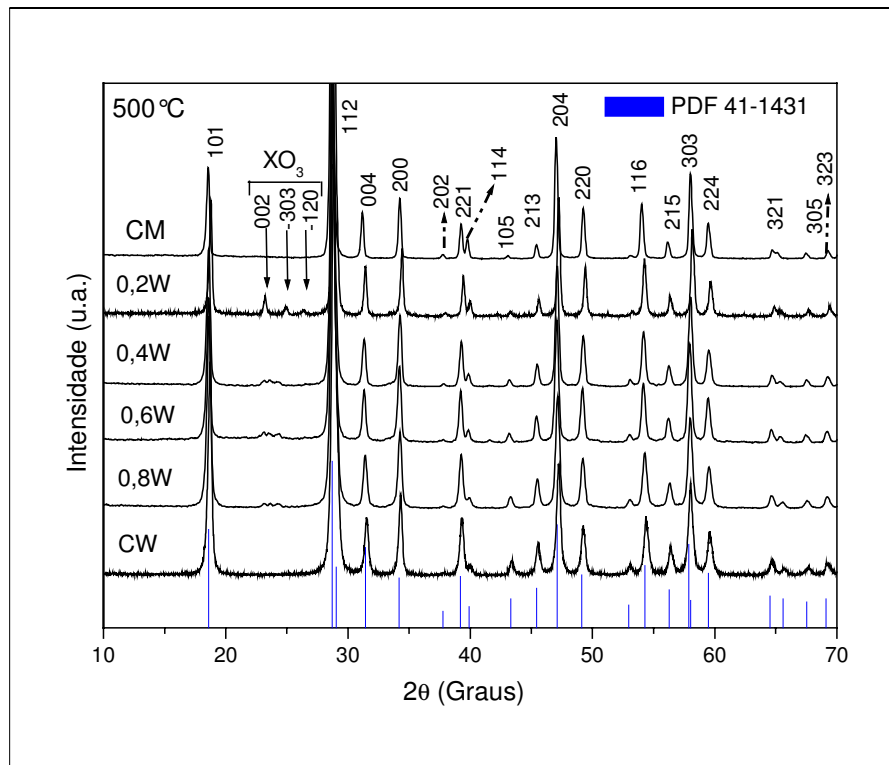


Figura 17: Difratoformas de raio X dos pós do CM, CMW E CW tratados a 500°C, comparados a ficha JCPDS n° 41-1431.

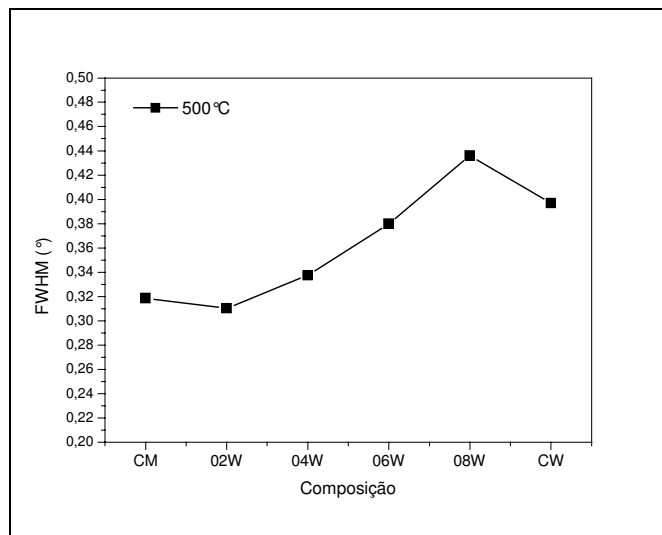


Figura 18: Largura total a meia altura (FWHM°) do pico 112 para os pós tratados a 500°.

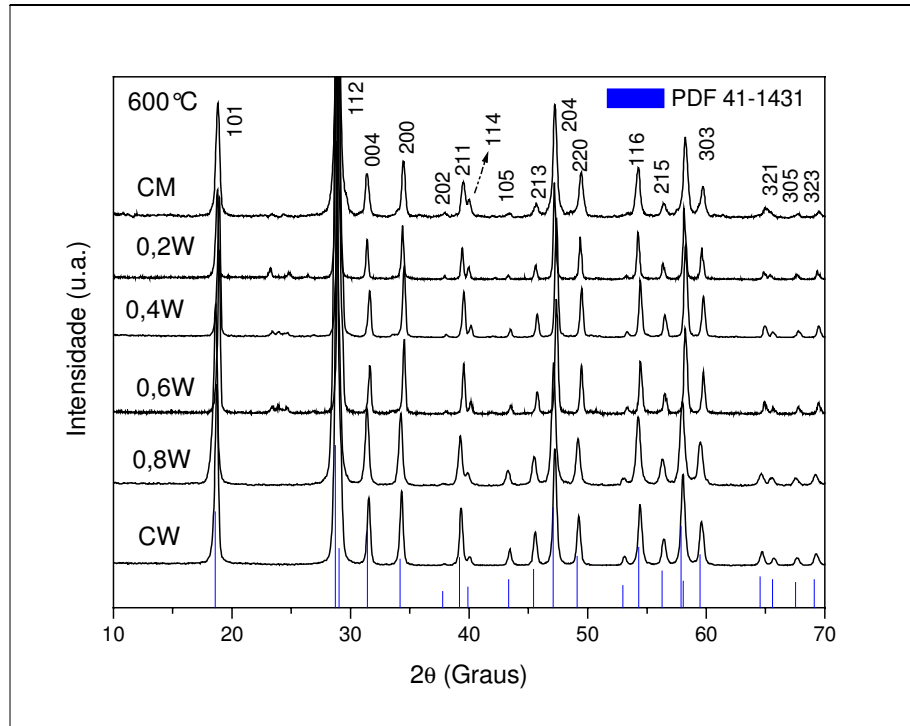


Figura 19: Difratoigramas de raio X dos pós do CM, CMW E CW tratados a 600°C, comparados a ficha JCPDS n° 41-1431.

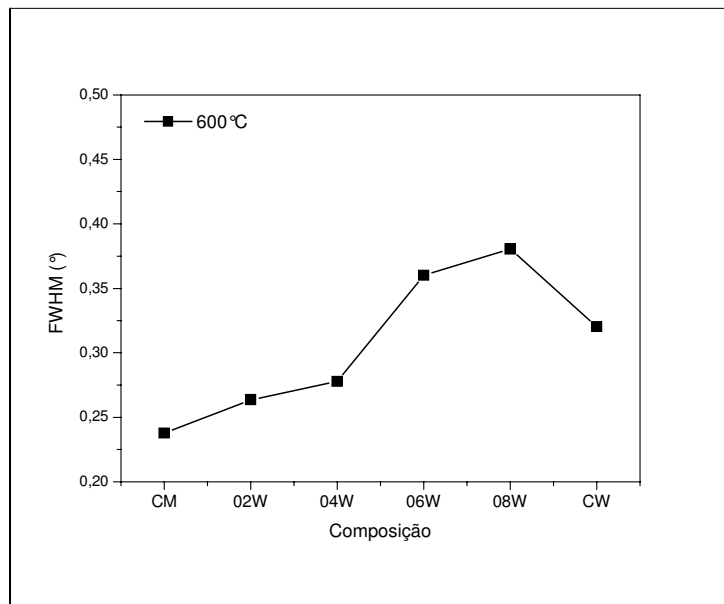


Figura 20: Largura total a meia altura (FWHM°) do pico 112 para os pós tratados a 600°.

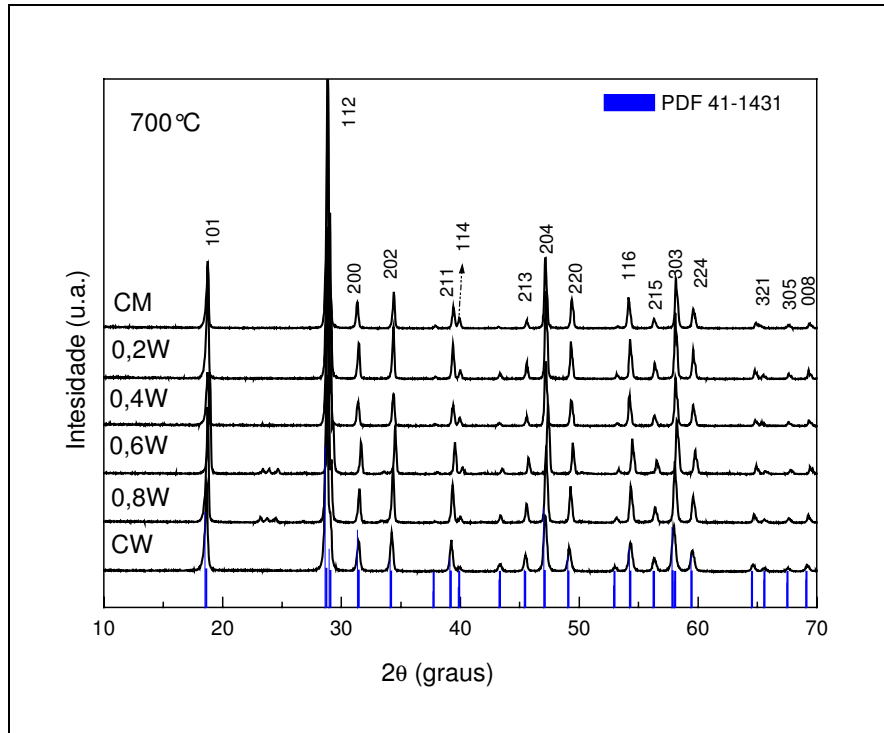


Figura 21: Difratoigramas de raio X dos pós do CM, CMW E CW tratados a 700°C, comparados a ficha JCPDF n° 41-1431.

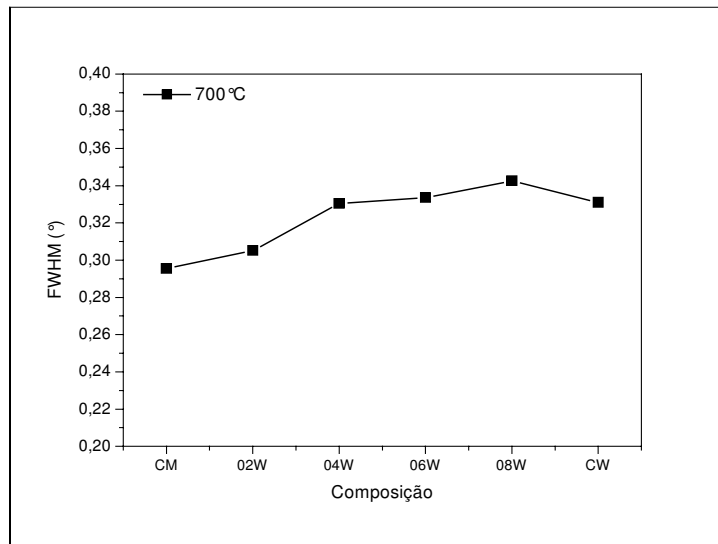


Figura 22: Largura total a meia altura (FWHM°) do pico 112 para os pós tratados a 700°

Na temperatura de 700 °C (Fig. 21) os sistemas apresentam um elevado grau de periodicidade, cuja indexação para cela tetragonal é consistente com a base de dados JCPDS descrita anteriormente. Esses dados foram utilizados para os cálculos de parâmetros de rede e tamanho médio de cristalitos. Os compostos 0,6W e 0,8W apresentam fases secundárias cuja indexação com um óxido de molibdênio e tungstênio foi descrita acima. Dentre os compostos observa-se que os sistemas puros (Fig. 22) são mais ordenados em relação às misturas em todas as temperaturas de tratamento térmico.

A cristalinidade e ordenação do material sob o ponto de vista das larguras a meia altura (Fig. 23), foi avaliado considerando as composições e temperatura de tratamento térmico. Nota-se que no composto CM e nas misturas em que o Mo é predominante a cristalinidade aumenta com o aumento da temperatura até 600 °C, no entanto em 700 °C, observa-se um alargamento das linhas de difração. Enquanto que no composto CW e nas misturas onde o W predomina, entretanto, observa-se que o aumento da cristalinidade é crescente até 700 °C.

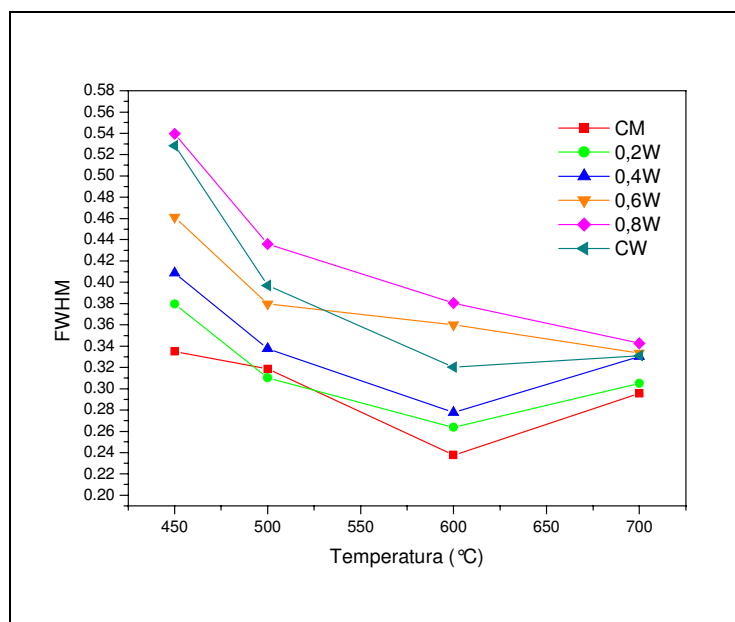


Figura 23: Largura total a meia altura (FWHM°) dos picos 112 para os pós do CM, CMW e CW tratados nas temperaturas de 450, 500, 600 e 700 °C.

Os tamanhos médios de cristalitos calculados (Tabela 3) resultaram em valores na faixa de 31 a 50 nm para o CM e de 18 a 36 nm para o CW. Os valores

encontrados para tamanhos médios de cristalitos do CaMoO_4 e CaWO_4 por este mesmo método por Thangadurai e colaboradores [69], foram de 21 e 12 nm respectivamente o que indica que o composto CM forma cristalitos maiores que o composto CW.

A Tabela 3 ilustra valores do tamanho médio de cristalitos para os pós, calculados pela equação de Scherrer com base no alargamento das linhas de DRX.

TABELA 3: Valores do tamanho médio de cristalitos dos pós CM, CW e os compostos misturados $[\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4]$.

	CM (NM)	0,2w (NM)	0,4w (NM)	0,6w (NM)	0,8W (NM)	CW (NM)
450 °C	31	29	26	22	18	18
500 °C	33	40	35	29	24	27
600 °C	50	76	53	31	29	38
700 °C	36	42	36	32	34	36

4.3 Parâmetros de rede

Os gráficos do refinamento estrutural realizados pelo método de Rietveld são apresentados nas Figuras 25 a 30 com seus respectivos índices. Os dados foram obtidos dos pós, após tratamento térmico a 700 °C.

Os índices de refinamento (fatores R), observados nos respectivos gráficos predizem a confiabilidade dos resultados de refinamento pelo método de Rietveld. Neste caso, são apresentados os índices R_{wp} (perfil ponderado), R_{exp} (perfil esperado), χ^2 (qualidade do refinamento), DWd (estatística de Durbin-Watson, que dá o grau de correlação serial entre pontos consecutivos no difratograma). Existe correlação serial quando o valor de DWd está fora da faixa fornecida. Se existe correlação serial, então os desvios padrões obtidos nos refinamentos são pequenos e não representam a reprodutibilidade do experimento, ou seja, o desvio padrão está subestimado. Neste refinamento a correlação encontrada foi de 1,921 < DWd < 2,079 portanto, desvios padrão pequenos, que não representam o erro real das medidas.

Para avaliar a qualidade do refinamento, os índices $R(F^2)$ e χ^2 são os mais comumente analisados. Neste caso, $R(F^2)$ é definido como a relação entre as intensidades observadas e calculadas dos perfis de difratogramas, sendo que o valor ideal desse índice é de aproximadamente 2%. Para o índice χ^2 , o valor ideal é próximo a 1. Para os refinamentos apresentados os valores de χ^2 obtidos foram dessa ordem, o que indica que os refinamentos estão aproximadamente dentro do resultado esperado.

As dimensões da cela unitária calculadas pelo refinamento dos compostos em estudo e as da Referência [39] são dadas na Tabela 4.

TABELA 4: Dimensões da cela unitária calculadas pelo refinamento de Rietveld.

Material	A (Å)	C (Å)	C/A	vol
CaMoO ₄ [39]	5.2256 (5, 226)	11.434 (11,43)	2, 188	312,2
CM	5,2259 (5,226)	11,4419 (11,442)	2,189	312,19
0,2W	5,2300 (5,230)	11,4232 (11,423)	2,184	312,45
0,4W	5,2342 (5,234)	11, 4142 (11, 414)	2, 181	312, 71
0,6W	5, 2383 (5, 238)	11, 3976 (11, 398)	2, 176	312,75
0,8W	5, 2390 (5, 239)	11, 3948 (11, 395)	2, 175	312,76
CW	5, 2421 (5, 242)	11, 3833 (11, 383)	2, 171	312,81
CaWO ₄ [39]	5, 2419 (5, 242)	11, 376 (11,38)	2, 170.	312,6

Os dados da tabela mostram que a relação de tetragonalidade (c/a) diminui com o aumento do W nos compostos. Portanto podemos verificar que ocorre uma distorção na rede através de uma transição da estrutura tetragonal no CM para uma estrutura pseudo cúbica no CW com aumento do volume da cela na mesma ordem.

Os valores obtidos estão coerentes com aqueles calculados por SLEIGHT e colaboradores [39] De acordo com esta referência, a estrutura scheelita pode ser considerada como um arranjo cúbico de corpo centrado das unidades A^+ e BO_4^- . Neste arranjo, os oxigênios estão coordenados a três cátions, sendo a dois cátions A (Ca) e a um cátion B (W ou Mo). Por outro lado, Basiev e colaboradores [34,36]

mostraram que o aumento da cela unitária diminui as interações com os cátions (W) aumentando as distâncias interiônicas das ligações (W – O) dentro dos grupos WO_4 , alterando os parâmetros de rede.

A Figura 26 mostra o gráfico da Tabela 4 a que ilustra o comportamento da relação da tetragonalidade dos compostos.

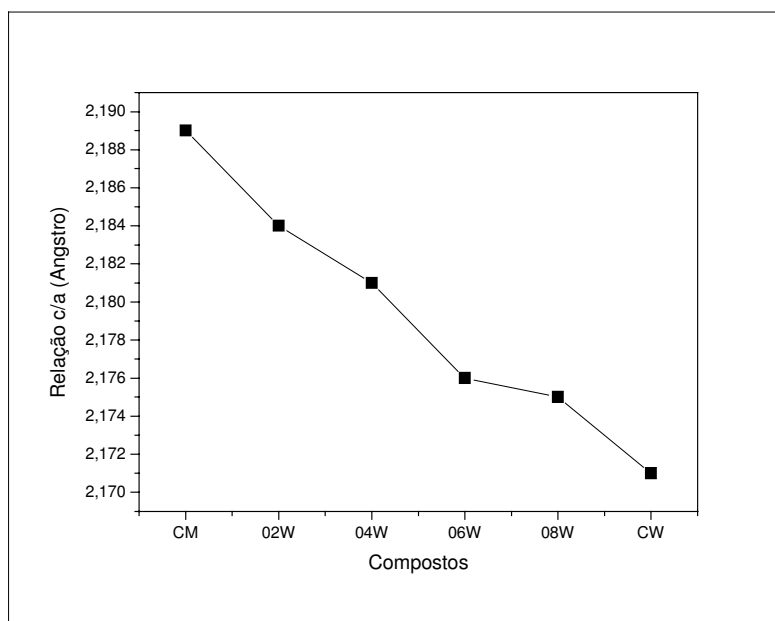


Figura 24: Gráfico da tendência da relação de tetragonalidade dos compostos

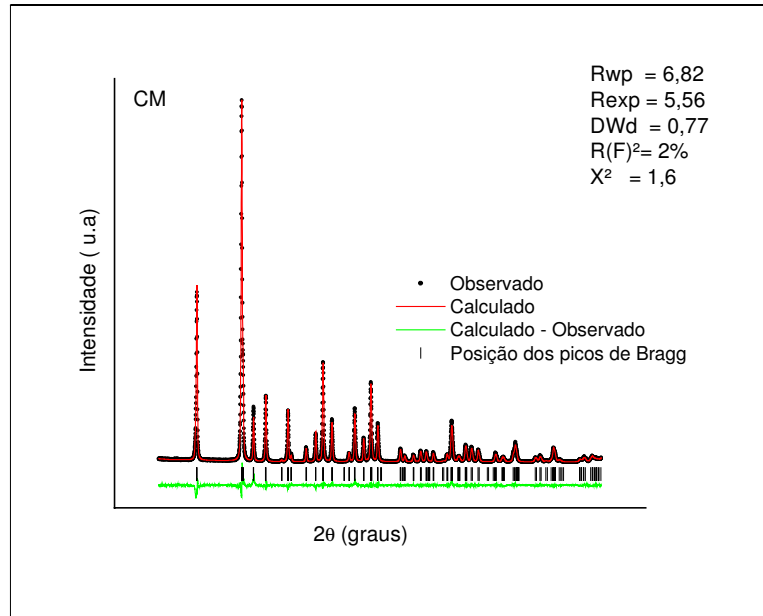


Figura 25: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o CM calcinado a 700 °C.

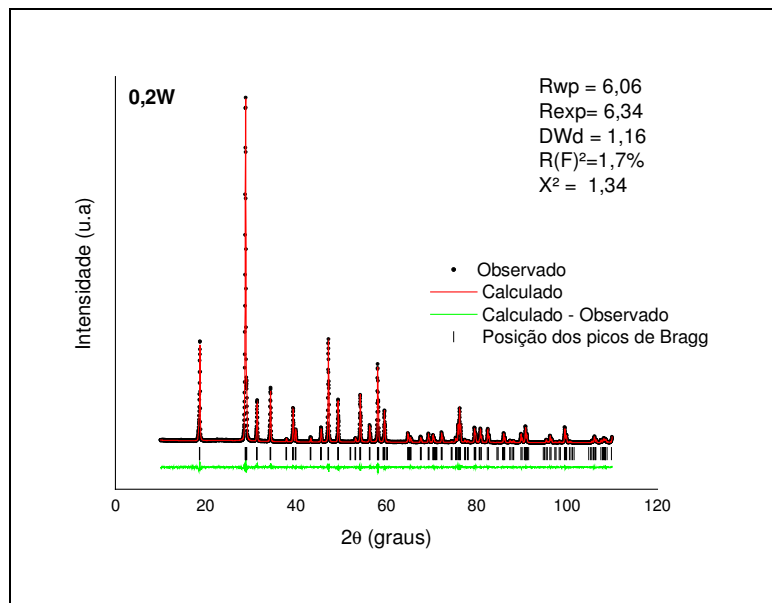


Figura 26: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o 0,2W calcinado a 700 °C.

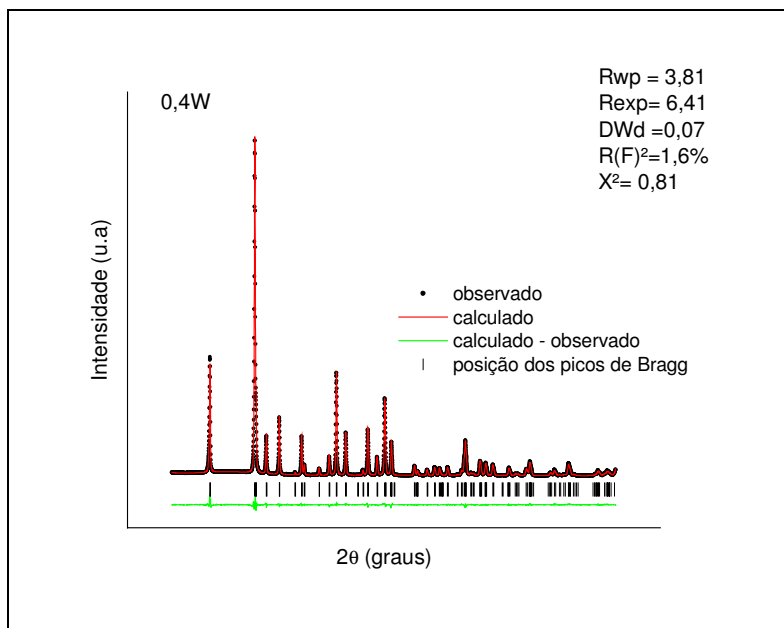


Figura 27: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o 0,4W calcinado a 700°C.

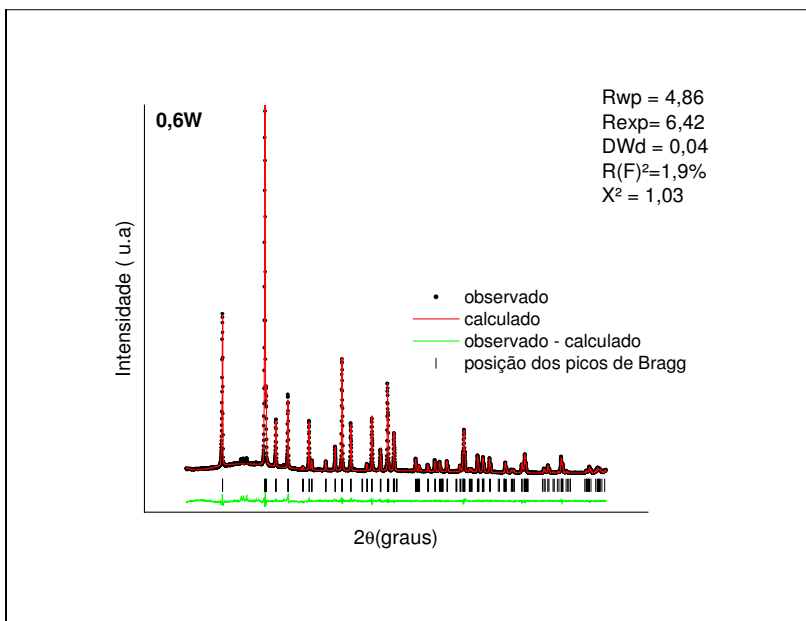


Figura 28: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o 0,6W calcinado a 700°C.

