

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**TATIANA MARTELLI MAZZO**

*“PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DOS MATERIAIS  $\text{CaTiO}_3$  E  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ”*

**Araraquara  
2011**

**TATIANA MARTELLI MAZZO**

***“PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE DOS MATERIAIS  $\text{CaTiO}_3$  E  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ ”***

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  
Co-Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

**Araraquara  
2011**

FICHA CATALOGRÁFICA

M477p Mazzo, Tatiana Martelli  
Propriedade fotoluminescente dos materiais  $\text{CaTiO}_3$  e  
 $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$  / Tatiana Martelli Mazzo. – Araraquara : [s.n],  
2011  
121 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Química  
Orientador: Elson Longo da Silva  
Coorientador: Leinig Antonio Perazolli

1. Materiais. 2. Perovskitas. 3. Fotoluminescência.  
4. Európio. I. Título.


Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara  
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

TATIANA MARTELLI MAZZO


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

Araraquara, 09 de setembro de 2011


BANCA EXAMINADORA



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



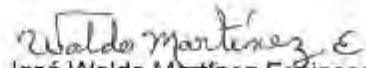
Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCar, São Carlos



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro  
Instituto de Física – USP, São Carlos



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



Prof. Dr. José Waldo Martínez Espinosa  
Universidade Federal de Goiás – UFG, Catalão - GO

## DADOS CURRICULARES

### DADOS PESSOAIS

*Data de Nascimento:* 17 de setembro de 1980

*Nacionalidade:* Brasileira - *Naturalidade:* Itápolis – SP

*email:* [tatimazzo@gmail.com](mailto:tatimazzo@gmail.com); [tatimazzo@iq.unesp.br](mailto:tatimazzo@iq.unesp.br)

### FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

**2007 – 2011 - Doutorado em Química**

**Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.**

*Projeto desenvolvido:* “*Propriedade fotoluminescente dos materiais  $\text{CaTiO}_3$  e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$* ”

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

**2002 – 2004 - Mestrado em Química**

**Instituto de Química da UNESP, Araraquara/SP.**

**Título dissertação:** Comportamento eletroquímico e análise do corante ácido vermelho 8 e aminas aromáticas selecionadas por cromatografia líquida de alta eficiência. Bolsista: Capes

Orientador(a): Profa. Dra. Maria Valnice Boldrin Zanoni

Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES

**1998 – 2001 - Graduação em Ciências Habilitação Química - Licenciatura Plena.**

Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru/SP.

### ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1 Mazzo, T. M.; Moreira, M. L.; Pinatti, I. M.; Picon, F. C.; Leite, E. R.; Rosa, I. L.V.; Varela, J. A.; Perazolli, L. A.; Longo, E..  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach. **Optical Materials**, v. 32, p. 990-997, 2010.

### TRABALHOS COMPLETOS EM EVENTOS

1. MAZZO, T. M.; FERRI, E. A. V.; PARIS, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Estudo das propriedades fotoluminescentes de filmes finos no sistema multicamadas de  $\text{MgTiO}_3/\text{CaTiO}_3$ . II Simpósio Paulista de Nanotecnologia, 2010, Bauru/SP.

2. MAZZO, T. M.; FERRI, E. A. V.; PARIS, E. C.; MACARIO, L. R.; PIZANI, P. S.; ESPINOSA, J. W. M.; LONGO, E. . Photoluminescence properties of  $\text{CaTiO}_3$  thin films prepared by the polymeric precursor method. IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto/MG.

3. PINATTI, I. M.; MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; LONGO, E.. Hydrothermal-microwave synthesis as catalyst of  $\text{Eu}^{3+}$  doped crystalline  $\text{CaTiO}_3$  powders. IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto/MG.
4. ROSA, I. L. V.; MAZZO, T. M.; MENDONÇA, L. M. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence properties of  $\text{CaTiO}_3$  powders prepared by the polymeric precursor method. IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto/MG.
5. FERRI, E. A. V.; MAZZO, T. M.; PARIS, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence properties of  $\text{MgTiO}_3$  thin films prepared by the polymeric precursor method. IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto/MG.
6. OLIVEIRA, L. M. R.; MAZZO, T. M.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Photoluminescence properties of  $\text{CaTiO}_3$  powders prepared by the Polymeric Precursor Method. IX Encontro da SBPMat - Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais, 2010, Ouro Preto/MG.
7. MAZZO, T. M.; MACARIO, L. R.; do NASCIMENTO, G. S.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. The use of photoluminescence as a tool to investigate the nature of disorder degree at  $\text{CaTiO}_3$  compounds. 11 International Conference on Advanced Materials , 2009, Rio de Janeiro/RJ.
8. MACARIO, L. R.; MAZZO, T. M.; LONGO, E. Synthesis and photoluminescent properties of barium zirconate doped with  $\text{Eu}^{3+}$ . 11 International Conference on Advanced Materials , 2009, Rio de Janeiro/RJ.
9. PINATTI, I. M.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MAZZO, T. M.  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}$  powders: synthesis and morphology approaches. 11 International Conference on Advanced Materials , 2009, Rio de Janeiro/RJ.