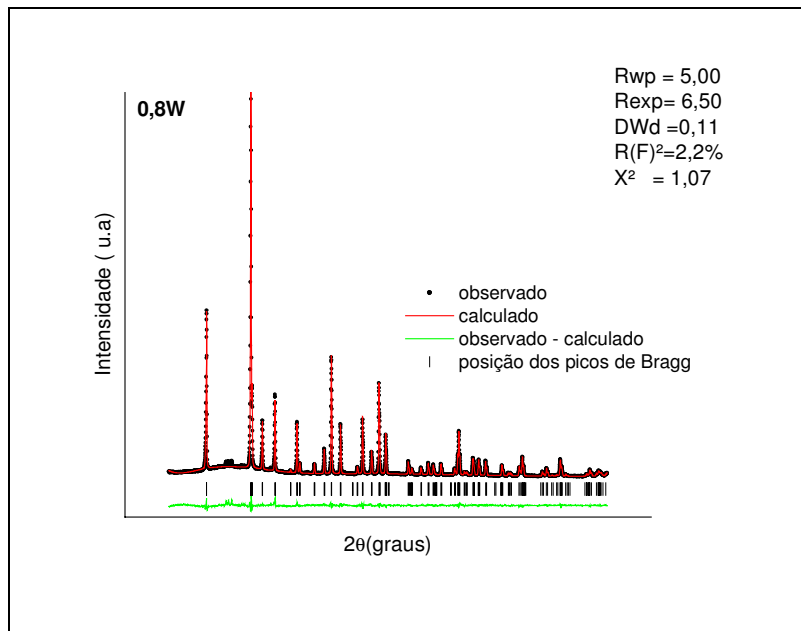


Figura 29: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o 0,8W calcinado a 700°C.

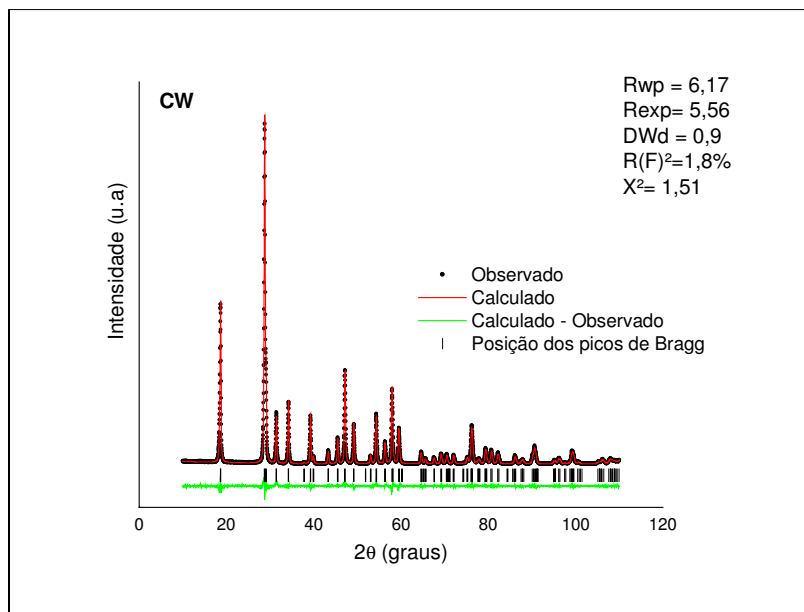


Figura 30: Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld com os índices de confiança para o CW calcinado a 700°C.

4.4 Absorção na região do infravermelho

O CaMoO_4 e CaWO_4 com estrutura scheelita (grupo espacial $I4_1/a$ e grupo pontual C_{4h} ou $4/m$) possuem centro de simetria cuja operação de inversão é realizada levando em conta um ponto médio entre dois íons (W ou Mo) mais próximos. Para analisar as simetrias Baker et al. [70], determinaram a soma das representações irredutíveis $A_u + E_u$ para os fônons acústicos de longo comprimento de onda e a soma $3A_g + 5B_g + 5E_g + 4A_u + 3B_u + 4E_u$ para os fônons ópticos de longo comprimento de onda. As vibrações de simetria E são duplamente degeneradas e as de simetrias A e B são não degeneradas. Todos os fônons g são ativos no Raman e os quatro fônons A_u e E_u são ativos no infravermelho.

A Figura 31 ilustra os espectros de infravermelho do CM (Fig. 31a) e CW (Fig. 31b) obtidos nas diferentes temperaturas. A presença desses compostos é verificada, por meio das bandas de absorção na região de 606 a 989 cm^{-1} (para as vibrações de estiramento simétrico) e de 402 a 446 cm^{-1} (para as vibrações de estiramento assimétrico) das ligações metal oxigênio [71]. O comportamento observado nesses espectros de acordo com a composição e a temperatura de tratamento térmico será descrito abaixo. As principais frequências (cm^{-1}) das vibrações no infravermelho para as amostras calcinadas de 350° a 700°C encontram-se na Tabela 5.

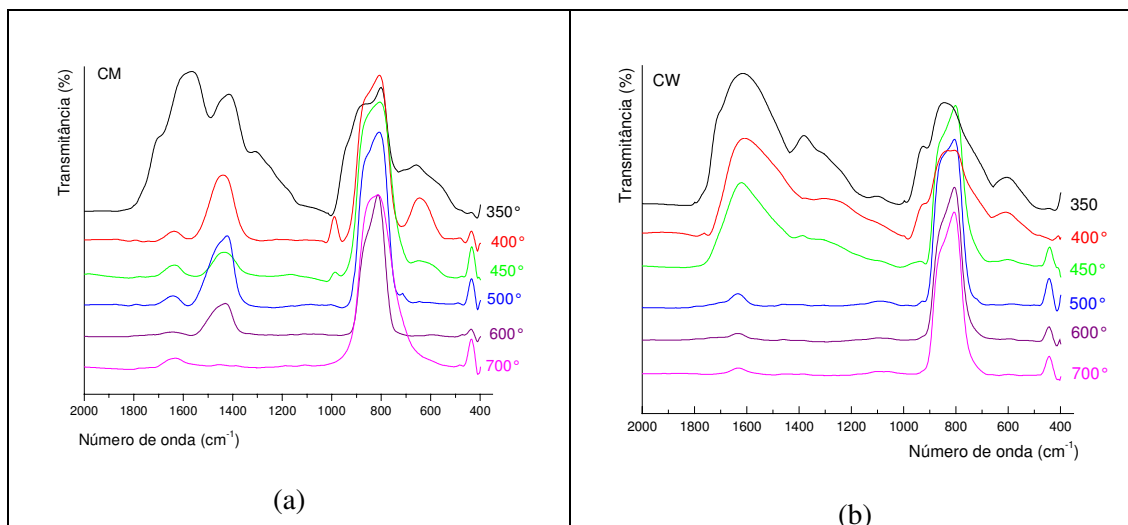


Figura 31: Espectros vibracionais no infravermelho dos pós do (a) CM, e (b) CW tratados nas temperaturas indicadas.

Para as amostras tratadas a 350°C (Fig. 32) os espectros mostram uma banda larga de absorção observada na região entre 1000 e 500 cm^{-1} características da vibração simétrica dos grupos tetraédricos WO_4 e MoO_4 . As bandas correspondentes às vibrações assimétricas desses grupos (região de 400 cm^{-1}) estão incompletas, entretanto, para o composto CM pode se observar um pico de baixa intensidade que pode ser atribuído a estas vibrações em 402 cm^{-1} .

A banda na região entre 1381 e 1409 cm^{-1} característica de vibrações de estiramento simétrico de grupos CO_3^{2-} para carbonatos inorgânicos [72], foi observada em todos os compostos sendo mais intensa no CM.

Na região de 1600 cm^{-1} a banda larga observada é característica do estiramento das ligações do ânion carboxilato (COO^-) quando coordenado. Os picos observados na região entre 1571 e 1709 cm^{-1} são atribuídos às vibrações de estiramento da ligação $\text{C} = \text{O}$ do éster, ($\text{R} - \text{COO} - \text{R}$), originado da reação de poliesterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol [5,67]. A presença dessas bandas (1600, 1571 e 1709 cm^{-1}) observadas em todos os compostos nessa temperatura, sugere que estes grupos estão complexados com os cátions metálicos e indicam a presença de material orgânico nas amostras.

As bandas atribuídas ao material orgânico, na temperatura de 350°C, estão alargadas. Entretanto observa-se, uma discreta diminuição na largura e intensidade

dessas bandas nos compostos misturados, O CM apresenta picos mais definidos e bandas ligeiramente mais estreitas do que as do CW.

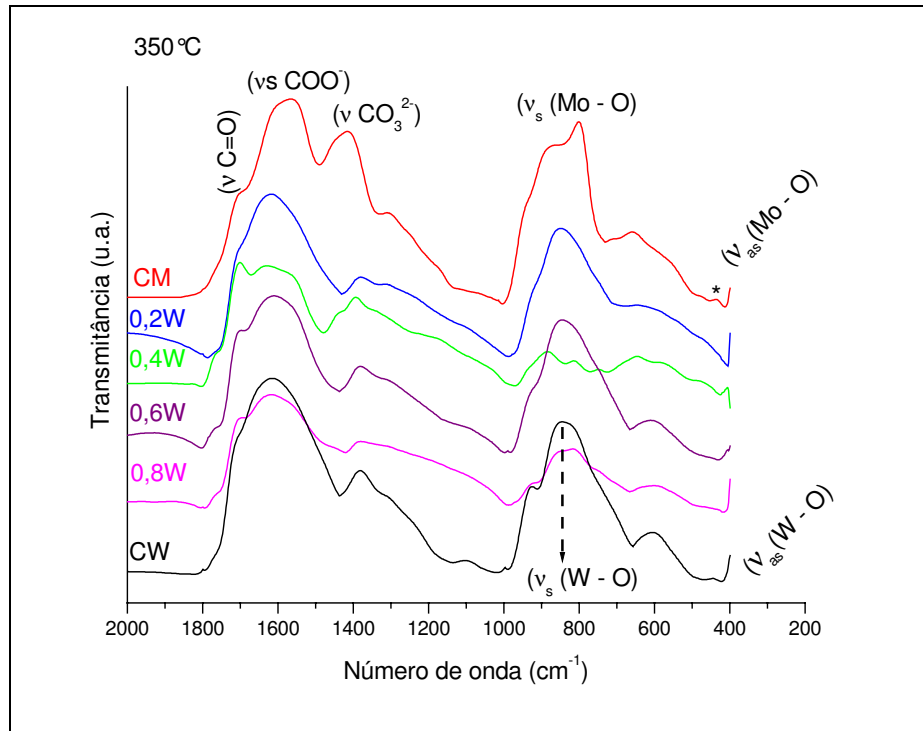


Figura 32: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 350 °C

Os espectros das amostras tratadas a 400 °C (Fig. 33) mostram as bandas largas características de vibrações simétricas das ligações metal oxigênio nos grupos MoO_4 e ou WO_4 , na região acima descrita. Os picos correspondentes às vibrações assimétricas das ligações dos grupos tetraedros (MoO_4 e ou WO_4) são bem distintos para os compostos CM e O,2W. Para os compostos 0,4W; 0,6W e 0,8W esses picos tendem a desaparecer e não são observadas no CW.

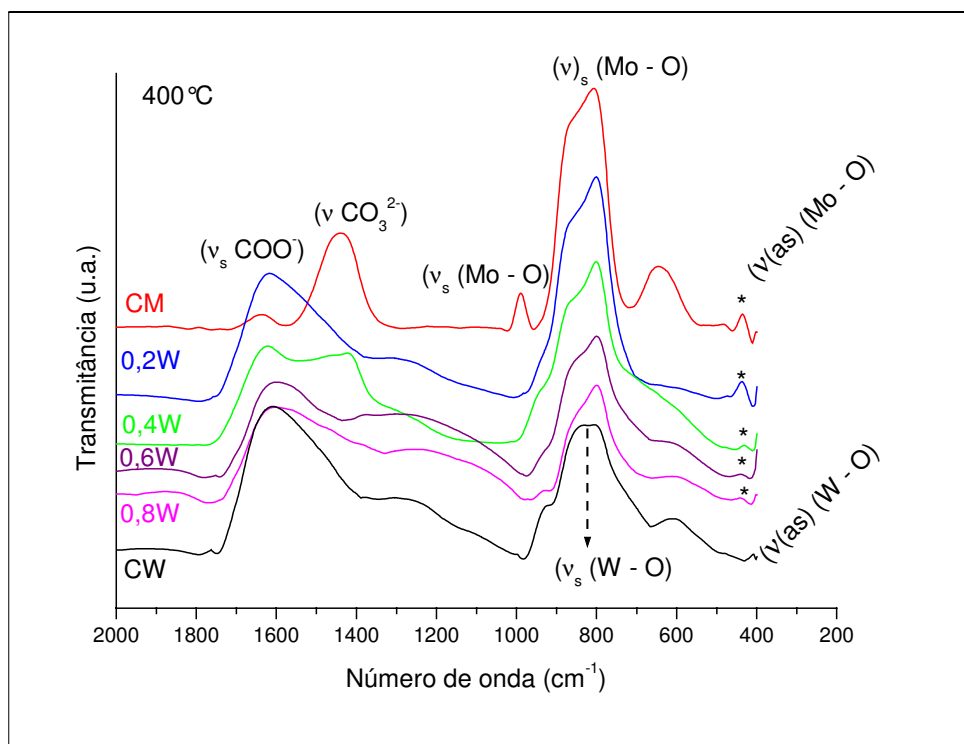


Figura 33: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 400 °C

Nas frequências correspondentes às bandas que identificam a presença dos compostos orgânicos, apresentam baixa intensidade no CM e aumentam nos compostos com tungstênio. Porém, um pico agudo referente a vibrações do grupo carbonato é bem evidente no CM.

Os dados dos espectros de absorção foram comparados com os difratogramas de raios X observou se que a 350 °C o composto CM já apresenta periodicidade, enquanto que os compostos mistos não apresentam picos de difração. Entretanto, na temperatura de 400 °C o DRX mostra que os picos de difração diminuem de intensidade na ordem do CM para o CW. Este comportamento sugere que a periodicidade observada nos difratogramas de raios X deve-se à organização dos tetraedros dos grupos MoO₄ e ou WO₄.

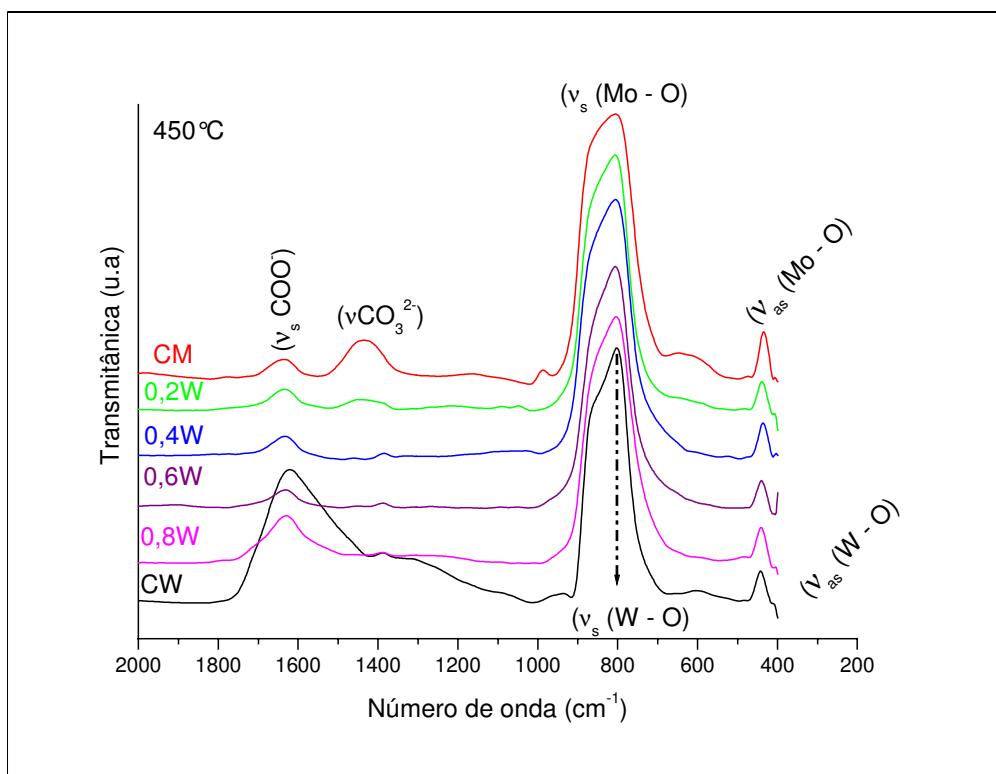


Figura 34: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 450 °C

Para os compostos tratados a 450 °C, (Fig. 34) observa-se a presença de todos os picos referentes às vibrações assimétricas dos grupos MoO_4 e ou WO_4 na região de 409 a 437 cm^{-1} . As bandas atribuídas às vibrações simétricas desses grupos na região entre 612 a 990 cm^{-1} são semelhantes para todos os espectros. A presença de material orgânico é evidenciada pela banda larga entre 1613 e 1642 cm^{-1} no CW, que reduz consideravelmente na ordem do CW para o CM. A banda referente às vibrações do grupo carbonato tem maior intensidade no CM e baixa intensidade para os demais compostos.

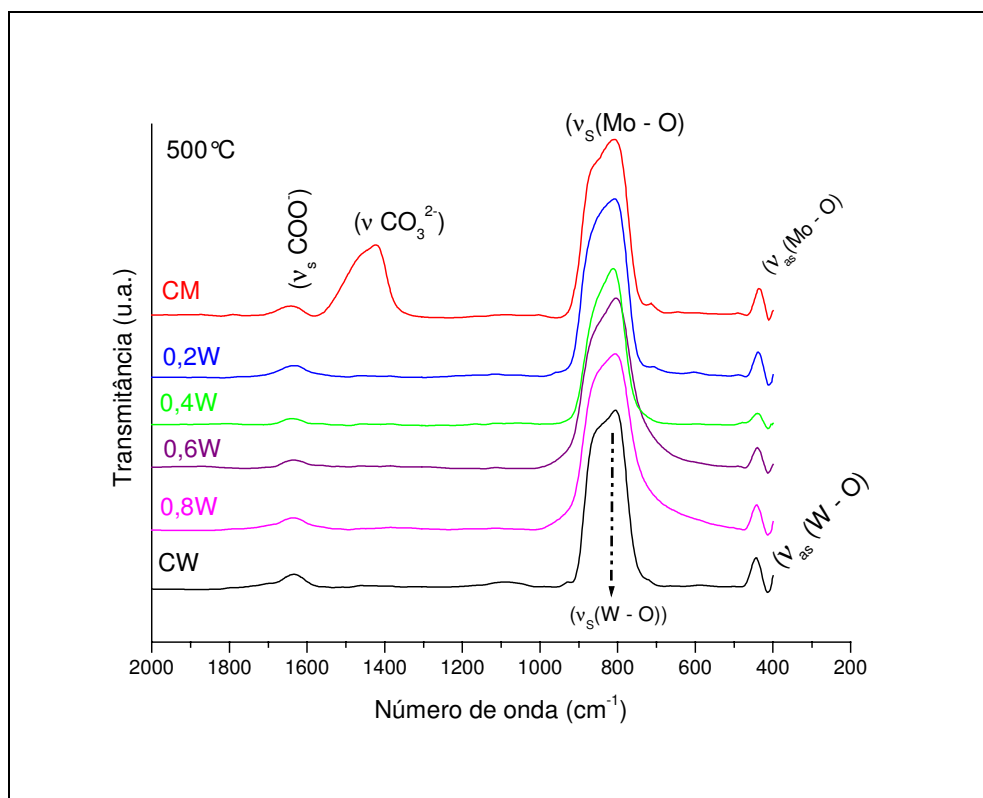


Figura 35: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 500 °C

Na temperatura de 500 °C (Fig. 35) as bandas de absorção das vibrações simétricas e assimétricas das ligações metal oxigênio são semelhantes às observadas para a temperatura de 450 °C. No entanto, as bandas atribuídas aos grupos orgânicos reduzem consideravelmente. O composto, CM ainda apresenta a fase carbonato em 1435 cm^{-1} .

A 600 °C (Fig. 36) os espectros são similares e apresentam as mesmas características observadas a 500 °C, sendo que nesta temperatura, ocorre uma sensível diminuição da banda referente a carbonatos no CM e das bandas do grupo (COO^-).

Após o tratamento a 700 °C [Fig. 37], o CM encontra se livre de carbonatos e somente um discreto pico em 1630 cm^{-1} (COO^-) ainda pode ser observado em todas as composições. As vibrações dos grupos MoO_4 / WO_4 (assimétricas) têm o pico máximo variando de 438 cm^{-1} no CM, 0,2W e 0,4W para 442 cm^{-1} . Nos 0,6W, 0,8W e CW, ao contrário, o pico largo são referentes às vibrações simétricas em que ocorre um discreto deslocamento para menor frequência ao passarmos do CM (812 cm^{-1}) para o CW, (809 cm^{-1}).

Estes resultados estão coerentes com os estudos realizados por Beker et al. [70] Russel e London [73] sobre a organização estrutural do CaWO_4 e CaMoO_4 respectivamente. Estes autores mostraram que as distâncias interatômicas entre o $\text{W} - \text{O}$ e o $\text{Mo} - \text{O}$, são substancialmente menores do que as distâncias $\text{Ca} - \text{O}$. Por outro lado os átomos de oxigênio vizinhos, próximos aos íons W ou Mo formam tetraedros quase regulares. Esses tetraedros possuem sítio de simetria S_4 em que as principais bandas de absorção encontram se na região de $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ [74].

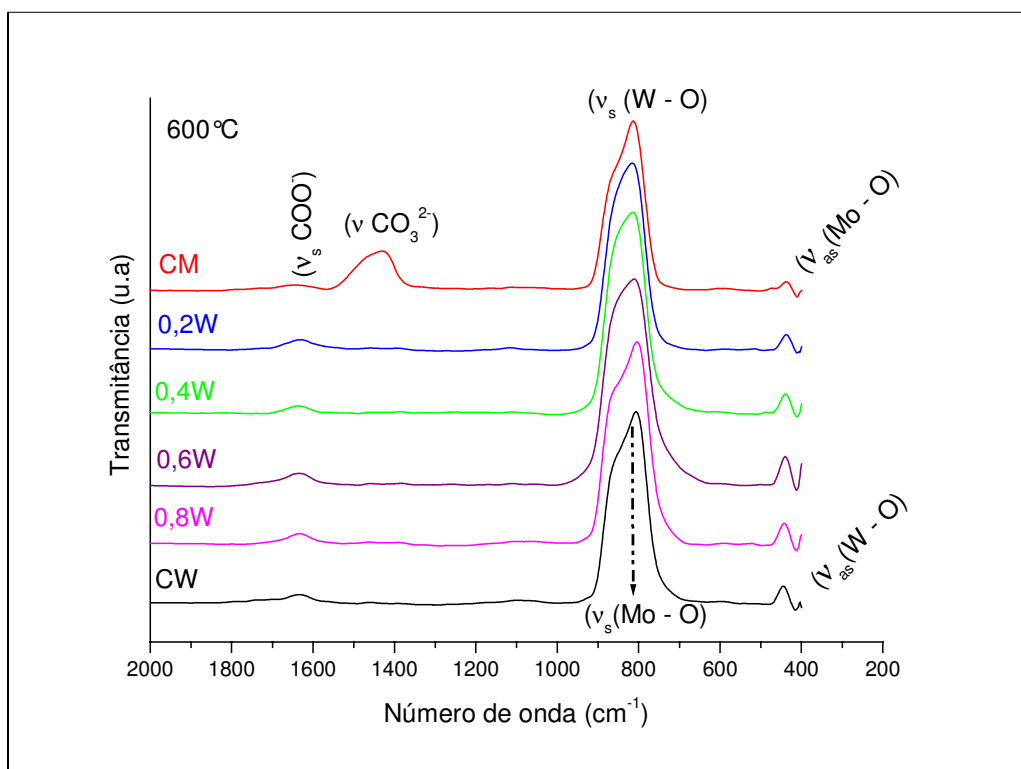


Figura 36: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 600°C

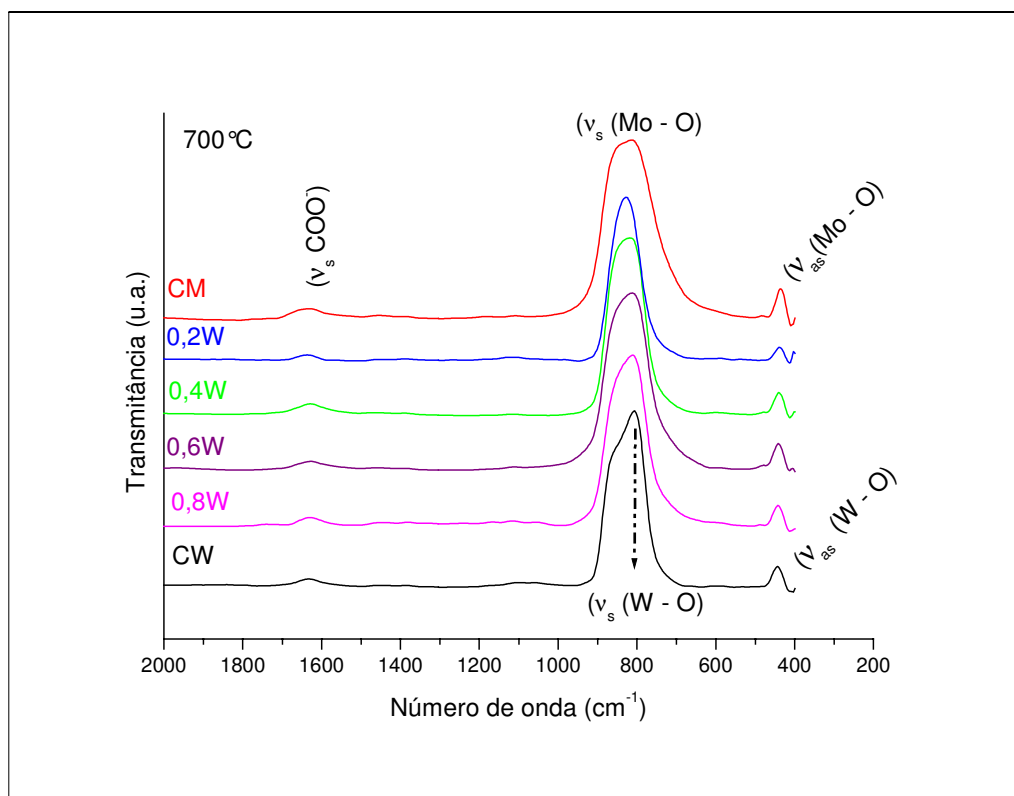


Figura 37: Espectros vibracionais no infravermelho para os pós tratados a 700 °C

TABELA 5: Principais frequências (cm)⁻¹ das vibrações no infravermelho para as amostras calcinadas a de 350° a 700°C.

FREQÜÊNCIAS	ATRIBUIÇÕES
1701 - 1707	Estiramento das ligações C = O
1609 - 1646	Estiramento simétrico das ligações do grupo (COO ⁻)
1381 - 1432	Estiramento das ligações dos grupos CO ₃ ²⁻
602 - 989	Estiramento simétrico das ligações dos grupos (WO ₄) e/ou (MoO ₄)
402 - 446	Estiramento assimétrico das ligações dos grupos (WO ₄) e/ou (MoO ₄)

4.5 Espectroscopia Raman

Tendo em vista que os molibdatos e tungstatos de cálcio cristalizam se na estrutura scheelita com $Z = 4$, espera-se que nenhuma transição de fase ocorra nas misturas ($\text{Ca}(\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x)\text{O}_4$). De acordo com a análise da teoria de grupo, a estrutura scheelita é composta de duas sub redes de “moléculas”, a do Ca e a do MoO_4 (ou WO_4). Este fato determina para esses compostos com grupo pontual C_{4h} , 26 modos vibracionais, sendo que 13 são ativos no Raman $3A_g$, $5B_g$ e $5E_g$ divididos em 7 modos internos (vibrações dentro do grupo $[\text{WO}_4]^{2-}$ ou $[\text{MoO}_4]^{2-}$) e 6 modos externos, correspondentes a 4 translações e duas rotações (que envolvem interações com os átomos de Ca e os grupos $[\text{WO}_4]^{2-}$ ou $[\text{MoO}_4]^{2-}$ como unidades rígidas). Os modos ativos no Raman podem ser decompostos segundo a representação redutível descrita abaixo: [74].

$$\Gamma = A_g (R, \nu_1, \nu_2) + B_g (2 T, \nu_2, \nu_3, \nu_4) + E_g (2 T, R, \nu_3, \nu_4) \quad \text{Eq. 6}$$

Nesta representação o T e o R correspondem aos modos externos translação e rotação respectivamente, ν_i ($i = 1, 2, 3, 4$), corresponde aos modos internos e A_g , B_g e E_g são referentes à simetria produzida pelas polarizações dos fônons.

Segundo Moura et al [75] o estudo dos espectros Raman possibilitam a análise da ordem e desordem estrutural à curta distância. De acordo com essa referência, para um cristal perfeito, o espectro Raman, consiste de linhas estreitas que correspondem a modos Raman permitidos os quais obedecem às regras de seleção. No caso de cristais desordenados, porém, características são observadas no espectro como: i) alargamento das linhas de primeira ordem do espectro Raman; ii) ativação dos fônons Raman proibidos; iii) aparecimento de bandas largas Raman refletindo a densidade de estados dos fônons; iv) deslocamento da frequência de alguns picos proporcional à concentração dos elementos constituintes e v) desdobramentos de picos que envolvem diferentes elementos que compartilham o mesmo sítio na rede. Portanto a espectroscopia Raman é uma ferramenta efetiva para estudar os efeitos de ordem e desordem estrutural [76].

O efeito Raman observado no material foi analisado em função das concentrações e do tratamento térmico. Nas Figuras 38 a 42 estão ilustrados os espectros Raman das amostras dos compostos CM, CW e dos compostos mistos (0,2W; 0,4W, 0,6W e 0,8W), submetidas ao tratamento térmico em diferentes temperaturas.

Nos espectros obtidos para os pós tratados a 350 °C (Fig. 38a) considerada uma temperatura baixa para obtenção destes compostos, não foram observadas vibrações ativas no Raman. Embora no infravermelho, vibrações características das ligações metal oxigênio sejam evidenciadas. Segundo os resultados de DRX, apenas o CM apresenta uma organização periódica, o que não é observado para os demais compostos. Neste caso, a existência de ligações entre o W – O e ou Mo – O, ainda não reproduzem estruturas periódicas o que indica a existência de diferentes graus de ordenação dos tetraedros caracterizando a desordem estrutural.

A Figura 38b ilustra os espectros Raman para a temperatura de 400 °C. Observa-se no CM um início da formação dos picos referentes aos modos ν_1 (A_g) e ν_3 (B_g) correspondentes a vibrações do grupo MoO_4 no $CaMoO_4$. Entretanto, esses modos extremamente fracos, desaparecem nos compostos mistos e no CW. Nessa temperatura, de acordo com os dados de DRX, o CM e as misturas são sistemas periódicos, o que sugere a formação dos tetraedros como pode se verificar nos espectros de IR para estes compostos.

Após o tratamento a 450 °C (Fig. 39), os modos dos fônons $\nu_1(A_g)$ para os compostos CM e as misturas 0,2W; 0,4W e 0,6W são observados. Esses modos correspondem ao estiramento simétrico ($\nu_1 = 878 \text{ cm}^{-1}$ para o grupo MoO_4 e 910 cm^{-1} para o grupo WO_4) dos grupos tetraedros. Os modos ν_2 são também observados nestas composições, enquanto que os modos ν_3 , ν_4 e indícios dos modos externos, podem ser observados apenas no CM e o ν_4 no 0,6W. Os compostos 0,8W e CW não apresentam modos ativos no Raman para esta temperatura.

Com a mistura do W nos compostos, deve ocorrer formações aleatórias dos “clusters” (WO_4 e MoO_4), sendo que os grupos WO_4 requerem temperaturas mais elevadas para se organizar. Portanto, o aumento do W, conseqüentemente aumentará o grau de desordem pela maior diversidade de distâncias e ângulos entre as ligações.

A Figura 40 ilustra os espectros Raman dos compostos tratados a 500°C. Observa-se o comportamento distinto dos dois fônons nas frequências dos modos $A_g(\nu_1)$ para os compostos misturados, cuja intensidade dos picos é proporcional à relação W/Mo. Com o aumento do W na composição ocorrem deslocamentos das frequências de vibração, sendo que as vibrações relacionadas ao grupo MoO_4 , deslocam-se para valores de frequências mais altos e as vibrações atribuídas aos grupos WO_4 deslocam-se para valores de frequências mais baixos. Para os compostos misturados e o CW nesta temperatura, esses modos são alargados e de baixa intensidade.

Os modos ν_2 (MoO_4 e ou WO_4) a 320 cm^{-1} , presentes em todas as composições, são modos de dobramentos que se deslocam para frequências de valores mais altos e diminuem de intensidade com o aumento do W. Esses efeitos no espectro Raman podem ser atribuídos a transformações estruturais.

No composto CM são também observados os modos: $\nu_3 = 845\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_4 = 387\text{ cm}^{-1}$, (dobramentos do grupo MoO_4) e fônons Raman proibidos nas frequências em 127, 155, 240, 661 e 816 cm^{-1} [77]. Os modos translacionais em 86, 112 e 145 cm^{-1} e rotacionais em 205 e 287 cm^{-1} , são as vibrações de rede ou modos externos previstos na eq. 6. Um modo translacional B_g muito fraco em 86 cm^{-1} é observado no composto 0,2W que pode corresponder às interações entre os tetraedros [$MoO_4 - MoO_4$], [$MoO_4 - WO_4$] ou [$WO_4 - WO_4$].

A 500°C, em que todos os sistemas são periódicos, o CM apresenta todos os modos vibracionais. Entretanto, a presença de simetrias correspondentes a fônons proibidos reflete uma desordem química que não é observada por DRX. Para os compostos mistos e o CW a periodicidade do DRX poderá ser devido uma organização a nível dos tetraedros [MoO_4 e ou WO_4].

A Figura 41 ilustra os espectros dos compostos tratados na temperatura de 600°C para os quais, a descrição anterior pode ser aplicada. Entretanto no CM, as linhas mais finas e a maior intensidade dos picos revelam maior interação entre os átomos nos tetraedros MoO_4 e entre grupos tetraedros [$MoO_4 - MoO_4$]. No composto 0,2W e 0,4W observa-se um fraco modo translacional B_g em 86 cm^{-1} , indicando uma interação entre tetraedros.

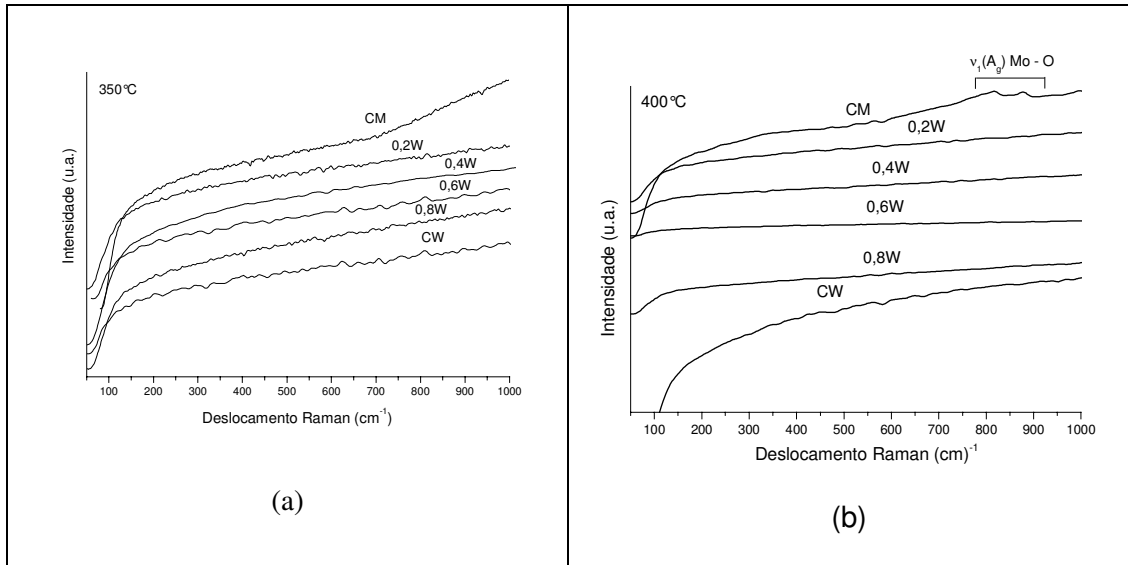


Figura 38: Espectros Raman dos pós de CM, CW e das misturas CMW calcinados a 350 °C (a) e 400 °C (b)

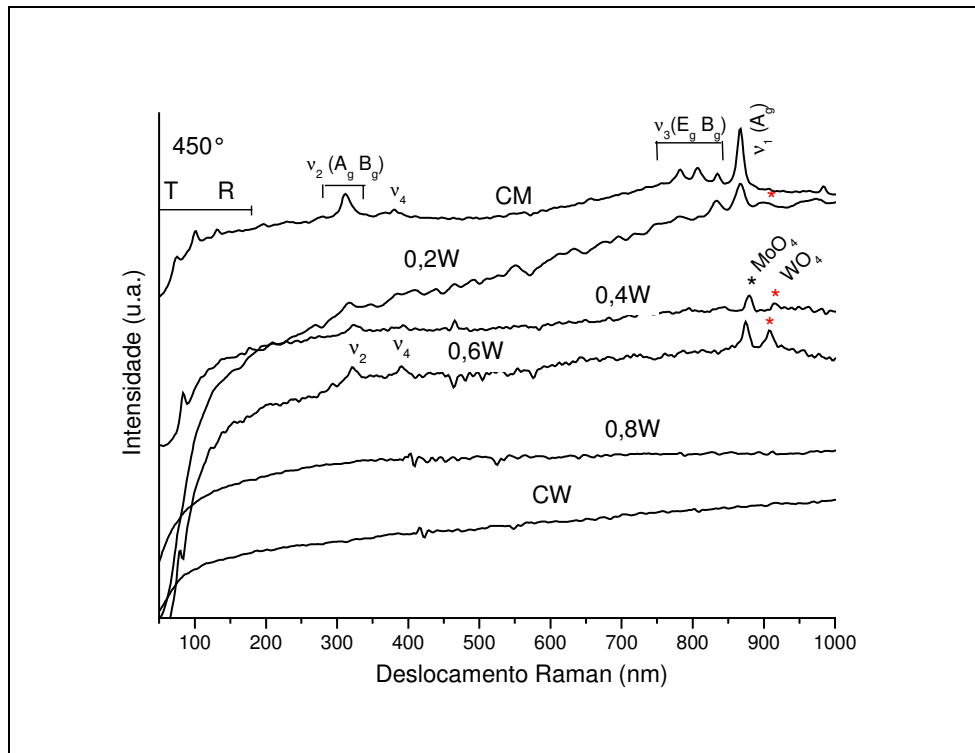


Figura 39: Espectros Raman dos pós de CM, CW e das misturas CMW calcinados a 450 °C

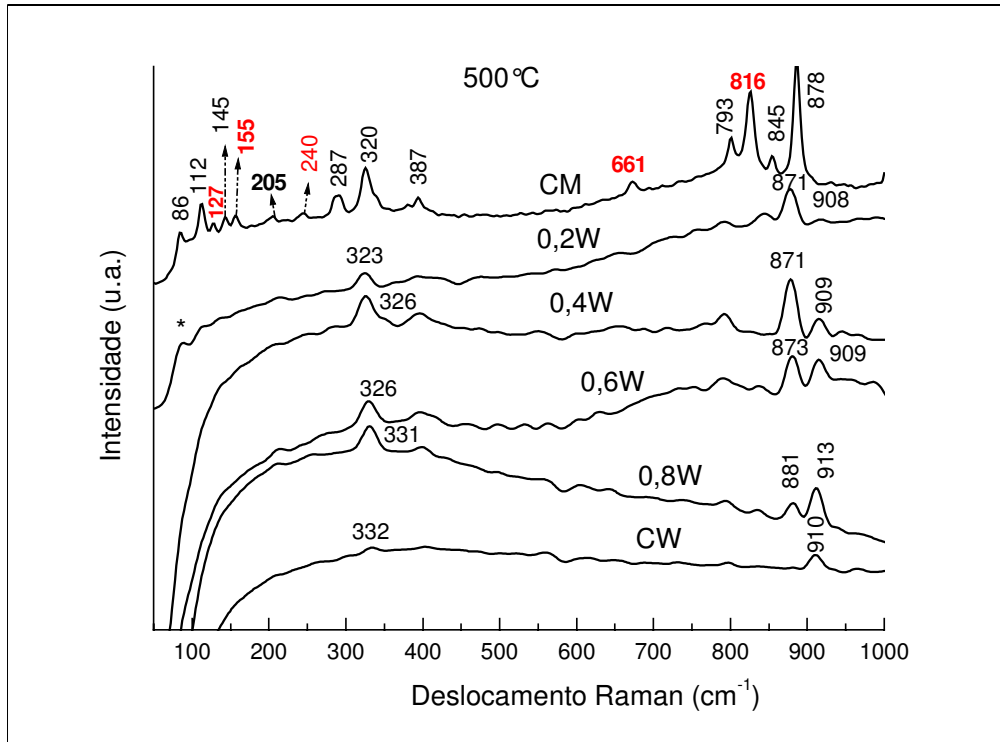


Figura 40: Espectros Raman dos pós de CM, CW e dos compostos mistos CMW calcinados a 500 °C

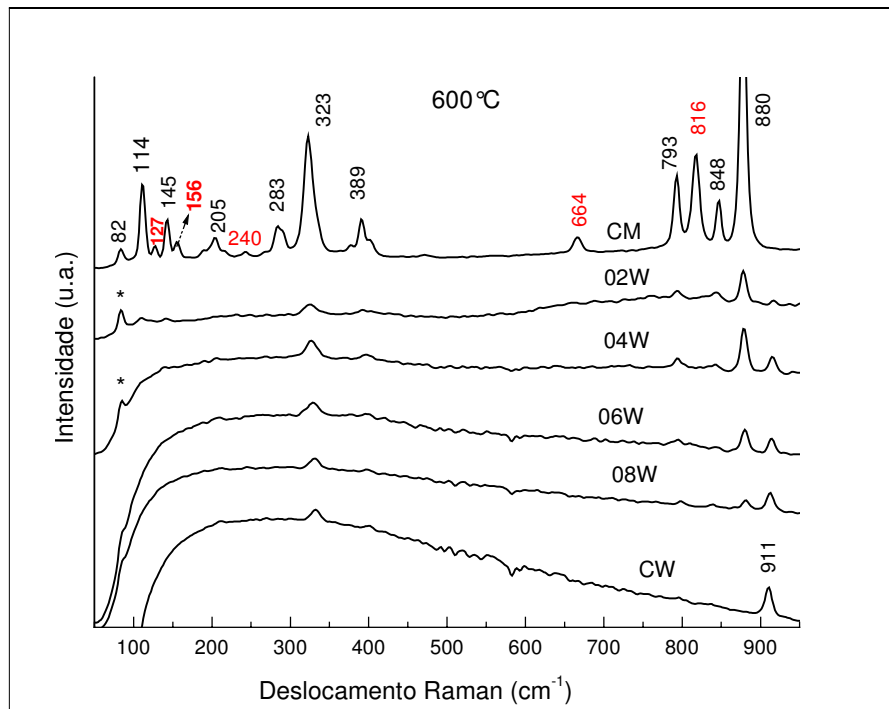


Figura 41: Espectros Raman dos pós de CM, CW e dos compostos mistos CMW calcinados a 600 °C.

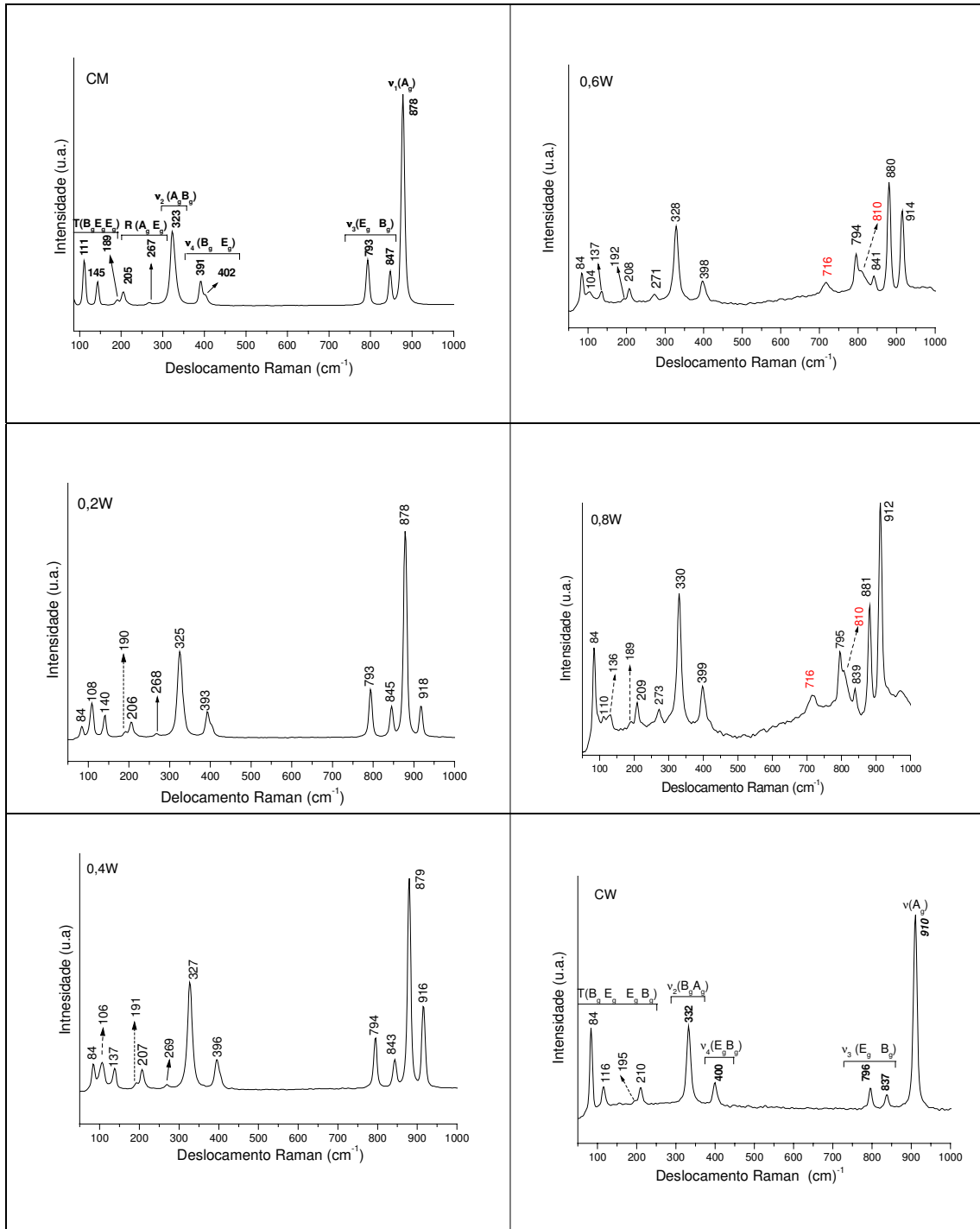


Figura 42: Espectros Raman dos pós de CM, CW e dos compostos mistos CMW calcinados a 700°.

Após o tratamento a 700°C (Figura 42), os compostos apresentam modos vibracionais característicos que indicam a formação desses sistemas com estrutura tetraédrica scheelita na fase cristalina.

As frequências dos fônons com suas atribuições e largura a meia altura são dadas nas tabelas 6 e 7. A Tabela 6 mostra os valores correspondentes aos sistemas puros e os da referência [35] e a Tabela 7 os valores correspondentes às composições mistas.

Os espectros Raman dos compostos CM e CW estão coerentes aos da literatura [35]. Para os modos internos, é observado no CM uma sobreposição do modo $\nu_2(B_g)$ pelo $\nu_2(A_g)$ em 323 cm^{-1} . No CW, às do modo $\nu_2(A_g)$ sobrepõe o $\nu_2(B_g)$ em 332 cm^{-1} e o $\nu_4(B_g)$ sobrepõe o $\nu_4(E_g)$ em 400 cm^{-1} . O alargamento das linhas do CW em relação às do CM é observado para todos os modos vibracionais.

Os fônons de rede ou modos externos do CM mostram duas vibrações $[\text{MoO}_4\text{-MoO}_4]$ rotacionais em 205 e 267 cm^{-1} e somente três modos translacionais em 111 , 145 e 189 cm^{-1} [35,78-80] dos previstos pela eq 6. No CW não foram detectadas vibrações rotacionais, porém todas as quatro vibrações translacionais das ligações $[\text{WO}_4\text{-WO}_4]$ previstas são observadas no espectro

Para as composições misturadas em que grupos WO_4 e MoO_4 , coexistem nas estruturas em diferentes proporções, os espectros Raman apresentam um comportamento similar. Os fônons $\nu_1(A_g)$ que identificam o estiramento altamente simétrico dos grupos tetraédricos MoO_4 e WO_4 são distintamente observados. Nas composições $0,4W$ e $0,6W$, a intensidade dos picos $\nu_1(A_g)$ mostram que no composto $0,4W$, o pico na frequência que indica as vibrações do grupo MoO_4 é praticamente o dobro daquele que indica vibrações do grupo WO_4 e no $0,6W$ esse pico ainda é ligeiramente maior.

O deslocamento dos modos vibracionais, $\nu_1(\text{MoO}_4)^2\text{-}A_g$ para valores de mais alta frequência e do $\nu_1(\text{WO}_4)^2\text{-}A_g$ para valores de frequências mais baixas, mostram a influencia desses grupos no comportamento dos fônons nas diferentes composições. O modo $\nu_3(B_g)$ desloca-se no mesmo sentido que o $\nu_1(\text{WO}_4)^2\text{-}A_g$ enquanto que o modo $\nu_3(E_g)$ se desloca no sentido do $\nu_1(\text{MoO}_4)^2\text{-}A_g$.