## ARTIGOS SUBMETIDOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

1. MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; AVANSI, W.; MOREIRA, M. L.; MACÁRIO, L. R.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. Europium-doped calcium titanate: optical and structural evaluations. **Chemistry of Materials** (Agosto 2011).
  2. MACARIO, L. R.; MAZZO, T. M.; ROSA, I. L. V.; LI, M. S.; LONGO, E. Optical and structural properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped in  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals. **Langmuir** (Setembro 2011)
- MAZZO, T. M.; do NASCIMENTO, G. S.; MOREIRA, M. L.; AVANSI, W. MASTELARO, V. R.; PERAZOLLI, L. A.; LONGO, E. Influence of precursors on structural order-disorder and PL emission behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders. **Journal of Luminescence** (Setembro 2011).

## ARTIGOS EM PREPARAÇÃO PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

FERRI, E. A. V.; MAZZO, T. M.; PARIS, E. C.; LONGO, V. M., PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ESPINOSA, J. V. M.; VARELA J. A.; LONGO, E. Very Intense Blue and Red Photoluminescence Emission of MgTiO<sub>3</sub> thin films prepared by the polymeric precursor method: An experimental and theoretical approach.

MAZZO, T. M.; FERRI, E. A. V.; PARIS, E. C., PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ESPINOSA, J. V. M.; VARELA, J.A.; LONGO, E. Photoluminescent behavior of MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> multilayer thin films. Em preparação.

FERRI, E. A. V.; MAZZO, T. M.; PARIS, E. C.; LONGO, V. M.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Investigations of structure and strong near-infrared photoluminescence of crystalline MgTiO<sub>3</sub> powders. Em preparação.

## OUTRAS INFORMAÇÕES RELEVANTES

### 1. 2002 - Extensão universitária em Química Orgânica

Universidade da Coruña, Departamento de Química Orgânica. Espanha.

*Trabalho desenvolvido:* Síntese de compostos orgânicos heterocíclicos e sua aplicação em reações diastereoseletivas.

Bolsista: Agencia Espanhola de Cooperação Interuniversitária.

### 2. 2000 – 2001 - Iniciação Científica.

Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru/SP.

Título: A química e o cotidiano do aluno: uma abordagem significativa.

Orientador(a): Profa. Dra. Maria José Lourenção Briguenti

Bolsista do: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

### 3. 1999 -Monitoria em Química Teórica e Prática I.

Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru/SP. Carga Horária: 66 horas.

### 4. 2000 - Monitoria de Matemática I e II.

Universidade do Sagrado Coração, USC, Bauru/SP. Carga Horária: 312 horas.

## DEDICATÓRIA

À Deus “*Porque dele e por ele, e para ele, são todas as coisas (Romanos 11:36)*”.

Aos meus pais Celso e Tuca, que me ensinaram a base de uma vida digna onde eu pudesse crescer acreditando que tudo é possível, desde que sejamos honestos e íntegros de caráter.

Obrigada por acreditarem e mim, pela força e incentivo, de toda uma vida.

Ao meu irmão Bruno, minha cunhada Cris e minha sobrinha Olivia. Obrigada pelo amor, carinho e força nos momentos mais difíceis de minha vida.

À amiga Cibeli que esteve presente ao meu lado durante esses anos, celebrando de perto todas as conquistas e dando todo o apoio nas dificuldades. Obrigada por tudo.

Amo vocês



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela orientação neste trabalho, paciência, e acima de tudo pela oportunidade de fazer parte deste grupo de pesquisa. Obrigada pela aprendizagem para a vida profissional e pessoal.

Ao Prof. Dr. Leinig Antonio Perazolli pela orientação, amizade e carinho.

Sou grata aos meus pais pela educação que me deram e por todos os sacrifícios que foram feitos para proporcionar sempre o melhor. Sem vocês nada disso seria possível.

Ao meu primo e irmão Caio que eu amo muito, obrigada pela sua amizade.

Quero agradecer aos amigos da corrente da amizade, Du (Eduardo), Paty (Patricia Malagoli), Gigio (Aline), Re (Renata), Bolfe (Patricia Bolfe), Stucchi (Fernanda) e Nati (Natália), pois diariamente por email acompanharam minhas lutas, minhas vitórias, me aconselharam, sorriram e choramos juntos. Vocês meus amigos da vida toda obrigada por tudo. Amo vocês.

Aos amigos Beatriz (Bia), Simone (Simon), Jaqueline (Jaque), Simone (Marreira), Karina, Eddio, Henrique, Alessandro e Célia. Muito obrigada por me acolherem com tanto amor.

Aos amigos conquistados no laboratório Leilane, Gabriela (Gabi), Elídia, Rafaela (Rafa), Cristiane (Cris), Elaine.

Ao amigo Mario que acompanhou meu trabalho de perto em todos os momentos, obrigada pela amizade e pelas discussões científicas. Quero agradecer sua esposa Priscila também pela sua amizade, carinho e ajuda em tudo.