Observam-se sobreposição dos modos $\nu_4(E_g)$ pelo modo $\nu_4(B_g)$ e do modo $\nu_2(A_g)$ pelo $\nu_2(B_g)$ para todas as composições. Os modos externos rotacionais (A_g , B_g), e dois translacionais E_g , aparecem em todas as composições misturadas. Os modos translacionais B_g na mais baixa frequência são observados em duas frequências de vibrações de rede características para tetraedros $[\text{WO}_4\text{-WO}_4]$ e

[MoO₄ - MoO₄], respectivamente, sendo que os modos característicos das ligações [MoO₄ - MoO₄] deslocam se para valores de mais alta freqüência. A posição invariável da simetria B_g em 84 cm⁻¹ pode estar relacionada com o movimento do Ca, enquanto que a B_g variando de 108 a 110 cm⁻¹ deve estar relacionada com o movimento (Mo, W)O₄. Nos compostos 0,6W e 0,8W a presença de fônons proibidos na região de 716 e 810 cm⁻¹ foi observada

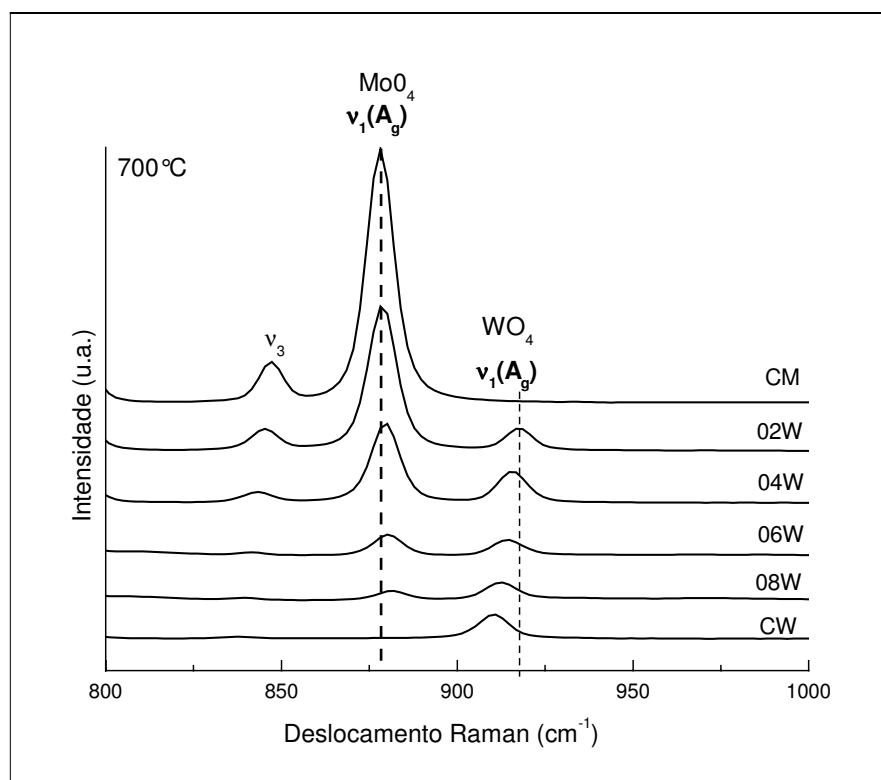


Figura 43: Evolução do deslocamento das freqüências dos modos Raman $\nu_1(A_g)$ para as diferentes composições a 700°C

A Figura 43 ilustra a evolução do deslocamento dos modos vibracionais $\nu_1(A_g)$ na temperatura de 700°C. Uma análise dos espectros mostra que uma significativa mudança ocorre nos espectros do espalhamento Raman, quando o tungstênio é adicionado ao CaMoO₄. No tratamento a 700°C observa-se que primeiramente todos os picos $\nu_1(A_g)$ se alargam e em seguida, a freqüência dos modos $\nu_1\text{MoO}_4(A_g)$ deslocam se ligeiramente para valores mais altos com o aumento do W enquanto que os $\nu_1\text{WO}_4(A_g)$ deslocam-se para valores mais baixos (Tab. 7). Todos os modos externos da rede mostram um comportamento de dois fônons em

B_g na mais baixa frequência enquanto que os modos internos dos tetraedros ν_4 e ν_2 mostram um comportamento de um fônon.

TABELA 6: Frequências Raman, largura da linha experimental (cm^{-1}) e atribuições de simetria dos pós cristalinos ($700^\circ\text{C}/4\text{h}$) dos compostos CM, CW.

Ref. [35] CAMOO ₄	(*) CM	(*) CW	Ref. [35] CAWO ₄	Atribuição e simetria
878	878 (9,7)	-	-	$\nu_1(\text{MoO}_4)^{2-} A_g$
-	-	910 (10,5)	912	$\nu_1(\text{WO}_4)^{2-} A_g$
844	847 (7,8)	837 (11,9)	838	$\nu_3[(\text{MoO}_4)^2 \text{ ou } (\text{WO}_4)^2] B_g$
797	793 (8,7)	796 (9,2)	797	$\nu_3[(\text{MoO}_4)^2 \text{ ou } (\text{WO}_4)^2] E_g$
393	391 (7,6)	400 (12,2)	401	$\nu_4[(\text{MoO}_4)^{2-} \text{ ou } (\text{WO}_4)^{2-}] B_g$
401	402 (9,2)	-	409	$\nu_4[(\text{MoO}_4)^{2-} \text{ ou } (\text{WO}_4)^{2-}] E_g$
333	323 (12,7)	332 (13,0)	336	$\nu_2[(\text{MoO}_4)^{2-} \text{ ou } (\text{WO}_4)^{2-}] A_g$
339	-	-	336	$\nu_2[(\text{MoO}_4)^{2-} \text{ ou } (\text{WO}_4)^{2-}] B_g$
205	205 (9,8)	-	218	$R[(\text{MoO}_4)^2 \text{ ou } (\text{WO}_4)^2] A_g$
263	267 (10,5)	-	275	$R[(\text{MoO}_4)^2 \text{ ou } (\text{WO}_4)^2] E_g$
110	111(7,4)	85 (8,0)	84	B_g
145	145 (7,2)	116 (9,6)	117	E_g
219	-	210 (9,4)	210	B_g
189	189 (8,2)	195 (8,5)	195	E_g

(*) Este trabalho

- Valores entre parêntesis referem - se à largura a meia altura da intensidade do pico

TABELA 7: Freqüências Raman, largura da linha experimental (cm^{-1}) e atribuições de simetria dos pós cristalinos ($700^\circ\text{C}/4\text{h}$) dos compostos misturados (0,2W; 0,4W; 0,6W e 0,8W)

0,2W	0,4W	0,6W	0,8W	Atribuição e simetria
878 (9,6)	879(9,8)	880 (9,8)	881 (10,0)	$\nu_1(\text{MoO}_4)^{2-}\text{A}_g$
918 (8,7)	916 (9,7)	914 (10,20)	912 (10,40)	$\nu_1(\text{WO}_4)^{2-}\text{A}_g$
845	843	841	839	$\nu_3[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{B}_g$
793	794	794	795	$\nu_3[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{E}_g$
393	396	398	399	$\nu_4[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{B}_g$
-	-	-	-	$\nu_4[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{E}_g$
325	327	328	330	$\nu_2[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{A}_g$
-	-	-	-	$\nu_2[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{B}_g$
206	207	208	209	R $[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{A}_g$
268	269	271	273	R $[(\text{MoO}_4)^{2-}\text{ ou }(\text{WO}_4)^{2-}]\text{E}_g$
84 e 108	84 e 106	84 e 104	84 e 110	B_g
140	140	137	136	E_g
-	-	-	-	B_g
190	191	192	189	E_g

- Valores entre parêntesis referem - se à largura a meia altura da intensidade do pico

4.6 Espectroscopias na Região do UV-Visível

As medidas de refletância obtidas no intervalo de 200 a 800 nm foram utilizadas para o cálculo do “gap” óptico pelo método de Tauc [63].

As Figuras 44 a 47 ilustram as curvas de absorção ópticas dos compostos CM, CW e as misturas (0,2W; 0,4W; 0,6W e 0,8W), calculadas de acordo com a Eq. 5 nas temperaturas de 450 e 700 °C.

As curvas de absorção apresentam um comportamento sistemático e exponencial observado por Urbach (chamadas caudas de Urbach) [81]. As caudas de Urbach foram observadas em todos os compostos nas diferentes temperaturas. O perfil do tipo decaimento exponencial pode ser interpretado como alargamento da densidade de estados para dentro do “gap” formando as caudas de estados nas bordas das bandas [82].

A cauda de Urbach reflete qualquer tipo de desordem no material. No caso de compostos cristalinos a desordem pode ser do tipo: (i) desordem estrutural induzida pela temperatura; (ii) induzidas por impurezas e (iii) estados de superfície [64].

Os valores dos “gaps” óticos calculadas estão relacionados na Tabela 8. Observa-se que esses valores são governados pela temperatura de tratamento térmico, isto é, aumentam com o aumento da temperatura. Diferentes valores são observados nos compostos mistos. As alterações nos valores são um indicativo da presença de desordem na estrutura.

Na temperatura de 450 °C, (Tabela 8) observa se que o valor do “gap” ótico para o composto CM (2,87 eV) tende a ser maior que do composto CW (2,54 eV) e nos compostos mistos também há uma tendência a diminuir com o aumento de W.

Após o tratamento a 500 °C o valor do “gap” ótico do CW (3,58 eV), tende a ser maior que o do CM (3,52 eV). Os compostos mistos apresentam valores intermediários sendo que o menor valor é observado para as composições 0,4W (2,50 eV) e 0,6W (2,63 eV). A 600 e 700 °C apesar dos valores dos “gaps” aumentarem com a temperatura, o comportamento desses valores é semelhante ao descrito para o tratamento a 500 °C.

O “gap” óptico de pós do tungstato de cálcio preparados pelo método dos precursores poliméricos foi calculado por Ciaco e colaboradores [83], os quais encontraram valores de 3,48 eV para o estado cristalino (600°C/4h) e 2,22 eV para o estado amorfo(300°C/32h). Ryu, et al. [84] relatam o valor 4,7 eV para o gap do CaMoO_4 preparado pelo método Pechini, tratados a 900°C por 3 horas.

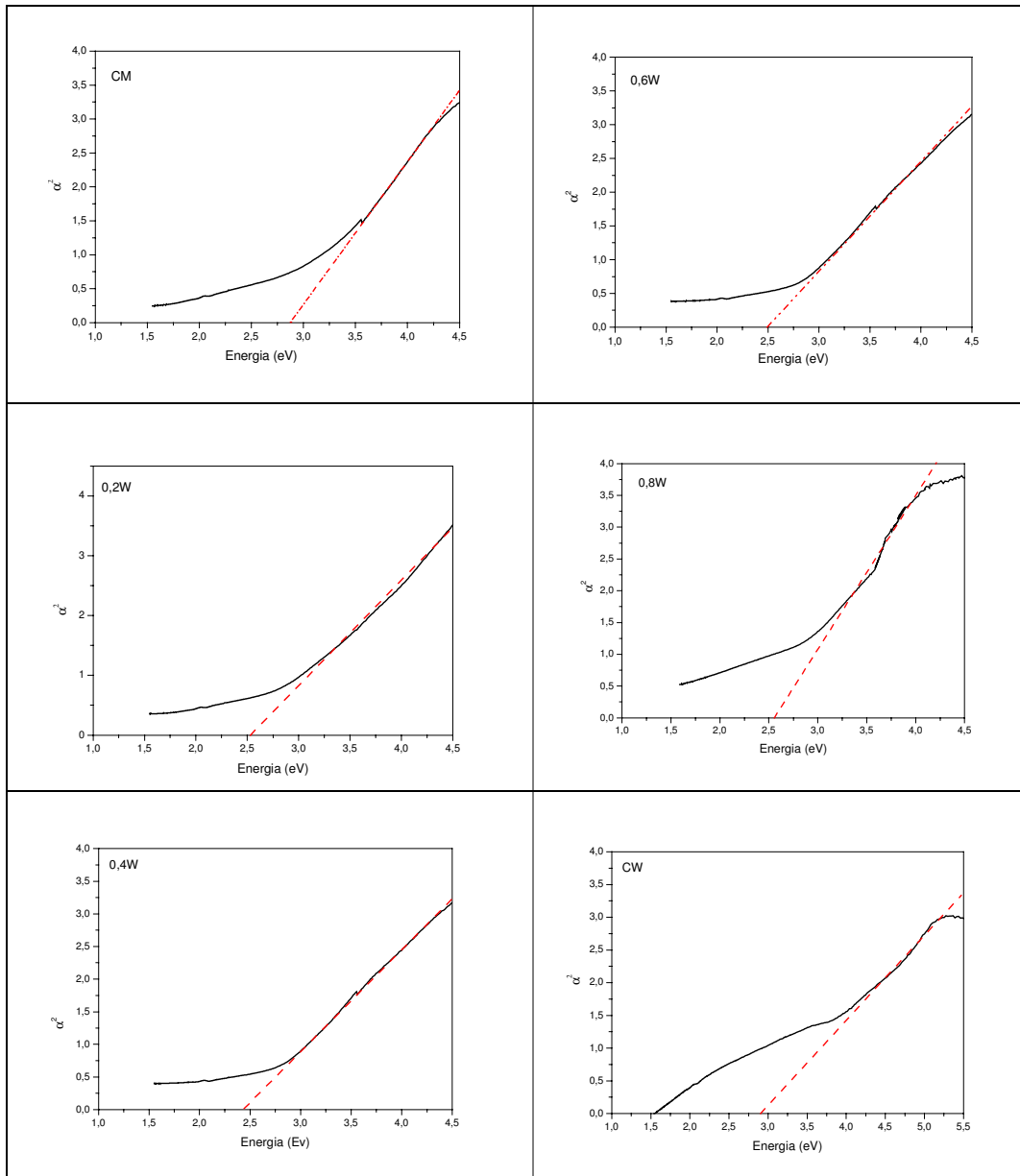


Figura 44: Curvas de absorção e calculo dos “gaps” para os compostos tratados a 450°C

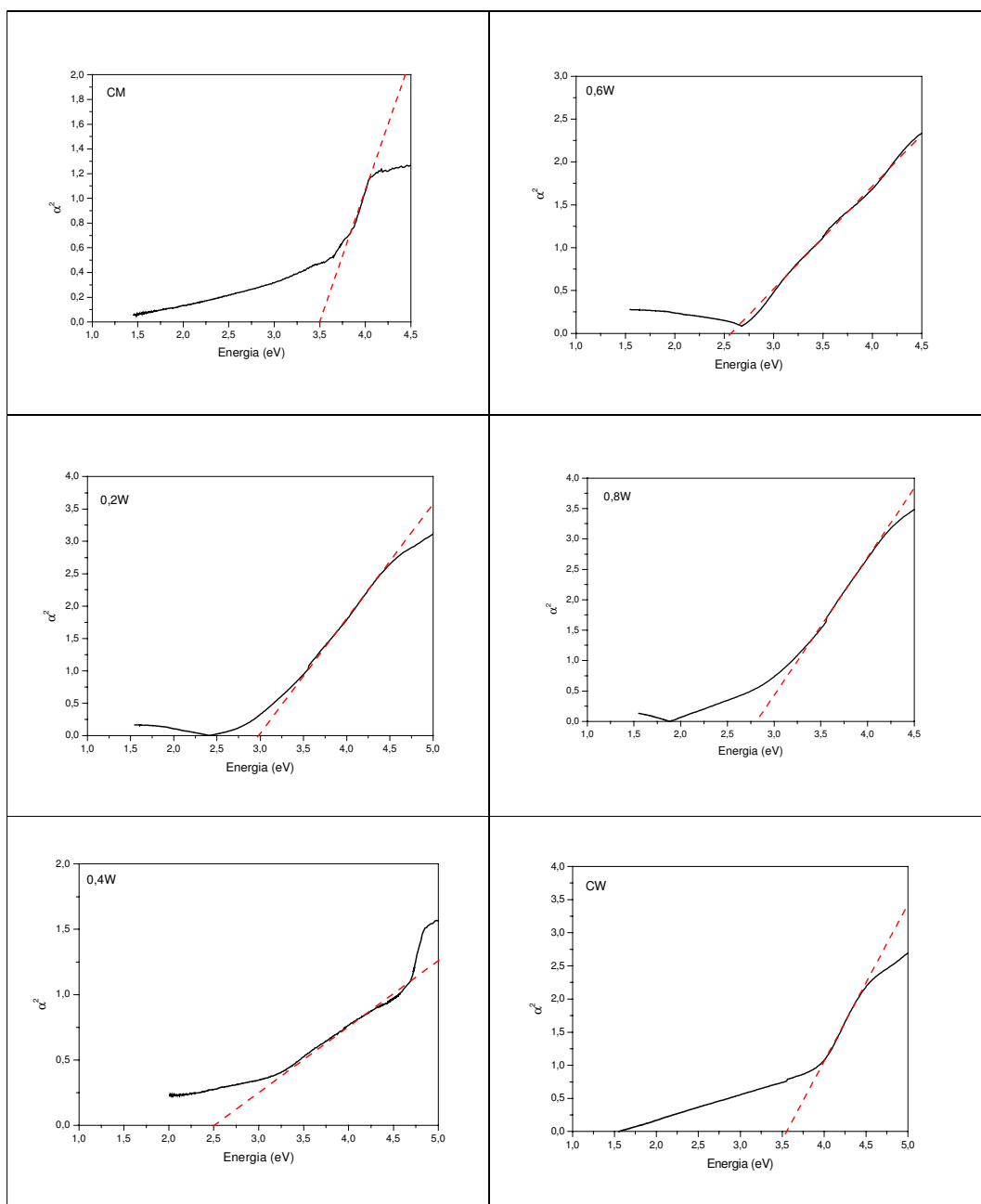


Figura 45: Curvas de absorção e calculo dos “gaps” para os compostos tratados a 500°C

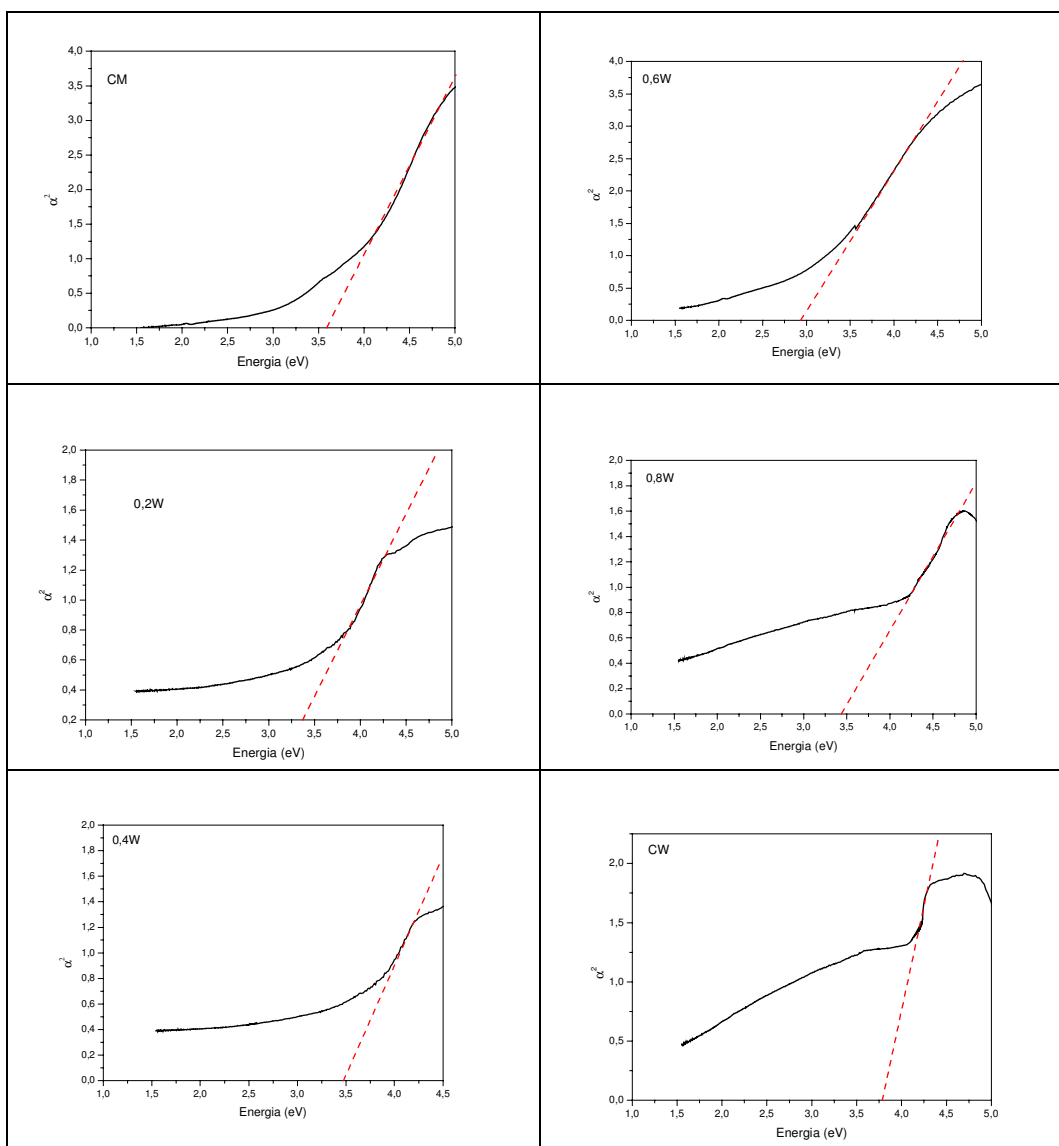


Figura 46: Curvas de absorção e cálculo dos “gaps” para os compostos tratados a 600°C

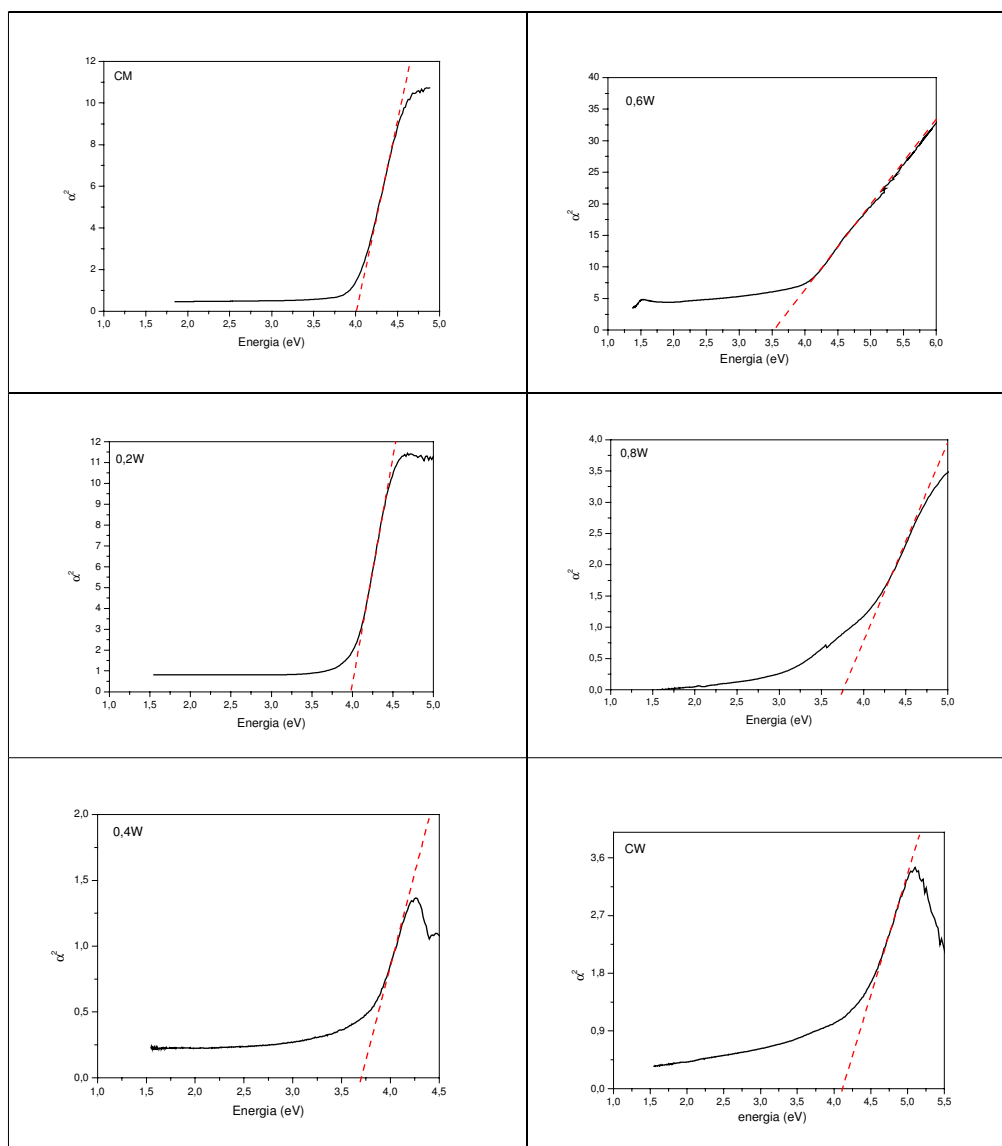


Figura 47: Curvas de absorção e calculo dos “gaps” para os compostos tratados a 700°C

TABELA 8: Valores de “gaps” ópticos calculados em eV para os compostos

CompOstos	450 °C	500 °C	600 °C	700 °C	900 °C
CaMoO ₄ [83]	-	-	-	-	4,70
CM	2,87	3,52	3,72	4,00	-
0,2W	2,67	2,94	3,62	3,98	-
0,4W	2,43	2,50	3,36	3,63	-
0,6W	2,38	2,63	2,89	3,52	-
0,8W	2,30	2,81	3,47	3,67	-
CW	2,54	3,58	3,81	4,10	-
CaWO ₄ [84]	-	-	3,48	-	-

4.7 Fotoluminescência

Nas amostras do CM, CW e da mistura 0,6W tratados termicamente a 400, 450, 500, 600 e 700 °C (Fig. 50-52), foram realizadas medidas de fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de excitação de 488 nm (2,54 eV) de um laser de íon argônio.

A Figura 50 ilustra os resultados obtidos para o CM nas temperaturas indicadas. Os pós tratados a 400 e 450 °C apresentam bandas largas de emissão. A 500 °C observa-se notar uma banda de baixa intensidade, enquanto que a 600 e 700 °C a emissão fotoluminescente não é observada.

Para os pós do CW (Fig. 51) a FL foi observada nos tratamentos a 450, 500 e 600 °C, enquanto que a 400 ° e a 700 °C esta propriedade não é evidenciada. Entretanto nos pós da mistura 0,6W (Fig. 52), observou-se a FL nas temperaturas de 450, 500, 600 e 700 °C não sendo observada somente a 400 °C

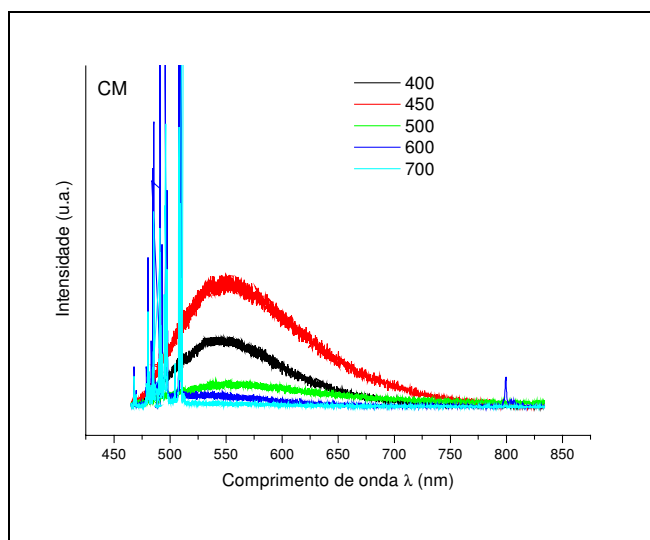


Figura 48: Espectros da FL dos pós do CM com comprimento de onda de excitação de 488 nm tratados nas temperaturas indicadas.

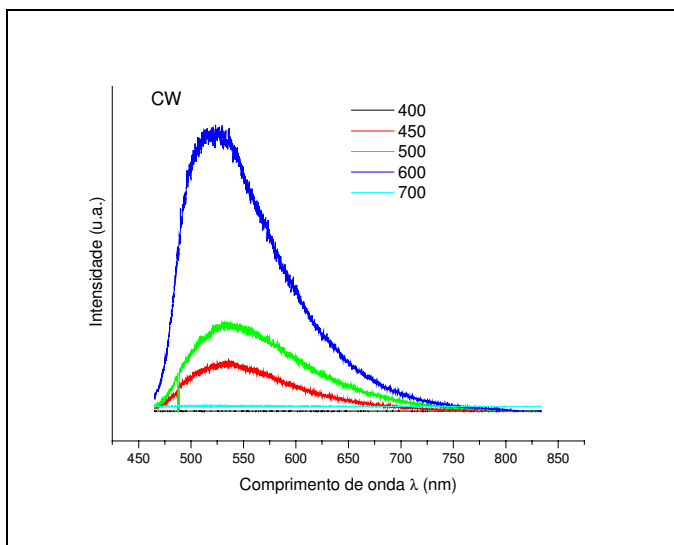


Figura 49: Espectros da FL dos pós do CW com comprimento de onda de excitação de 488 nm tratados nas temperaturas indicadas.

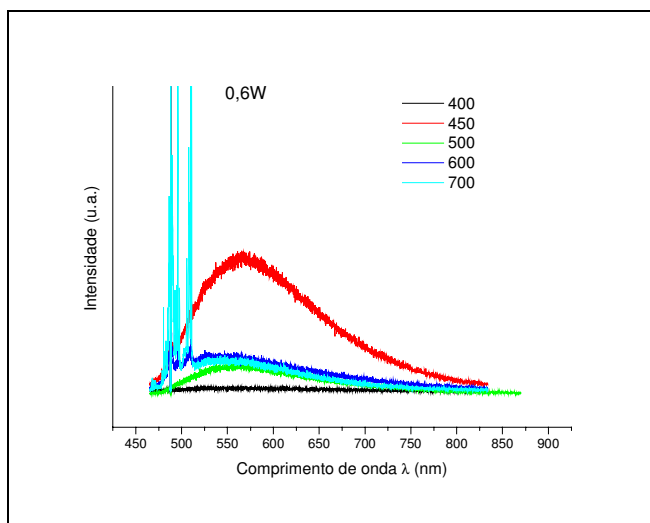


Figura 50: Espectros da FL dos pós da composição 0,6W com comprimento de onda de excitação de 488 nm tratados nas temperaturas indicadas.

Analisado estes resultados, observa-se as seguintes características nas amostras que apresentaram a fotoluminescência mais evidente (CM e 0,6W a 450° e CW a 600°): todas constituem sistemas periódicos conforme observado no DRX (Fig. 17 e 21), No Raman, o CM apresenta modos vibracionais internos e externos alargados e de baixa intensidade (Fig. 41) enquanto o 0,6W e CW apresentam os modos ν_1 e ν_2 no espectro Raman (Fig. 41 e 43).

Estudos recentes [85] relatam que para que ocorra a FL deverá existir uma relação entre a ordem e a desordem no material. Nesse contexto, observa-se que os resultados obtidos podem corroborar com essa teoria, uma vez que, esses materiais apresentam ordem à longa distância (DRX) e desordem a curta distância (Raman).

Por outro lado, quando se analisa os tratamentos e composições em que a FL não é verificada com a energia de excitação (2,54 eV) observa-se que: a 400°C tanto a composição CW quanto a 0,6W apresentam no DRX (Fig. 13b) e no espectro Raman (Fig. 38b) características de material desordenado. Portanto, esses materiais apresentam desordem estrutural a longa e a curta distância, o que não acontece no caso CM a 400°C onde a fase cristalina é bem definida no DRX (Fig. 13) e no Raman (Fig. 38b) já se evidencia indício de ordenação.

Nos compostos CM e CW tratados a 700°C, em que também não se observou a FL, o DRX apresenta picos intensos e finos, indicando uma elevada cristalinidade e o Raman mostra a presença dos modos vibracionais externos que caracterizam as interações entre tetraedros e entre o cálcio, portanto uma estrutura com ordem a longa e a curta distância. No entanto, para a mistura 0,6W onde a FL é observada a 700°C, esta pode ser atribuída à desordem produzida pelos defeitos ou a imperfeições do material cristalino, como evidenciado no espectro Raman.

Espectros de luminescência de tungstatos e titanatos com desordem estrutural foram analisados experimentalmente por meio de deconvoluções da linha Gaussiana principal [7-8] e por cálculos mecânico quântico [86-87]. Os resultados mostraram que no material com maior desordem estrutural há uma predominância da emissão fotoluminescente na região espectral do vermelho. Entretanto, quando esses materiais, sob efeito da temperatura se ordenam, ocorre um deslocamento gradativo da emissão para a região do verde (Fig. 42).

Estudos realizados por Groenink e colaboradores [27] para tungstatos e molibdatos, mostraram que as emissões características desses materiais na região do verde e do laranja, são atribuídas aos complexos carregados WO_3 , V_6^{4+} e MoO_3 , respectivamente. Segundo esses autores, somente as emissões no azul dos tungstatos e verde dos molibdatos, são intrínsecas; as emissões verdes dos tungstatos e laranja dos molibdatos são extrínsecas. As emissões de curto comprimento de onda ou intrínsecas foram atribuídas às transições banda a banda (dentro dos grupos tetraédricos). A referência relata ainda sobre a emissão

observada na região do vermelho, que foi atribuída a defeitos estruturais e ou impurezas. Essa proposta foi corroborada por vários pesquisadores [3, 27, 88-90]. Dentre eles FYODOROV e colaboradores [91] associaram as emissões na região do vermelho aos defeitos estruturais relacionados às vacâncias de cátions.

Mikhailik et al [8] observaram que, quando a energia de excitação diminui (abaixo da energia do “band gap”), a intensidade relativa a luminescência de baixa energia, aumenta. Com base nesses estudos, realizou se, portanto, uma avaliação dos espectros de emissão, excitadas com uma energia de 3,54 eV para observar o comportamento da FL nessas condições.

A Figura 51 ilustra os espectros de emissão da FL do CM, CW e as misturas CMW, tratadas a 450 e 700 °C, temperaturas em que se observou menor e maior ordenação respectivamente.

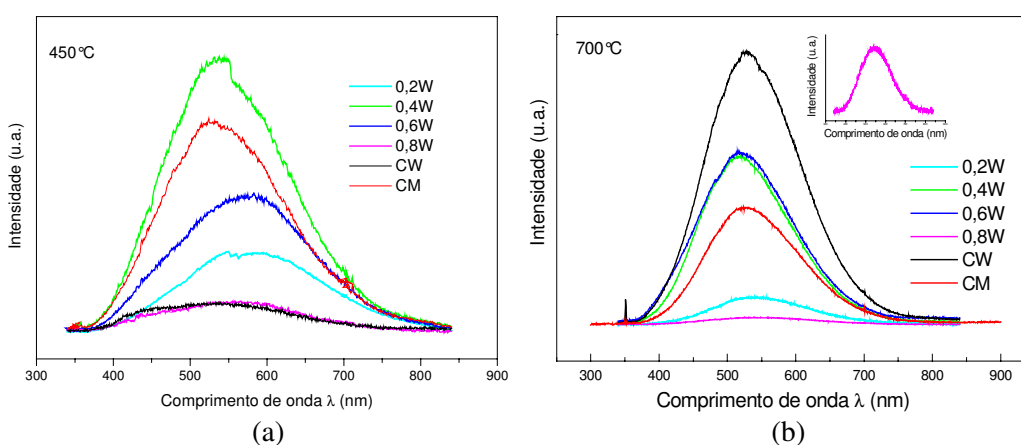


FIGURA 51: Espectro da FL dos pós nas diferentes concentrações tratados a 450 °C (a) e 700 °C (b) sob excitação de 350,7 nm medidas à temperatura ambiente.

Os espectros de banda larga da FL observados para os compostos a 450 °C (Fig. 51a) ilustram uma dependência da relação entre a ordem e a desordem do material. Este fato pode ser verificado pelo DRX (Fig. 15) o que apresenta periodicidade em 450 °C, e o Raman (Fig. 19) mostra um aumento da desordem com o aumento do W. Na temperatura de 700 °C (Fig. 51b), o DRX e o Raman (Fig. 21 e 39), apresentam linhas intensas e bem definidas, observa se que no composto CW, o efeito da FL torna se mais evidente, enquanto que no CM mais ordenado a FL diminui.

Para uma análise da contribuição das diferentes concentrações e temperaturas de tratamento térmico na formação dos espectros de fotoluminescência, as amostras tratadas a 450, 500, 600 e 700°C foram excitadas com energia de 3,54 eV. Observou-se que todas apresentaram emissão FL em diferentes intensidades, na faixa de comprimento de onda do azul ao vermelho.

As Figuras 51 a 57 ilustram esses espectros tomados à temperatura ambiente nos quais as bandas largas de emissão apresentam um perfil típico de multifonos, isto é, um sistema no qual a relaxação ocorre por vários caminhos envolvendo a participação de numerosos níveis dentro do “gap” (Fig.3). A presença desses níveis, portanto é responsável pelo comportamento da FL observada [49].

O processo de emissão da FL é descrito por uma linha Gaussiana, na espectroscopia, quando um espectro é formado pela contribuição de mais de um componente a deconvolução do espectro em Gaussianas pode ser relacionado com a natureza do processo que governa cada componente [8, 45-46, 89].

Nos espectros (Fig. 52-54), as linhas Gaussianas foram decompostas utilizando o programa Peak Fit. Versão 4, fixando valores distintos (λ) para as Gaussianas secundárias de acordo com a natureza da curva de cada composto.

Observa-se nas Tabelas 9 e 11 o deslocamento das bandas em função da temperatura para os espectros do CM e CW tomados como referência. As posições de máxima emissão assemelham-se significativamente com as reportadas para os espectros dos tungstatos e molibdatos de cálcio [8, 27, 89].

Os resultados da decomposição das bandas Gaussianas individuais do composto CM (Fig. 52) são mostrados na Tabela 10. Como se pode observar para a amostra tratada a 450°C, a banda larga pode ser decomposta em quatro componentes (Gaussianas secundárias) na faixa de comprimento de onda do azul ao vermelho (449 nm azul, 516 nm verde, 601 nm laranja e 669 nm região do vermelho). Nessa temperatura a amostra apresenta ordem a longo alcance de acordo com os difratogramas de raios X (Fig. 15) e desordem a curto alcance de acordo com os espectros Raman (Fig. 39).

As amostras tratadas termicamente nas temperaturas de 500 e 600°C, apresentaram ordem a longo e curto alcance (Fig. 40 e 41), embora no espectro Raman haja indicativo de defeitos evidenciados pelo alargamento das linhas e a

ativação de fônons proibidos. A deconvolução dos espectros mostra a predominância da banda de emissão no verde, enquanto que a emissão no laranja permanece constante e a banda no vermelho desaparece.

Na amostra tratada a 700°C que apresenta maior organização, a longo e curto alcance, (Fig. 21 e 42), o espectro da FL apresenta também predominância da emissão no verde a qual sobrepõe à azul enquanto que a emissão laranja praticamente não se altera.

Os dados obtidos pela deconvolução dos espectros (Tabela 10) mostram que o aumento da temperatura favorece a emissão no verde. Portanto, as sobreposições de bandas indicam um aumento das espécies emissoras para aquela região do espectro.

Para o composto CW as linhas Gaussianas foram fixadas nas regiões de energia do azul (426, 468 nm), verde (550 nm) e vermelha (620 nm) (Fig. 53). Observou-se que os espectros são mais alargados do que no CM (Fig. 51). A 450°C, ocorre uma significativa contribuição da banda no azul. Essa banda se mantém praticamente inalterada nas demais temperaturas. As bandas com máximo na região do verde e vermelho sofreram uma considerável mudança no tratamento a 700°C. Conforme observa se na Tabela 12, onde há um significativo aumento da banda do verde, enquanto, que a do vermelho diminui.

Nos espectros da composição 0,6W (Fig. 54), observa se a efetiva contribuição dos emissores na região do verde. A partir de 500°C a banda no vermelho (655 nm em 450°C), é sobreposta pela do laranja (601 nm). A região do azul (444 nm) permanece praticamente inalterada e o verde (504 e 558 nm) é ligeiramente crescente com o aumento da temperatura. Nessa composição, a presença da banda no azul em 700°C pode ser o indicativo da contribuição dos tungstatos no espectro, uma vez que no CM nessa temperatura banda no azul é suprimida pela emissão verde (Tabela 14).

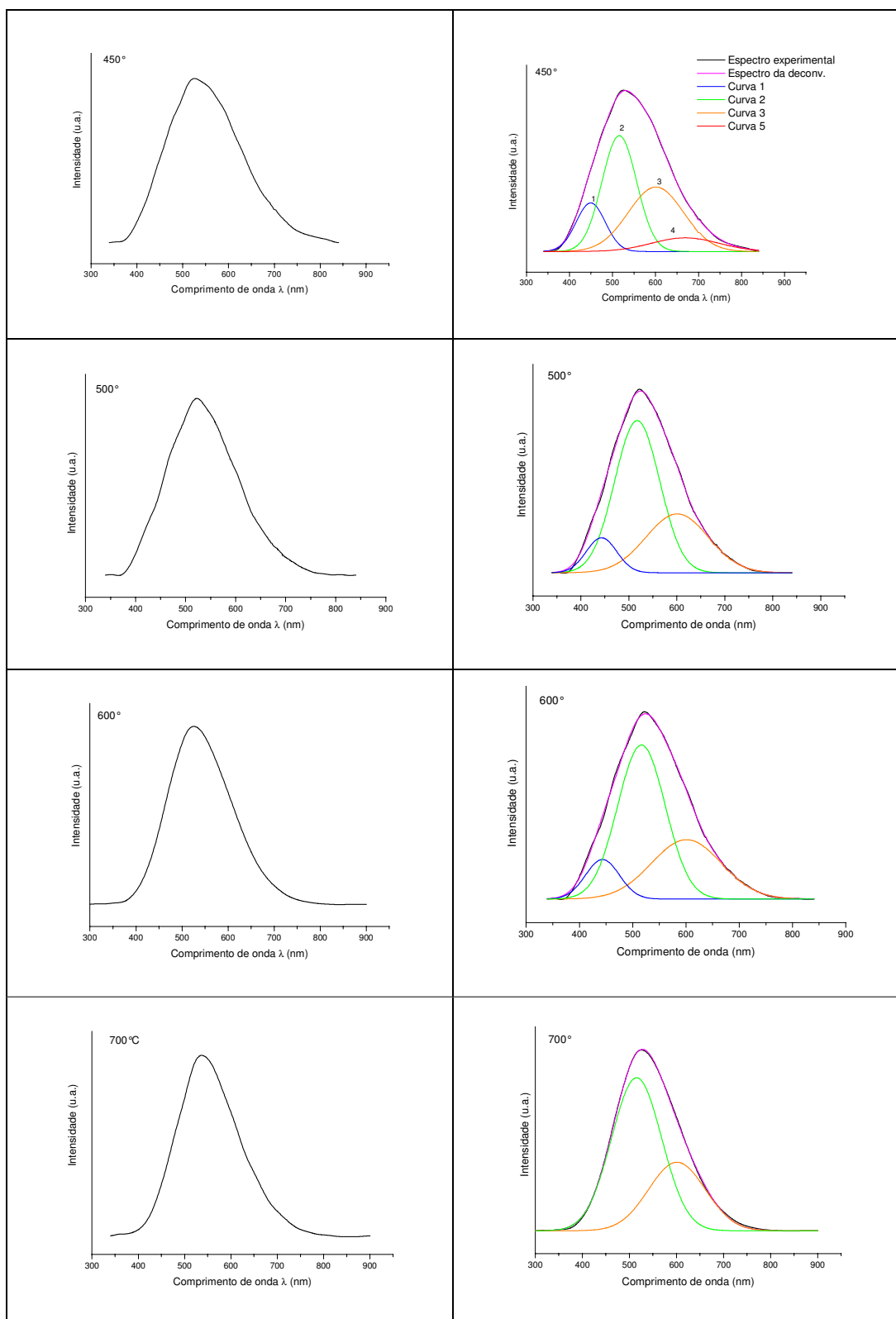


Figura 52: Espectros da PL do composto CM tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 9: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros de emissão do composto CM nas diferentes temperaturas.

Temp. °C	Posição da banda		FWHM (nm)
	(nm)	(eV)	
450	545	2,27	158
500	531	2,33	138
600	538	2,30	135
700	550	2,25	130

TABELA 10: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do CM

T(°C)	C ₁	FWHM	*%	C ₂	FWHM	*%	C ₃	FWHM	*%	C ₄	FWHM	*%
450	443	80	13	516	95	42	601	151	35	669	184	10
500	443	75	9	517	110	59	601	153	32	-	-	-
600	443	75	10	516	105	58	601	154	32	-	-	-
700	-	-	-	515	125	66	601	141	36	-	-	-

* área da banda (%)

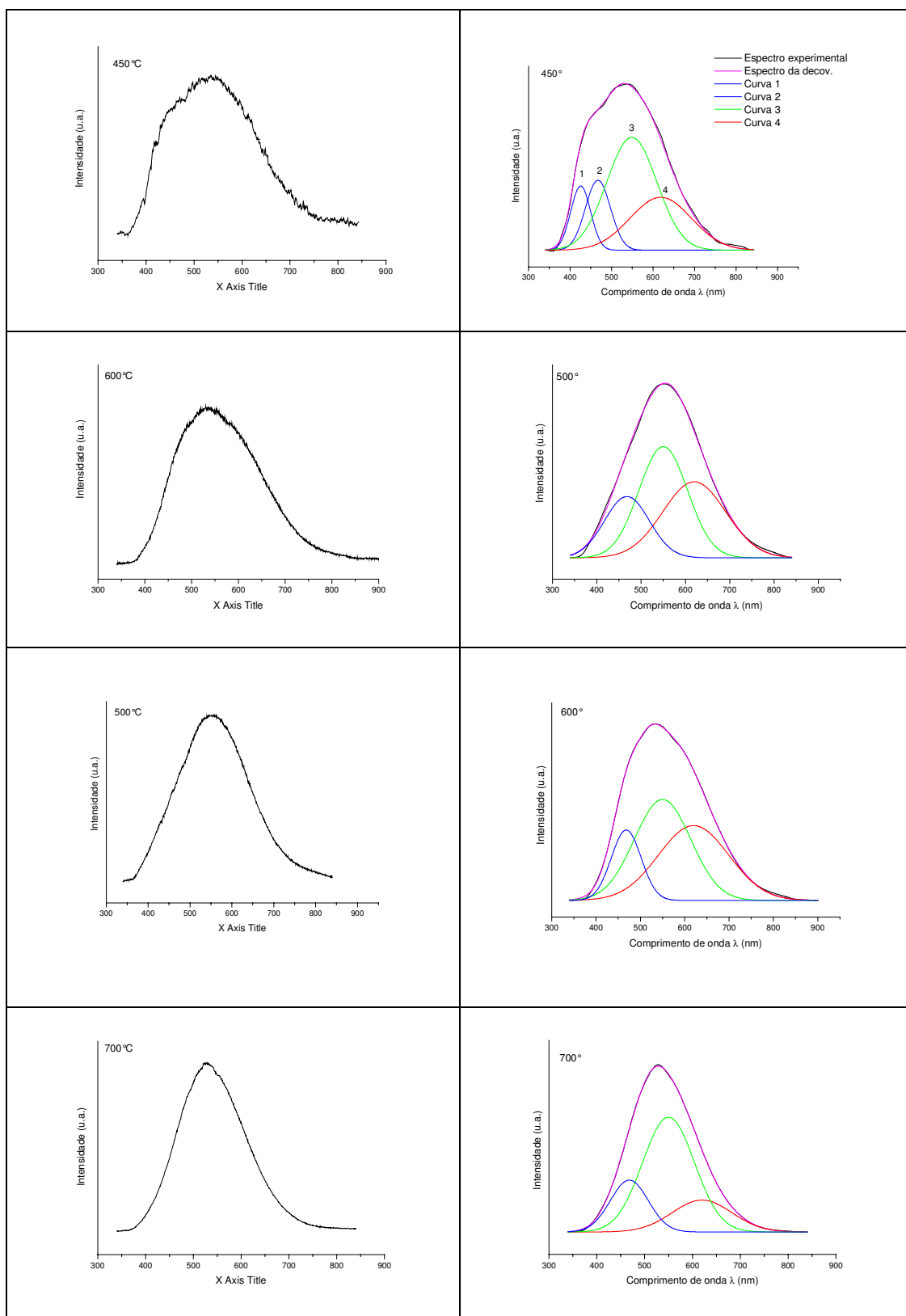


Figura 53: Espectro da PL dos compostos CW tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 11: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros do composto CW nas diferentes temperaturas.

Temp. °C	Posição da banda		FWHM (nm)
	(nm)	(eV)	
450	336	2,31	181
500	553	2,24	173
600	556	2,23	167
700	538	2,30	137

TABELA 12: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do CW.

T(°C)	C ₁	FWHM	%	C ₂	FWHM	%	C ₃	FWHM	%	C ₄	FWHM	%
450	426	56	10	468	71	14	550	143	45	620	175	31
500	-	-	-	468	119	21	550	129	42	620	167	37
600				468	79	19	550	149	46	620	186	35
700				468	93	20	550	127	63	620	146	17

* área da banda (%)

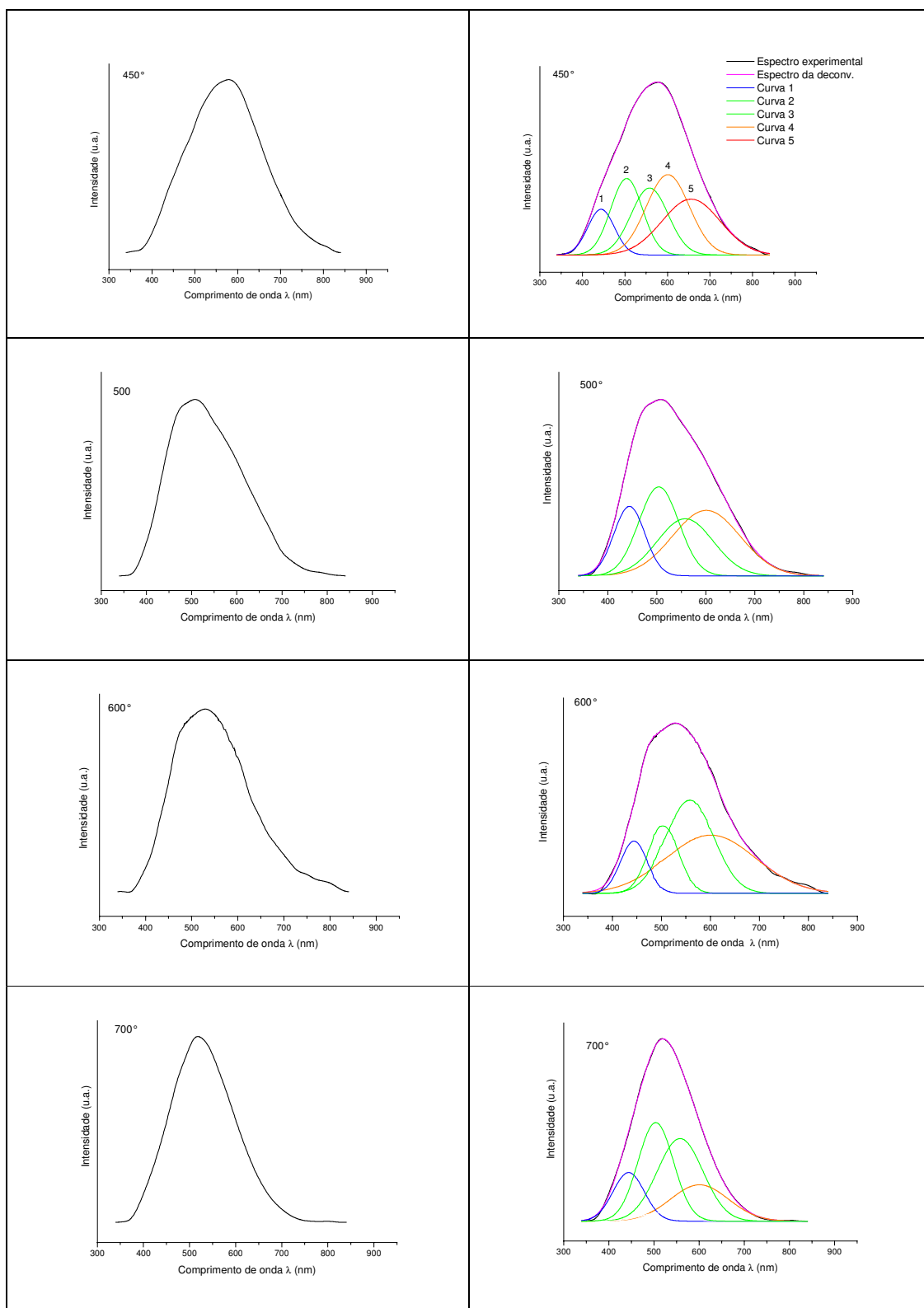


Figura 54: Espectro da PL do composto 0,6W tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 13: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros do composto 0,6W nas diferentes temperaturas.

Temp. °C	Posição da banda		FWHM(nm)
	(nm)	(eV)	
450	569	2,18	180
500	526	2,36	163
600	537	2,31	154
700	526	2,36	138

TABELA 14: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do 0,6W

T(°C)	C ₁	FWHM	%	C ₂	FWHM	%	C ₃	FWHM	%	C ₄ /C ₅	FWHM	%
450	444	74	10	504	87	19	558	103	19	601	119	27
										655	161	25
500	444	74	15	504	96	29	558	135	24	601	163	32
600	444	69	10	504	73	19	558	115	33	601	215	38
700	444	82	13	504	92	34	558	119	33	601	151	20

* área da banda (%)

Para a composição 0,2W (Fig. 55) os espectros apresentaram um discreto deslocamento do máximo de emissão (Tabela 15) à medida que aumenta a temperatura de tratamento da amostra. Nestes espectros as bandas de emissão na faixa do azul ao vermelho foram observadas para as amostras tratadas a 450 e 500°C. A 600 e 700°C as bandas no azul (435nm) e vermelho (620nm) foram sobrepostas pelas emissões no verde (515nm) e no laranja (601nm) respectivamente. Observou-se ainda que as regiões correspondentes às emissões no verde aumentam, com o aumento da temperatura (Tabela 16).

Nos espectros da composição 0,4W (Fig. 56) observa-se um comportamento espectral semelhante ao observado para a composição 0,6W. A emissão no azul (464 nm) é observada em todas as amostras nos diferentes tratamentos térmicos; a emissão verde (530 nm) aumenta com a temperatura. Por outro lado, a emissão no laranja (601nm) presente a 600 e 700°C sobrepõe a do vermelho (620 nm) presente nas temperaturas de 450 e 500°C. A 700° a banda no verde é significativamente maior que a do laranja (Tabela 18). A Tabela 17 indica um deslocamento do máximo de emissão para o comprimento de onda do azul em função da temperatura.

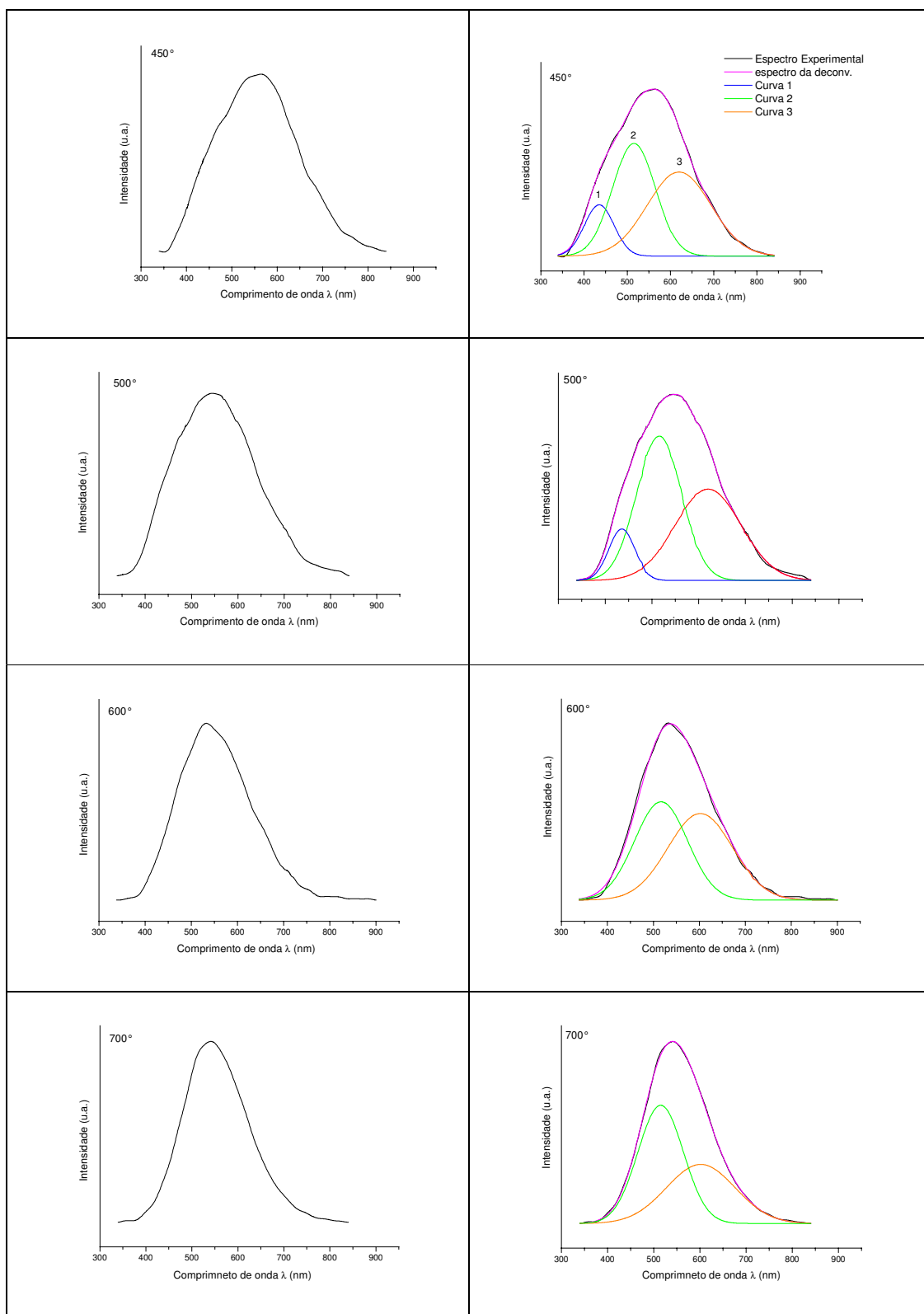


Figura 55: Espectro da PL do composto 0,2W tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 15: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros do composto 0,2W nas diferentes temperaturas.

Temp. °C	Posição da banda		FWHM (nm)
	(nm)	(eV)	
450	552	2,25	188
500	548	2,26	177
600	548	2,26	153
700	550	2,25	136

TABELA 16: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do 0,2W.

T(°C)	C ₁	FWHM	%	C ₂	FWHM	%	C ₃	FWHM	%	C ₄	FWHM	%
450	435	80	11	515	116	42	620	174	47	-	-	-
500	435	65	9	515	114	47	620	166	44	-	-	-
600	-	-	-	515	135	54	601	166	46	-	-	-
700	-	-	-	515	115	62	601	175	38	-	-	--

* área da banda (%)

Na composição 0,8W (Fig. 57), observa-se que a banda no azul (468 nm) está presente em todas as temperaturas assim como no CW, 0,4W e 0,6W. As emissões no vermelho (695 nm) em 450 e 500°C são suprimidas pelo laranja (601 nm). A 600 e 700°C ocorre um aumento significativo da emissão verde (550 nm) com relação à emissão do laranja (Tabela 20). Este fato mostra um aumento da organização estrutural. Segundo dados da literatura [3,27] as emissões a curto comprimento de onda nos tungstatos (azul) e molibdatos (verde) de cálcio são consideradas intrínsecas, caracterizadas como transições banda a banda [92].

A variação dos máximos das bandas dos espectros luminescentes (Tabela 19) pode refletir a contribuição de diferentes tipos de centros radiativos.

Dados reportados [12, 92] propõem como possíveis centros luminescentes extrínsecos de tungstatos e molibdatos, os tetraedros distorcidos devido às vacâncias de oxigênio formando complexos carregados deficientes de oxigênio $WO_3 \cdot V_o^{\bullet\bullet}$, $MoO_3 \cdot V_o^{\bullet\bullet}$ e $Ca \cdot V_o^{\bullet\bullet}$. Esses complexos carregados diversificam-se uma vez que, a princípio, as vacâncias de oxigênio podem possuir três estados de valências (V_o^z onde $z = 0, 1$ ou 2) [93].

Assim como a luminescência no verde pode ser causada por centros de defeitos deficientes em oxigênio (WO_3 e MoO_3) [13, 23], a luminescência no vermelho por outro lado poderá estar associada às distorções ligadas a vacâncias de cátions nas posições do Ca, Mo ou W [91].

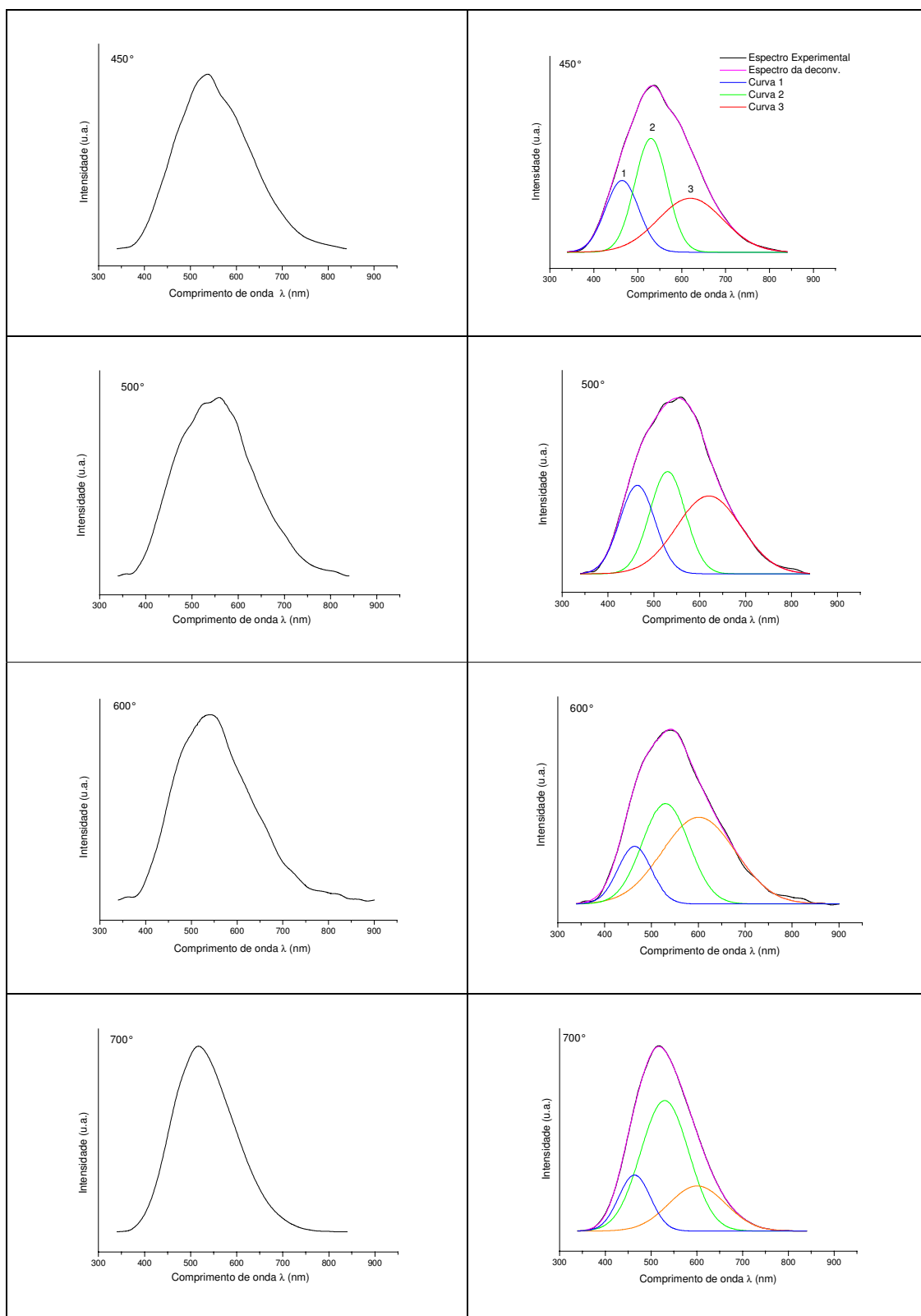


Figura 56: Espectro da PL do composto 0,4W tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 17: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros do composto 0,4W nas diferentes temperaturas

Temp. °C	Posição da banda		FWHM(nm)
	(nm)	(eV)	
450	546	2,27	159
500	548	2,26	166
600	543	2,28	159
700	527	2,35	132

TABELA 18: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do 0,4W

T(°C)	C ₁	FWHM	%	C ₂	FWHM	%	C ₃	FWHM	%	C ₄	FWHM	%
450	464	89	21	530	87	32				620	175	47
500	464	90	22	530	91	30				620	165	48
600	464	84	15	530	118	35	601	183	50	-	-	-
700	464	82	16	530	123	61	601	146	23	-	-	-

* área da banda (%)

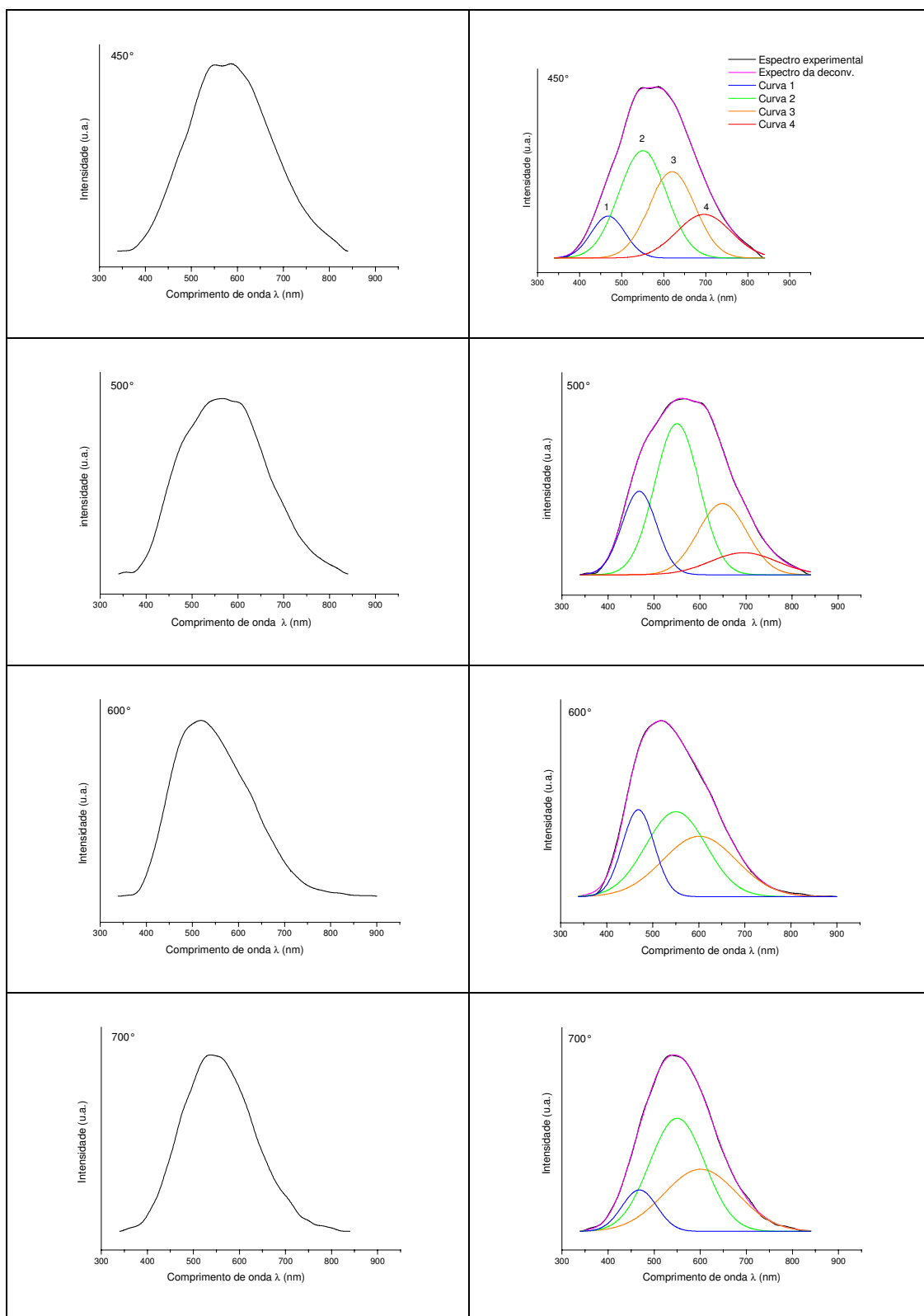


Figura 57: Espectro da PL do composto 0,8W tratados nas temperaturas acima descritas.

TABELA 19: Posições e larguras a meia altura (FWHM) dos espectros do composto 0,8W nas diferentes temperaturas.

Temp. °C	Posição		FWHM (nm)
	(nm)	(eV)	
450	582	2,13	187
500	568	2,18	195
600	537	2,31	163
700	551	2,25	154

TABELA 20: Posições, larguras a meia altura (FWHM) e percentual das áreas das curvas da decomposição do 0,8W.

T(°C)	C ₁	FWHM	%	C ₂	FWHM	%	C ₃	FWHM	%	C ₄	FWHM	%
450	468	94	11	550	133	41	620	128	30	695	152	17
500	468	87	17	550	131	44	620	110	24	695	135	15
600	468	81	20	550	154	47	601	188	33	-	-	-
700	468	89	12	550	140	52	601	187	36	-	-	-

* área da banda (%)

4.8 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), das amostras do CM tratadas a 600°C revelaram a presença de aglomerados em que a coalescência das partículas pode ser visualizada (Fig. 58 a e b). O padrão de difração de elétrons (EDP) observado é característico de material policristalino (Fig. 58c).

Para o CW tratado a 600°C (Fig. 59 a e b) as imagens ilustram partículas aglomeradas de morfologia arredondadas com diâmetros médios entre 39 a 81 nm. O padrão de difração de elétrons (Fig. 59c) observado é também característico de material policristalino, com os pontos de difração formando anéis bem definidos que representam os planos cristalinos da estrutura.

As Figuras 60 a 65 Ilustram as imagens do MET e o Padrão de Difração Eletrônica (EDP) dos pós de CM, CW e as misturas (0,2W; 0,4W 0,6W e 0,8W) preparados a 700°C.

As imagens ilustram pós do CM (Fig. 60) e 0,2W (Fig. 61) e 0,8W (Fig. 64) com partículas bem definidas que apresentam diâmetros médios nanométricos e micrométricos, (88 a 445 nm), constituídas, por aglomerados de muitos cristais e morfologia esférica. Os pós do CW, 0,4W e 0,6W apresentam partículas com uma maior uniformidade nos diâmetros médios (41 a 145nm) e formam aglomerados menores.

O EDP para os pós do CM e 0,2W (Fig. 60c e 61c) são formados por poucos pontos distribuídos aleatoriamente, no CW (Fig.65c) e 0,8W (Fig.64c), observa-se que os pontos são menos espalhados tendem a formar anéis com melhor definição no CW.

Nos padrões de difração dos compostos 0,4W (Fig. 62c) e 0,6W (Fig. 63c) observam-se pontos de difração distribuídos em anéis bem definidos. Os padrões de difração são característicos de materiais policristalinos.

A análise de superfícies, possível de ser realizada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão, revelou uma aparência lisa para a amostra do CM (Fig.60b) enquanto que a amostra do CW (Fig. 65b) apresenta uma aparência de material não totalmente cristalizado caracterizando, portanto uma camada de

material ainda desordenado. Essa camada nos compostos misturados torna se mais evidente (Fig. 60b a 63b) à medida que aumenta a quantidade de W.

As análises das micrografias com relação ao tamanho de partículas confirmam a tendência de diminuição das partículas nas concentrações misturadas e do CW, também observadas pelos cálculos de tamanhos médios de cristalitos (Tabela 3). Para o CM e as composições 0,2W e 0,4W os cristalitos aumentam até a temperatura de 600°C e a 700°C eles diminuem. As micrografias ilustram para o composto CM a 600° (Fig. 58) uma maior coalescência entre as partículas do que a 700°C (Fig. 60). Enquanto que nas composições 0,6W; 0,8W e CW as partículas continuam o processo de coalescência até 700°C.

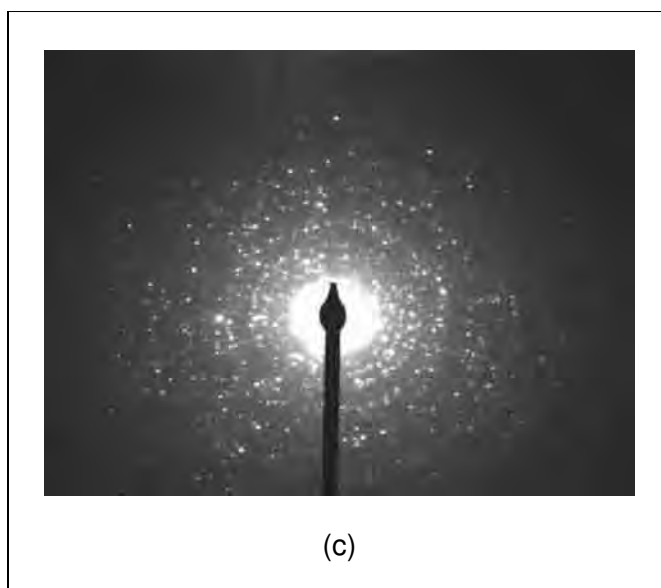
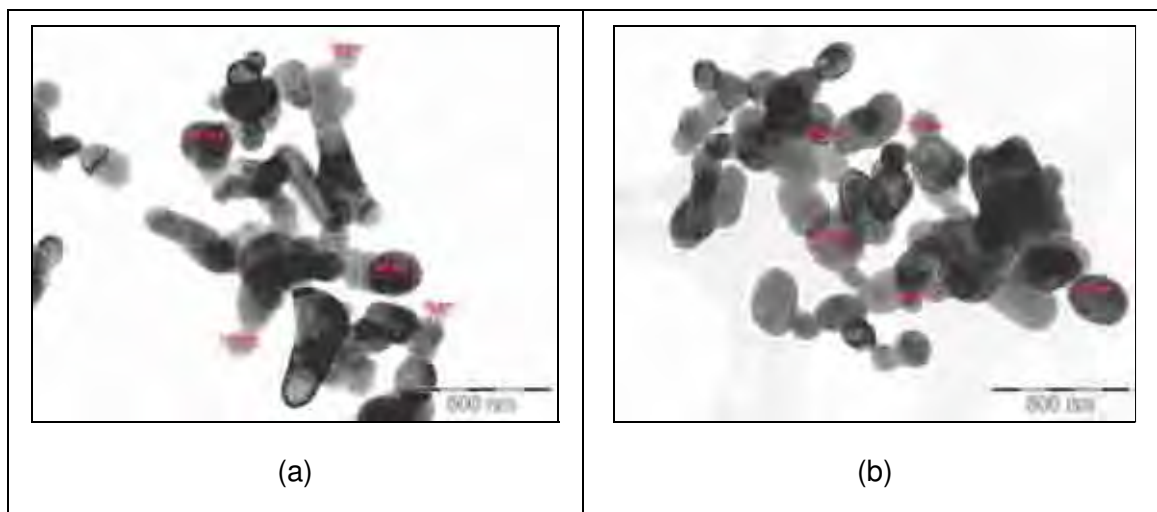


Figura 58: Micrografias obtidas por MET dos pós do CaMoO_4 (CM) tratados a 600°C e padrão de difração de elétrons.

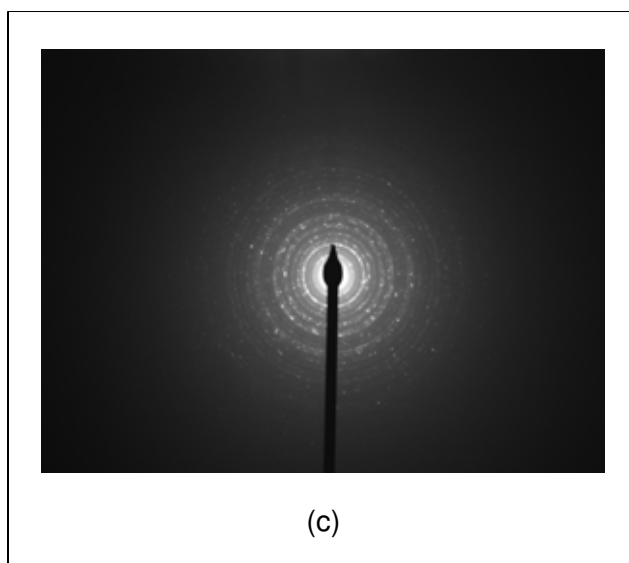
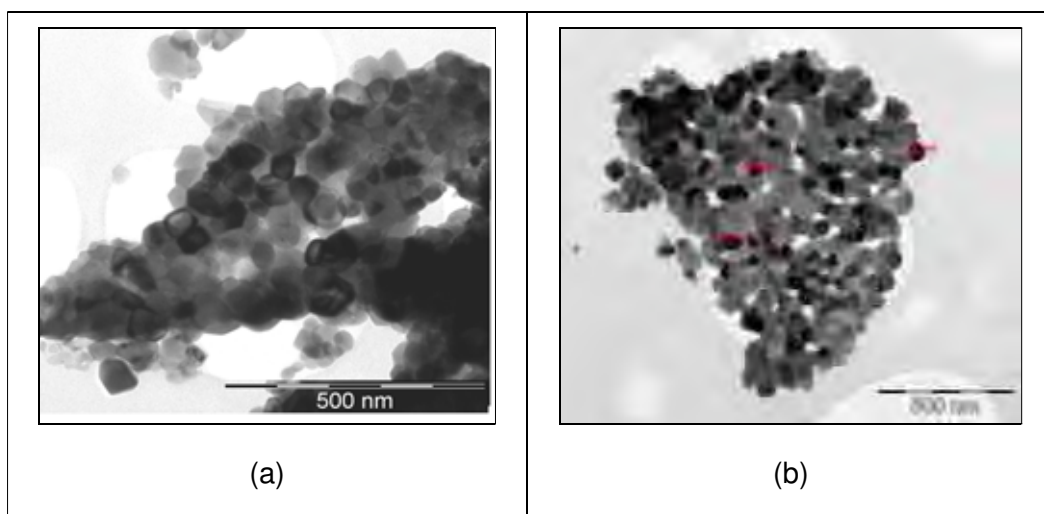


Figura 59: Micrografias obtidas por MET dos pós do CaWO_4 (CW) tratados a 600°C e padrão de difração

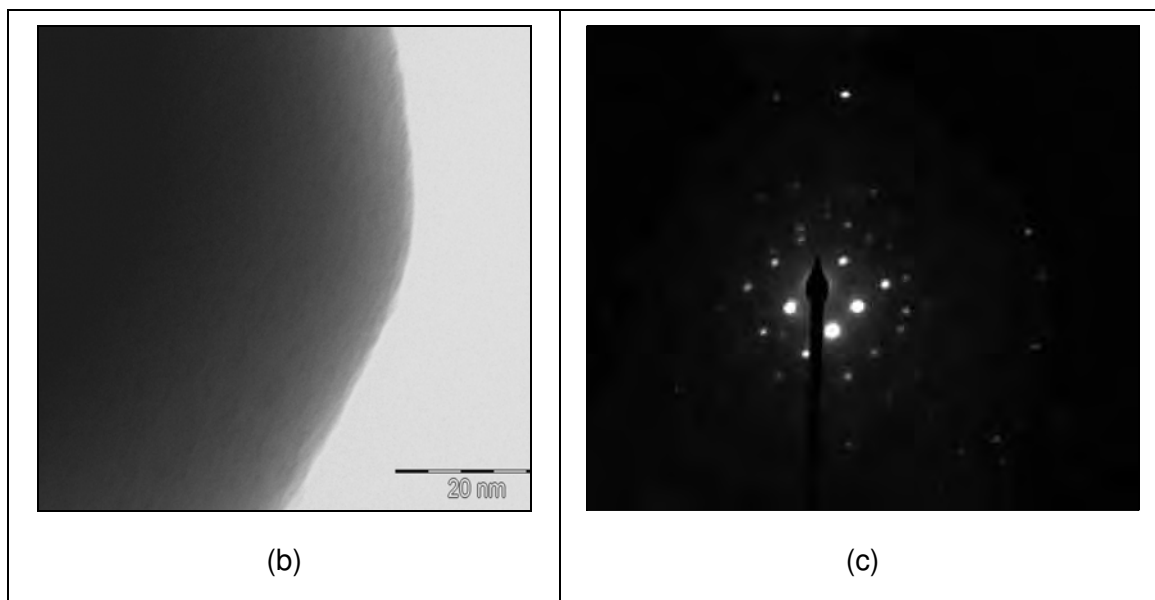
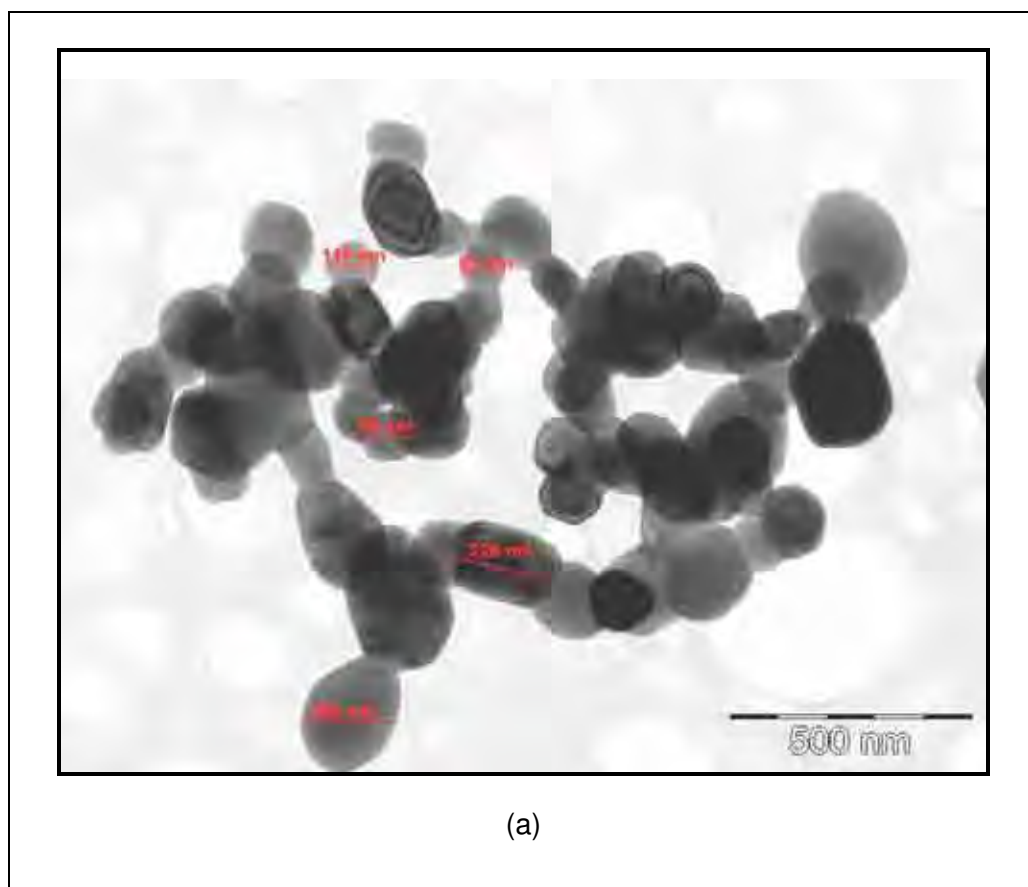


Figura 60: Micrografias obtidas por MET dos pós do CaMoO_4 (CM) tratados a 700°C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c)

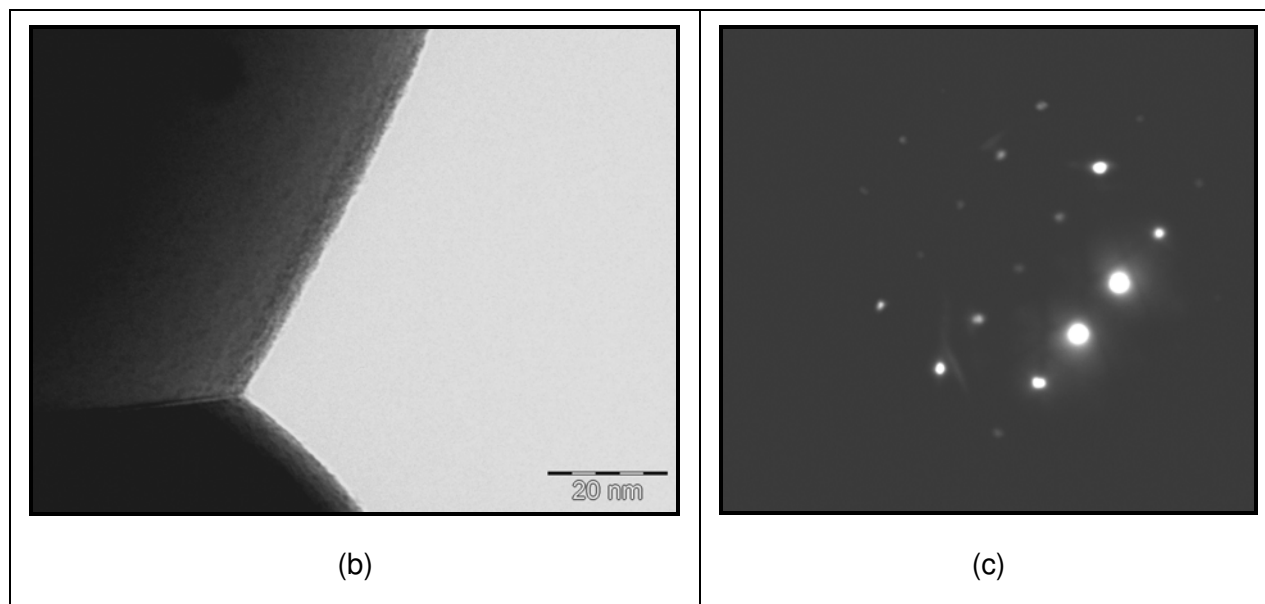
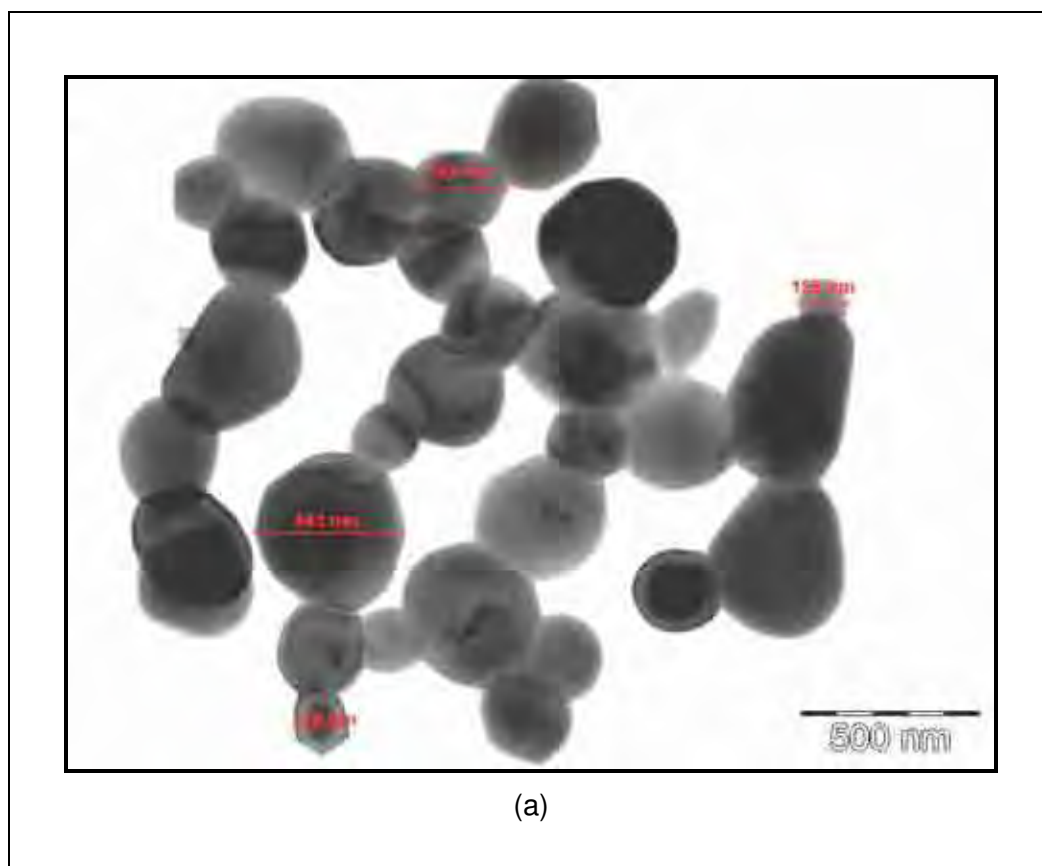


Figura 61: Micrografias obtidas por MET dos pós da mistura 0,2W tratados a 700°C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c).

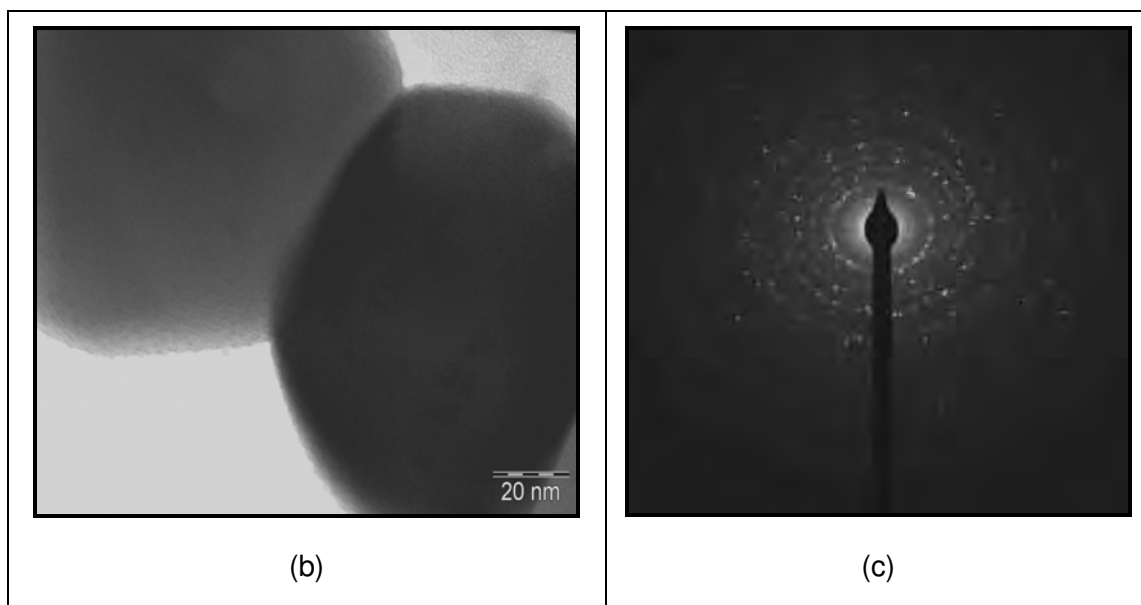
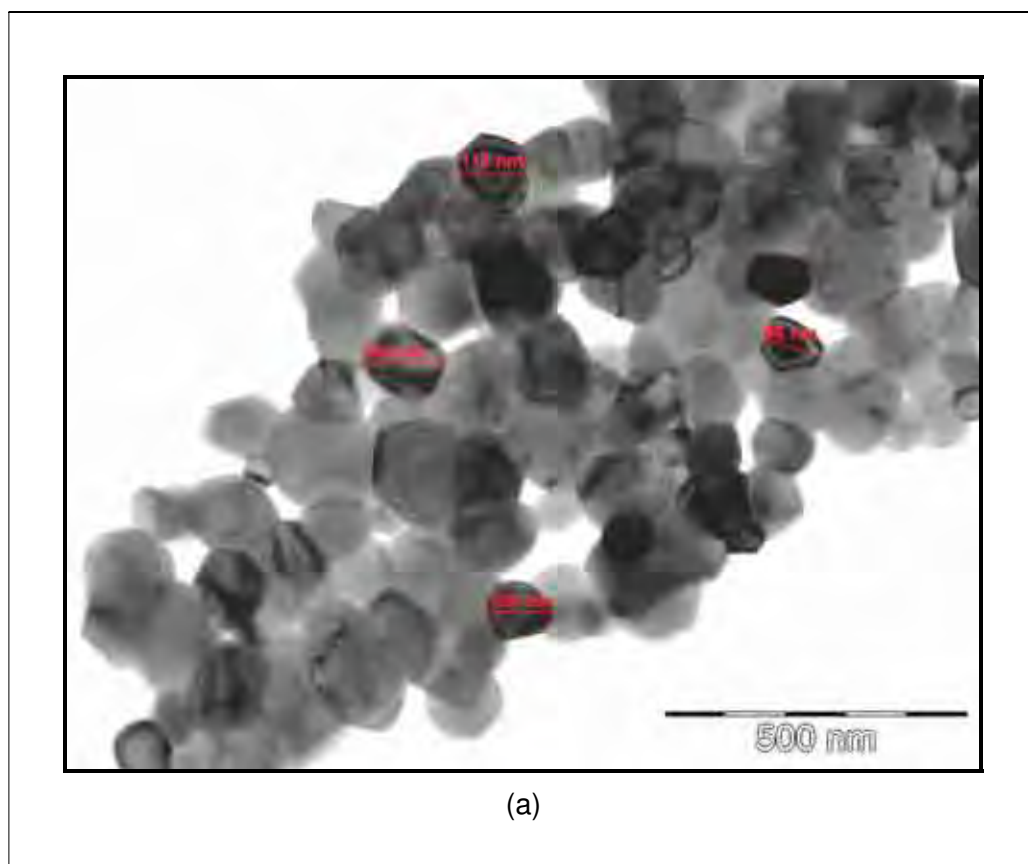


Figura 62: Micrografias obtidas por MET dos pós da mistura 0,4W tratados a 700°C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c).

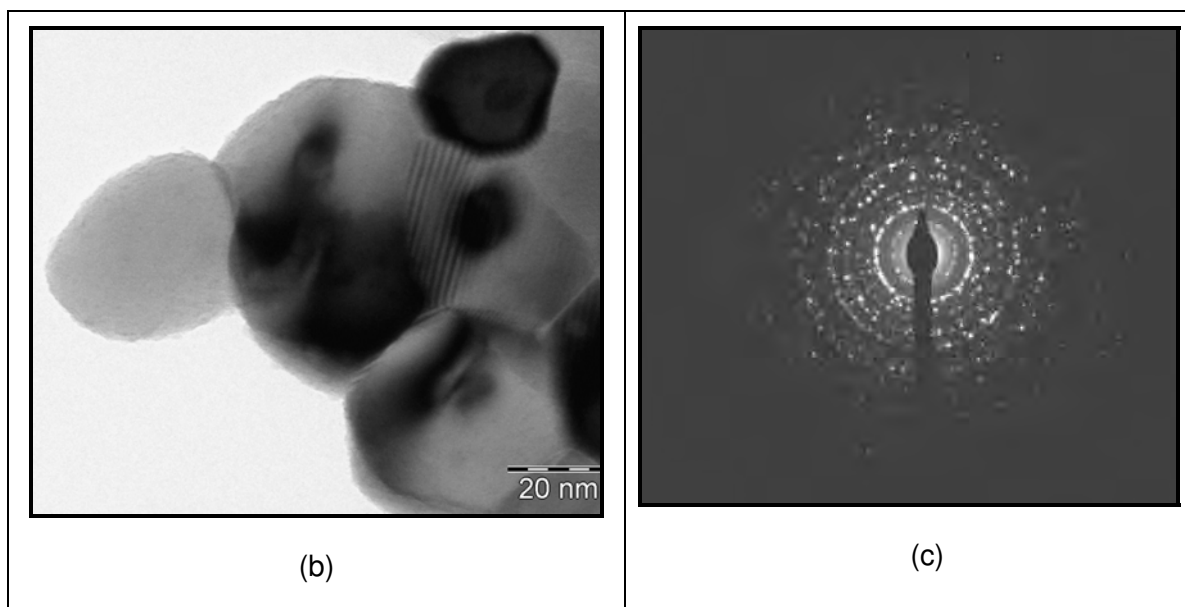
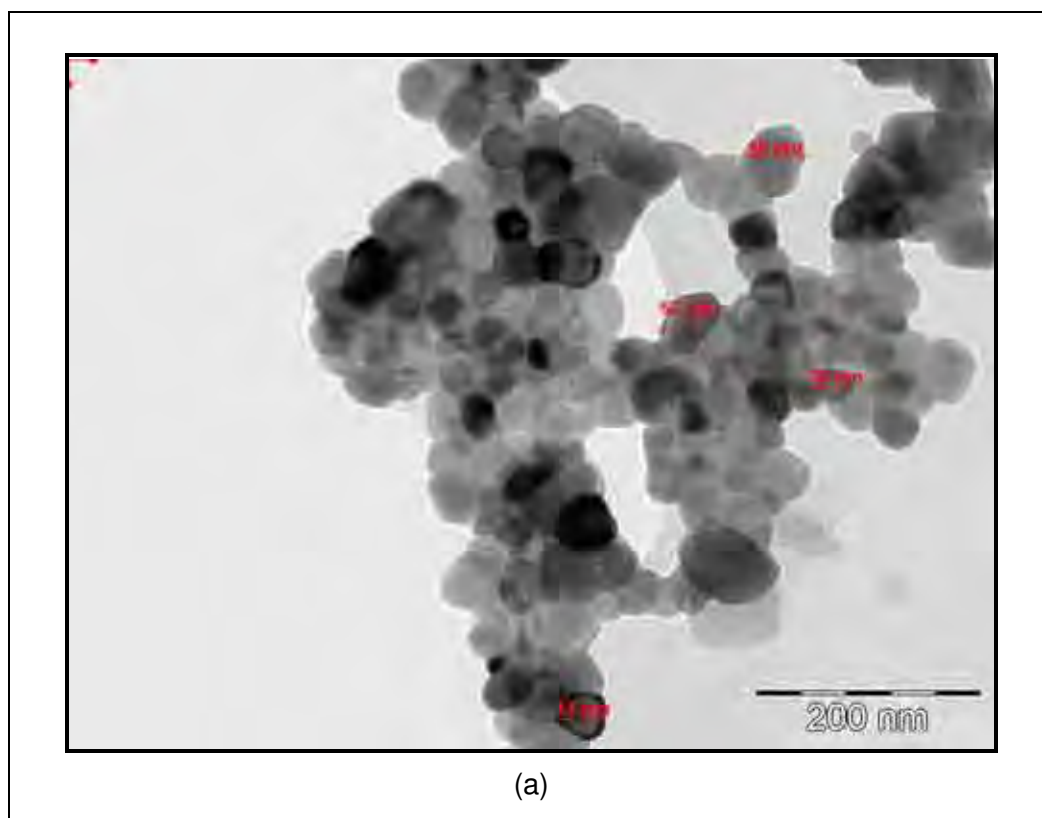


Figura 63: Micrografias obtidas por MET dos pós da mistura 0,6W tratados a 700°C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c).

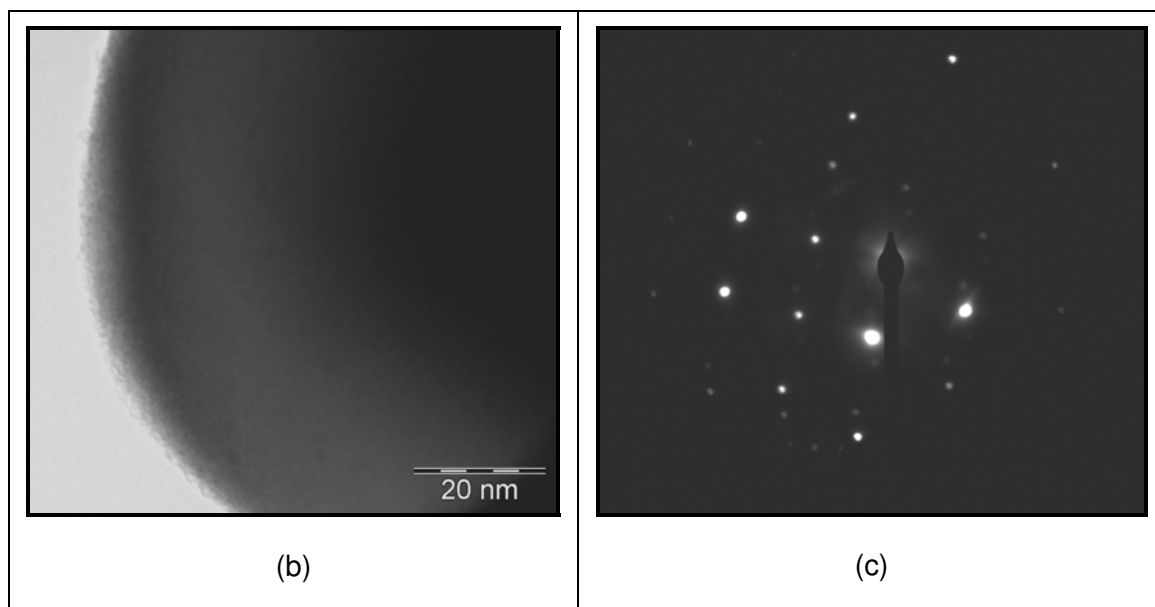
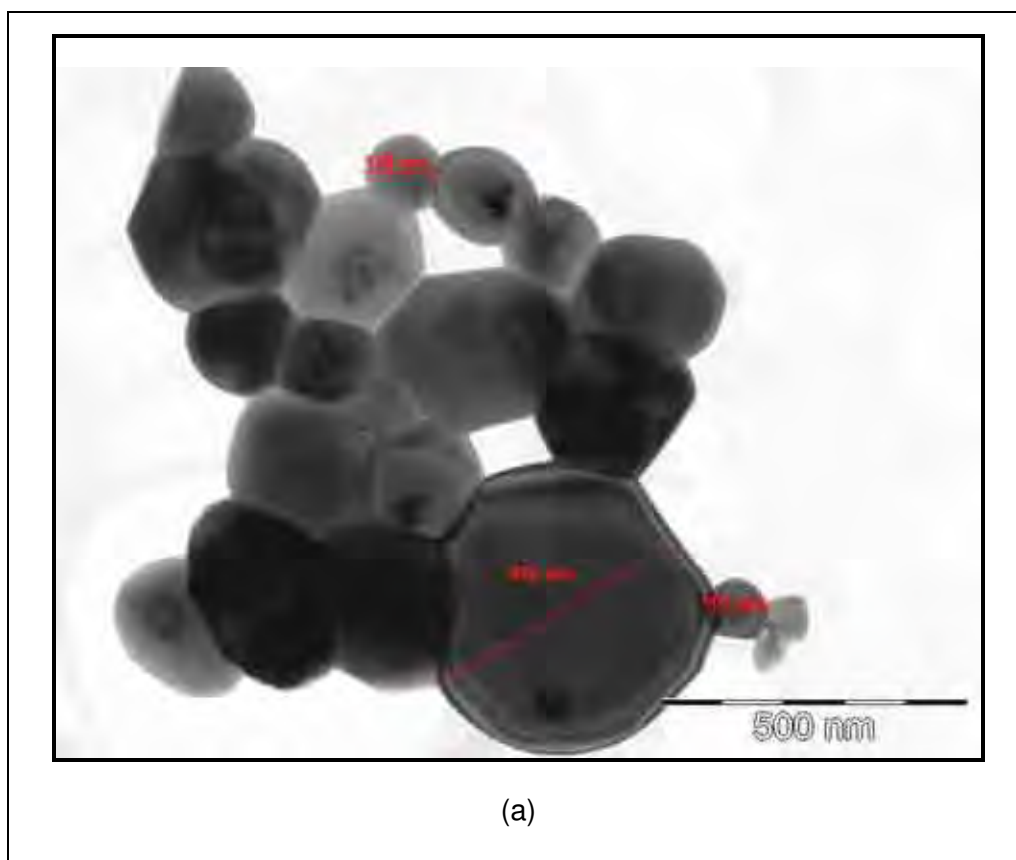


Figura 64: Micrografias obtidas por MET dos pós da mistura 0,8W tratados a 700 °C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c).

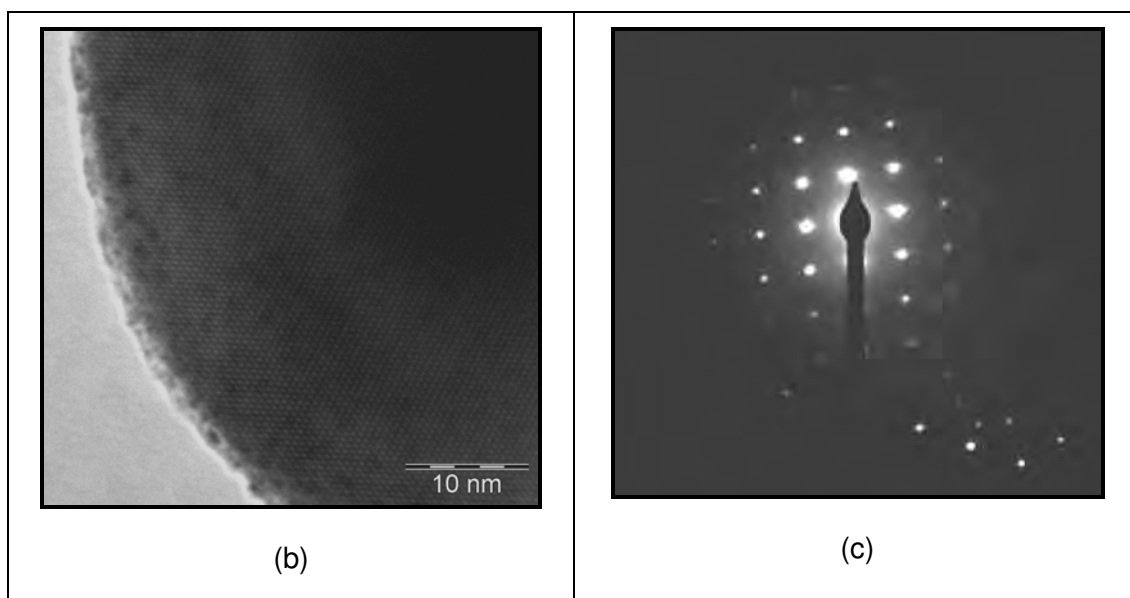
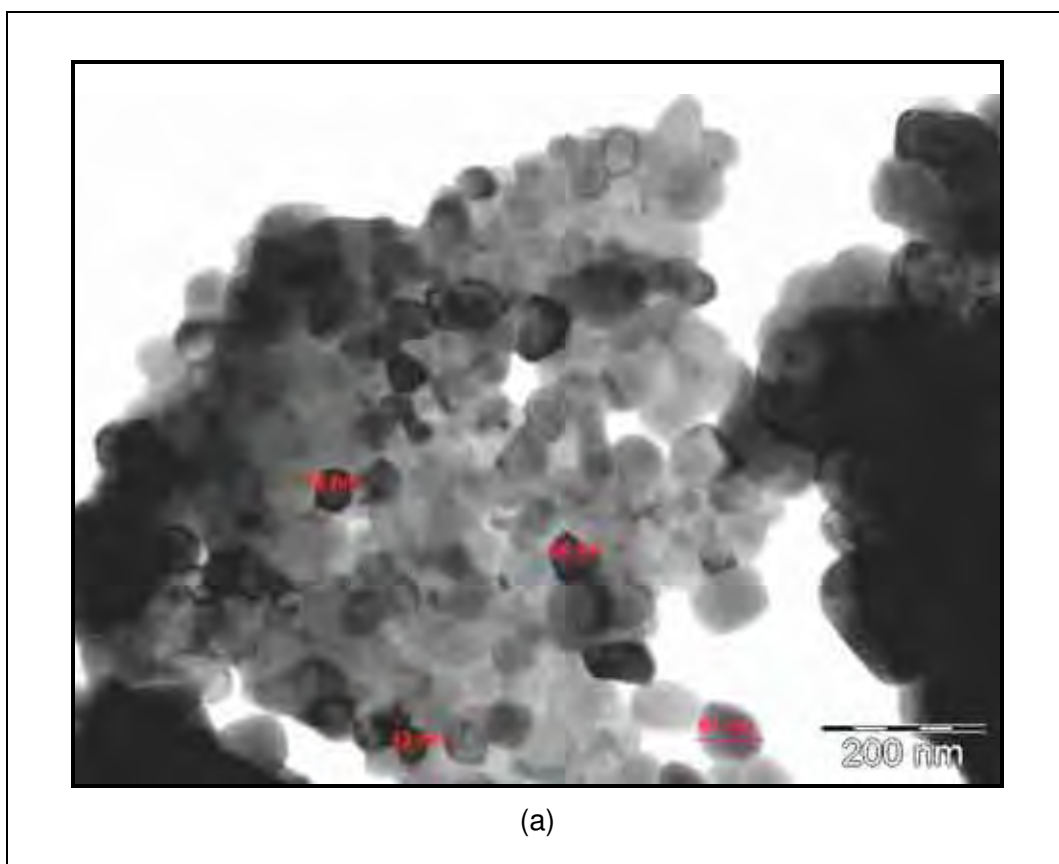
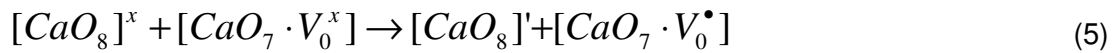
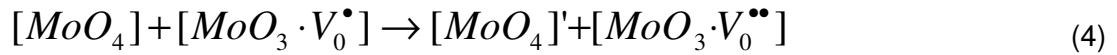
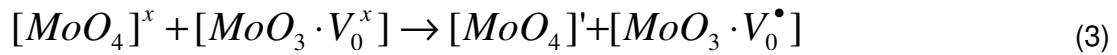
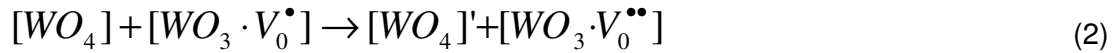


Figura 65: Micrografias obtidas por MET dos pós do CAWO₄ (CW) tratados a 700°C (a), superfície da partícula (b) e padrão de difração de elétrons (c).

Com base nos resultados de DRX, UV-Vis, Raman e Fotoluminescência pode se propor um mecanismo, que explique o conjunto dos dados, em função das variações estruturais com a temperatura. O DRX e UV-Vis caracterizam que o CM, CW e CM:W estruturam se de modo diferente havendo uma ordenação mais intensa por parte do molibdênio. Este íon tem um caráter mais covalente que o tungstênio, logo o grau de mobilidade é menor, pois as ligações covalentes são direcionais e as iônicas radiais. Essa conclusão, também, é reafirmada com a análise dos espectros de fotoluminescência que mostraram uma maior FL, no caso, dos sistemas desordenados.

Da literatura, observa se a partir dos resultados de EPR do $PbWO_4$ [94], que as espécies que produzem a FL são: $WO_4^{3-}, Pb^{2+} - V_0^x$ e $WO_3^- - Pb^{2+}$. No entanto, os resultados teóricos mostram que as espécies complexas que produzem a PL são associações de elétron buraco. Assim sendo, com base nos dados obtidos neste trabalho o seguinte mecanismo para explicar a FL é proposto:



A FL está diretamente relacionada à polarização do sistema. Quando o sistema está desordenado existe a formação das espécies complexas carregadas positivas ($[WO_3 \cdot V_0^\bullet]$, $[MoO_3 \cdot V_0^\bullet]$, $[WO_3 \cdot V_0^{\bullet\bullet}]$, $[MoO_3 \cdot V_0^{\bullet\bullet}]$, $[CaO_7 \cdot V_0^\bullet]$ e $[CaO_7 \cdot V_0^{\bullet\bullet}]$) e negativas ($[WO_4]'$, $[MoO_4]'$ e $[CaO_8]'$). A eliminação destas espécies complexas produz a completa extinção da FL, mostrando de modo claro que a FL tem como condição necessária e suficiente a polarização do material com base nos resultados obtidos.

5 CONCLUSÕES

O trabalho desenvolvido de síntese de pós cerâmicos de molibdatos tungstato de cálcio preparados pelo método dos precursores poliméricos podemos concluir que:

- O método foi eficiente para obtenção desses compostos.
- O molibdato de cálcio se ordena em temperatura inferior (400 °C) ao do tungstato de cálcio (450 °C).
- A fase cristalina dos compostos mistos foi evidenciada a 400 °C
- Os valores médios de tamanhos de cristalitos são maiores nas composições com maior concentração de Mo.
- As dimensões da cela unitária calculadas pelo refinamento de Rietveld mostraram um aumento do volume da cela unitária com o aumento do W.
- A medidas de absorção na região do IR mostraram bandas relacionadas às ligações metal oxigênio em todas as composições na temperatura de 350 °C.
- Por meio da espectroscopia Raman foi possível identificar a desordem estrutural a curto alcance.
- As curvas de absorção óptica mostram a presença de defeitos estruturais nos compostos mistos e nas amostras do CM e CW tratadas nas temperaturas inferiores a 700 °C e.
- A deconvolução utilizada para extrair melhor informação a cerca das características dos espectros prevê dois tipos de assinaturas de recombinações de níveis de energia devido a defeitos estruturais.
- A FL observada é dependente da relação ordem e desordem e da energia de excitação das amostras.
- As imagens obtidas por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão nos pós do CM a 600 °C revelaram partículas sintetizadas enquanto que a 700 °C policristalinos mostram morfologia esférica e heterogênea homogêneas a mostrando uma ordinária tendência para o crescimento com a concentração

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Estudar a FL dos compostos puros e mistos tratados nas temperaturas de 700 a 900^oC utilizando o comprimento de onda de excitação de 350.7nm.

7 REFERÊNCIAS

- 1 CÉSAR, O. A.; BULHÕES, L. O. S. Photochromic properties of WO_3 and WO_3 : X (X=Ti,Nb, Ta and Zr) thin films. **Solid State Ionics**, v. 165, n. 1-4, p. 117-121, 2003.
- 2 BLASSE, G. Classical phosphors: a pandora's box. **Journal of Luminescence**, v. 72 -74, p. 129-134, 1997.
- 3 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1974. 231 p.
- 4 MAURERA, M. A. M. A. A.; SOUZA, G.; SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. Microstrutural 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.
- 5 PORTO, S. L. **Influência dos modificadores de rede nas propriedades estruturais e ópticas do sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$** . 2004. 94 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2004.
- 6 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. 183 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 7 JONG WON, Y.; RYU, J. H.; SHIM, K. B. Photoluminescence in nonocrystalline MMoO_4 (M = Ca, Ba) synthesized by a polymerized complex method. **Materials Science and Engineering B**, v. 127, n. 2-3, p. 154-158, 2006.
- 8 MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M. S.; WAHL, D. Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 8, p. 537-539, 2005.
- 9 KUZMIN, A.; PURANS, J. Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types. **Radiation Measurements**, v. 33, n. 5, p. 583-586, 2001.
- 10 PAZZI, G. P.; FABENI, P.; NIKL, M.; BOHACEK, P.; MIHOKOVA, E. Delayed recombination luminescence in lead tungstate (PWO) scintillating crystals. **Journal of Luminescence**, v.102-103, p. 791-796, 2003.
- 11 ZHANG, Y.; HOLZWARTH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . **Physical Review B**, v. 57, n. 20, p. 738-750, 1998.
- 12 GRASSER, R.; PITT, E.; SCHARMANN, A.; ZIMMERER, G. Optical properties of CaWO_4 and CaMoO_4 crystals in the 4 to 25 eV regions. **Physics Status Solid B**, v. 69, p. 359-368,1975.

13 BLASSE, G.; WIEGEL, M. The luminescence of MoO₃ and WO₃: a comparison. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 244, n. 2, p. 342-344, 1995.

14 GLASSER, L. M. Wake potential of a swift ion near a metal surface. **Physics Review B**, v. 37, n. 2, p. 1391– 394, 1988.

15 BLASSE, G.; BOKKERS, G. Low-temperature decay-time measurements on the luminescence of calcium tungstate (CaWO₄). **Journal Solid State Chemistry**, v. 49, n. 1, p. 126-128, 1983.

16 MÜRK, V.; NIKL, M.; MIHOKOVA, E.; NITSCH, K. A study of electron excitations in CaWO₄ and PbWO₄ single crystals. **Journal Physics Condensed Materials**, v. 9, n. 1, p. 249-254, 1997.

17 BLASSE, G. New luminescent materials. **Chemistry Materials**, v. 1, p. 294-301, 1989.

18 BARENDSWAARDS, W.; VAN DER WAALS, J. H. The photo-excited triplet state of CaMoO₄ a 60 – 80 GHz. E.P.R. study at 1-2 K. **Molecular Physics**, v. 59, n. 2-10, p. 337- 353, 1986.

19 ISSLER, S. L.; TORARDI, C. C. Solid state chemistry and luminescence of X-ray phosphors. **Journal Alloys Compounds**, v. 229, n. 1, p. 54-65, 1995.

20 GROENINK, J. A.; BLASSE, G. Some new observations on the luminescence of PbMoO₄ and PbWO₄. **Journal Solid State Chemistry**, v. 32, n. 1, p. 9-20, 1980.

21 BELSKY, A. N. P.; MIKHAILIN, V. V.; VASIL'EV, A. N.; DAFINEI, I. Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal. **Chemistry Physics Letters**, v. 243, n. 5, p. 552–558, 1995.

22 LECOQ, P.; DAFINEI, I.; AUFRAY, E.; SCHNEEGANS, M. Lead tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM calorimetry. **Nuclear Instruments and Methods Physics Research A**, v. 365, n. 2, p. 291-298, 1995.

23 SNEL'NIKOV, B. M.; SOKOLENCO, E. V.; ZVEKOV, V. Y. The nature of green luminescence centers in scheelite. **Inorganic Materials**, v. 32, n. 9, p. 1139-1141, 1996.

24 CHEN, D.; SHEN, G.; TANG, K.; ZHENG, H.; QIAN, Y. Low-temperature synthesis of metal tungstates nonocrystallites in ethylene glycol. **Materials Research Bulletin**, v. 38, n. 14, p. 1783-1789, 2003.

25 KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; SERRA, O. A. Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method. **Journal of Luminescence**, v. 101, p. 11-21, 2003.

26 YNER, C. E.; DRICKAMER, H. G. Studies of the luminescence efficiency of tungstate and molybdate phosphors as a function of temperature and high pressure. **The Journal of Chemical Physics**, v. 67, n. 9, p. 4103-4105, 1977.

- 27 GROENINK, J. A.; HAKFORORT, C.; BLASSE, G. The luminescence of calcium molybdate. **Physics State Solid**, v. 54, n. 477, p. 329-335, 1979.
- 28 YANG, P.; YAO, G. Q.; LIN, J. H. Photoluminescence and combustion synthesis of CaMoO_4 doped with Pb^{2+} . **Inorganic Chemistry Communications**, v. 7, p. 389-391, 2004.
- 29 YOON, J. W.; RYU, J. H.; SHIM, K. B. Photoluminescence in nanocrystalline MMoO_4 (M = Ca, Ba) synthesized by a polymerized complex method. **Materials Science and Engineering B**, v. 127, p. 154-158, 2006.
- 30 MIKHRIN, S. B.; MISHIN, A. N.; POTAPOV, A. S.; RODNYI, P. A.; VOLOSHINOVSKII, A. S. X-ray excited luminescence of some molybdates. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 486, n. 1-2, p. 295-297, 2002.
- 31 RYU, J. H.; YOON, J. W.; LIM, C. S.; OH, W. C.; SHIM, K. B. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MWO_4 (M: Ca, Ni) via water-based citrate complex precursor. **Ceramics International**, n. 31, p. 883-888, 2005.
- 32 SARANTOPOULOU, E.; RAPTIS, C.; VES, S.; CHISTOFILOS, D.; KOUROUKLIS, G. A. Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study. **Journal of Physics Condensed Materials**, v. 14, n. 39, p. 8925-8938, 2002.
- 33 CHRISTOFILOS, D.; KOUROUKLIS, G. A.; VES, S. A high pressure Raman study of calcium molybdate. **Journal Physics Chemical Solid**, v. 56, n. 8, p. 1125-1129, 1995.
- 34 BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; VOKORONGO, Y. K.; ZVERE, P. G. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Optical Materials**, v. 15, n. 3, p. 205-216, 2000.
- 35 PORTO, S. P. S.; SCORR, J. F. Raman spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 SrMoO_4 . **Physical Review**, v. 157, n. 6-15, p. 716-719, 1967.
- 36 BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; ZVEREV, P. G.; IVLEVA, L. I.; OSIKO, V. V.; POWELL, R. C. Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering. **Optical Materials**, v. 11, n. 4, p. 307-314, 1999.
- 37 HAZEN, R. M.; FINGER, L. W.; MARIATHASAN, J. W. E. J. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates. **Journal Physics Chemistry Solids**, v. 46, n. 2, p. 253-263, 1985.
- 38 YOUNG, A. P.; SCHWARTZ, C. M. High-pressure synthesis of molybdates with the wolframite structure. **Science**, v. 141, n. 3578, p. 348-349, 1963.
- 39 SLEIGHT, A. W. Accurate cell dimension for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallography**, v. 28, n. 10, p. 2899-2892, 1972.

- 40 RIBEIRO, C. T. M. **Propriedades ópticas e estruturais de fibras oxidas cristalinas dopadas com Er³⁺**. 2000. 134 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- 41 GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; HANFLAND, M.; VAN, S. S. Scheelite CaWO₄ at high pressures. **Journal Physics Condensed Materials**, v. 15, n. 43, p. 7261–7270, 2003.
- 42 SEN, A.; PANCHANAN, P. A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn). **Journal European Ceramic Society A**, v. 21, n. 6, p. 745-750, 2001.
- 43 GROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. In: MEYERS, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. v. 1, cap. 2, p. 9209-9231.
- 44 SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. **Principles of instrumental analysis**. 4nd ed. Orlando: Saunders College Publishing, 1992. 836 p.
- 45 ADARSH, K. V.; SANGUNNI, K. S.; KOKENYESI, S.; IVAN, I. M. Enhancement of photoluminescence intensity by photoinduced interdiffusion in nanolayered a-Se/As₂S₃ films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 7, p. 1–5, 2005.
- 46 ASHA, N. B.; SANGUNNI, K. S.; RAO, K. S. R. K. A Fourier - transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 319, n. 1-2, p. 192–199, 2003.
- 47 STREET, R. A.; MOTT, N. F. States in the gap in glassy semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 35, n. 19, p. 1293-1296, 1975.
- 48 MOTT, N.; DAVIS, E. **Electronic processes in non-crystalline materials**. London: Oxford, 1979. 449 p.
- 49 CAVALCANTE, L. S. Intense visible photoluminescence in (Ba(Zr_{0,25}Ti_{0,75}) thin films. **Applied Physics Letters**, v. 90, p. 0119011-0119013, 2007.
- 50 PANKRATOV, V.; GRIGORJEVA, L.; MILLERS, D.; CHERNOV, S.; VOLOSHINOVSKII, A. S. Luminescence center excited state absorption in tungstates. **Journal of Luminescence**, v. 94-95, p. 427-432, 2001.
- 51 LUMINESCÊNCIA e fosforescência. Disponível em:
<<http://www.ufsm.br/gef/Fmod28.htm>.> Acesso em: 14 jun. 2006.
- 52 TELEGHAPH CONDESER Co. (United Kingdem). Pechini, M. P. **Ceramic dielectric materials** GB 10936, 19 Aug. 1964, 08 Nov. 1967.
- 53 BATISTA, A. C. **Síntese do titanato de bário, puro e dopado com manganês e nióbio e caracterização fotoluminescente à temperatura ambiente**. 2003. 62 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

54 LEITE, E. R.; PARIS E. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Direct amorphous-to-cubic perovskite phase transformation for lead titanate. **Journal American Ceramics Society**, v. 83, n. 6, p. 1539 -1541, Jun. 2000.

55 PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Synthesis of PbTiO_3 by use of polymeric precursors. **Journal Materials Letters**, v. 37, n. 1-2, p. 1-5, 1998.

56 GIOLITO, I. M. **Fundamentos da termogravimétrica e análise térmica diferencial /calorimetria exploratória diferencial**. São Paulo: Giz, 2005. 80 p.

57 PAIVA, C. S. **Aplicações do método de Rietveld**. Araraquara: Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 1994. 45 p. Apostila.

58 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.

59 LÜ, L.; LAL, M. O. **Mechanical alloying**. Boston: Kluwer Academic, 1998. p. 165-169.

60 STEPHENS, P. J. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 22, n. 2, p.151-152, 1967.

61 SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo: UNESP, 1996. 223 p.

63 WU, X. L.; SIU, G. G.; TONG, S.; LIU, X. N.; YAN, F.; JIANG, S. S. Raman scattering of alternating nanocrystalline silicon/amorphous silicon multilayer. **Applied Physics**, v. 69, n. 4, p. 523-525, 1996.

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

64 ANDRADE, L. H. C. **Estudo das propriedades ópticas de fibras cristalinas de CVO:Nd^{3+} e $\text{CMO:Nd}^{3+}/\text{Nb}^{5+}$** . 2003. 205 f. Tese (Doutorado em Física) -Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

65 LESSING, P. A. Mixed-creation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.

66 ABDEL-REHIM, A. M. Thermal Analysis and x-ray diffraction of synthesis of powellite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 76, p. 557-569, 2004.

67 MAURERA, M. A. M. A. **Preparação de tungstatos cerâmicos do tipo scheelita com propriedades luminescentes**. 2002. 92 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

68 ABDEL-REHIM, A. M. Thermal analysis and x-ray diffraction of synthesis of scheelite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, p. 1283-1296, 2001.

69 TANGANDURAI, V.; KNITTMAYER, W.; WEPPNER, W. Metathetic room temperature preparation and characterization of scheelite-type ABO_4 (A = Ca, Sr, Ba, Pb; B = Mo, W) powders. **Materials Science and Engineering B**, v. 106, n. 3, p. 228-233, 2004.

70 BARKER, J. A. S. Infrared lattice vibrations in calcium tungstate and calcium molybdate. **Physical Review**, v. 135, n. 3A, p. A742-A747, 1964.

71 NICOL, M.; DURANA, F. J. Vibrational Raman spectra of $CaMoO_4$ and $CaWO_4$ at high pressures. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 4, p. 1436-1440, 1971.

72 ZACHARIAS, M. A. **Síntese caracterização e estudos de precursores e de óxido de molibdênio e tungstênio**. 2000. 120 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.

73 RUSSELL, J. P.; LOUDON, R. The first-order Raman spectrum of calcium tungstate. **Proceedings of the Physical Society**, v. 85, n. 5, p. 1029-1033, 1995.

74 TSARYUK, V. I.; ZOLIN, V. F. Vibration and vibration spectra of lanthanide compounds with different types of coordination polyhedra of tungsten and molybdenum. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 57, n. 2, p. 355-359, 2001.

75 MOURA, M. R.; GUEDES, I.; GRIMSDITCH, M.; LOONG, C. K. Raman scattering study of $Tb(V_{1-x}P_x)O_4$ single crystals. **Journal of Applied Physics**, v. 55, n. 3, p. 1448-1451, 2004.

76 LIEGEOIS-DUYCKAERTS, M.; TARTE, P. Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds-II, new Raman data and assignments for the scheelite-type compounds. **Spectrochimica Acta**, v. 28A, p. 2037-2051, 1972.

77 HARDCASTLE, F. D.; WACHS, I. E. Determination of the molecular structure of tungstate by Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n. 6, p. 397-405, 1995.

78 KANAMORI, H.; HAYASHI, S.; IKEDA, Y. External lattice vibration modes in scheelites. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36, n. 2, p. 512-515, 1994.

79 NAKAMURA, K.; FUJITSUKA, M.; KITAJIMA, M. Disorder-induced line broadening in first-order Raman scattering from graphite. **Physical Review B**, v. 42, n. 17, p. 12260-12263, 1990.

80 NAKAMIRI, H.; HAYASHI, S.; IKEDA, Y. External lattice vibrations in scheelites. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 36, n. 2, p. 512-513, 1974.

81 URBAC, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical Review**, v. 92, p. 1324-1330, 1953.

82 LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. **Cerâmica**, v. 50, n. 314, p. 138-144, 2004.

- 83 CIACO, F. R. C.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; SOUZA, A. G.; LONGO, E. O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência no CaWO_4 . **Cerâmica**, v. 50, n. 313, p. 43-49, 2004.
- 84 RYU, J. H.; CHOIA, B. G.; YOONA, J. W.; SHIMA, K. B.; MACHIB, K.; HAMADA K. Synthesis of CaMoO_4 nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties. **Journal of Luminescence**, v. 124, p. 67–70, 2007.
- 85 FIGUEREDO, A. T.; LAZARO, DE S.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, A. J.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. Correlation among order-disorder, electronics levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm . **Chemistry of Materials**, v. 18, n.12, p. 111 -120, 2006.
- 86 ORHAN, E.; ANICETE, M. S.; MAURERA, M. A. M. A.; PONTES, F. M.; SOUZA, A. G.; ANDRÉ, J.; BELTRA, A.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; TAFT, C. A.; LONGO, E. Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v.178, p.1284–1201, 2004.
- 87 ANICETE, M. S.; LIMA, R. C.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L. G. P.; SOUSA, G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Visible PL phenomenon at room temperature in disordered structure of SrWO_4 powder. **Journal of Computer-Aided Materials Design**, v. 12, p. 111–119, 2006.
- 88 SHOCKLEY, W.; HOLLOMON, J. H.; MAURER, R.; SEITZ, F. **Imperfections in nearly perfect crystal**. New York: John Wiley, 1950. 490 p.
- 89 BLISTANOV A. A.; ZADNEPROVSKI, B. I.; IVANOV, M. A.; KOCHURIKHIN, V. V.; PETRAKOV, V. S.; YAKIMOVA, I. O. Luminescence of Crystals of Divalent Tungstates. **Physical Properties of Crystals**, v. 50, n. 2, p. 285-289, 2005.
- 90 SPRINGIS, M.; TALE, V.; TALE I. Nature of the blue luminescence bands in PbWO_4 . **Journal of Luminescence**, v. 72-74, p. 484-785, 1971.
- 91 FYODOROV, A.; PAVLENKO, V.; KACHANOV, V.; SINGOVSKY, A.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A. Progress in PbWO_4 scintillating crystal. **Radiation Measurements**, v. 26, n. 1, p. 107-115, 1995.
- 92 ZHANG, G. Preparation, structural an optical properties of AWO_4 (A= Ca, Ba, Sr) nanofilms. **Materials Science and Engineering**, v. 128, n. 1-3, p. 254–259, 2006.
- 93 VANHEUSDEN, K.; SEAGER, C. H.; WARREN, W. L.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 3, p. 403-405, 1996.
- 94 ABRAHAM, Y. B.; HOLZWART, N. A. W.; WILLIAMS, R. T.; MATTHEWS, G. E. Electronic structure of oxygen-related defects in PbWO_4 and CaMoO_4 crystals. **Physical Review B**, v. 64, p. 2451091-24510910, 2001.