Sou muito grata a Dani, ao Ismael, ao Rorivaldo, a Madalena, ao Ricardo e ao Rodolfo pelo suporte técnico, administrativo e pelo carinho e amizade durante todo este tempo de trabalho.

Agradeço a todas as funcionárias da seção de pós-graduação Célia, Patricia (*in memorian*), Wennia e Sandra pelo auxílio e carinho.

Agradeço ao Hernan Romero Cossio por todo o auxílio durante todo o trabalho.

Sou grata ao Dr. Waldir Avansi Jr. e ao Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro da USP de São Carlos pelo auxílio nas medidas de XANES bem como do tratamento e análise dos dados.

Agradeço ao Professor Dr. Máximo Siu Li da USP de São Carlos por disponibilizar seu laboratório para as medidas de luminescência e a Dra. Elaine Cristina Paris pelo auxílio na realização das medidas.

Agradeço a Prof. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa pelo auxílio e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Obrigada pela sua amizade e carinho.

Sou grata a Profa. Dra. Maria A. Zagute Bertochi pelas contribuições científicas.

Agradeço ao Prof. Dr. Antonio Osvaldo Serra e o aluno de doutorado Paulo César de Souza Filho da USP de Ribeirão Preto pela realização das medidas de fotoluminescência das amostras de  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$ .

## **Epigrafe**

*Todavia para nós há um só Deus, o Pai, de quem é tudo e para quem nós vivemos; e um só Senhor, Jesus Cristo, pelo qual são todas as coisas, e nós por ele.*

(1 Coríntios 8:6)

## RESUMO

Este trabalho descreve a caracterização e a propriedade fotoluminescente de pós cerâmicos de  $\text{CaTiO}_3$  (CT) e  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$  (CT:Eu<sup>3+</sup>) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos (MPP) e pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). Os pós foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia de espalhamento Raman (Raman), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectros de absorção de raios X na borda K do titânio e da borda K do cálcio (XANES), microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) e emissão fotoluminescente (FL). Os pós de CT obtidos pelo HAM mostraram uma rápida organização estrutural fazendo uso de baixas temperaturas (140°C) associadas a tempos extremamente curtos (4 a 16 min) em comparação ao MPP e as fases desejadas foram obtidas diretamente do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os pós obtidos pelo MPP apresentaram desordem estrutural de longas e curtas distâncias quando obtidos em temperaturas baixas e o início da cristalização ocorreu em 550°C e a obtenção da fase foi na temperatura 600°C no tempo de 120 min. O aumento da temperatura de tratamento térmico para as amostras obtidas pelo MPP bem como do tempo de síntese para as amostras obtidas pelo HAM contribuiu para a organização estrutural da rede cristalina do CT. Os resultados de XANES indicaram que os defeitos estruturais, do composto CT obtido por ambos os métodos estruturalmente desordenados, estão relacionados as vacâncias complexas de oxigênio advindas do formador e do modificador de rede. As medidas de UV-vis dos pós de CT indicaram a formação de níveis intermediários de energia na região do band gap com diminuição do valor do *gap* óptico nos pós desordenados. O CT obtido por ambos os métodos quando desordenado estruturalmente apresentou emissão de banda larga com máximo de emissão na região do vermelho enquanto que o material ordenado apresentou maior contribuição de emissão FL na região do verde e do azul do espectro eletromagnético. Os pós de CT:Eu<sup>3+</sup> foram obtidos pelo HAM em 140°C por 8 min e pelo MPP em 400°C por 120 min. Foi verificado que a inserção do dopante Eu<sup>3+</sup> causa mudanças significativas na ordem-desordem local dos clusters [TiO<sub>6</sub>] e [CaO<sub>12</sub>] da matriz CT. Para as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM as técnicas de Raman, XANES, FL e tempo de vida mostraram que os íons Eu<sup>3+</sup> são possivelmente incorporados nos sítios A(Ca) e B(Ti) da matriz CT enquanto que para as amostras obtidas pelo MPP essas técnicas mostraram que a incorporação dos íons terra rara ocorrem possivelmente somente no sítio A.

**Palavras Chave:** Materiais, Perovskitas, Fotoluminescência, Európio.

## ABSTRACT

This work describes the characterization and photo luminescent properties of  $\text{CaTiO}_3$  (CT) and  $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{TiO}_3$  (CT:Eu<sup>3+</sup>) ceramic powders synthesized by the polymeric precursor method (PPM) and microwave-assisted hydrothermal method (HAM). The powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), FT-Raman spectroscopy (Raman), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), X-ray absorption near of the edge structure spectroscopy (XANES), scanning electron microscopy with field emission (FEG-SEM) and photoluminescence spectroscopy (PL). The CT powders obtained by HAM has shown a quickly structural organization by making use of low temperatures (140°C) associated to the extremely short reaction time (4-16 min) compared to the MPP and the desired phases were obtained directly from the hydrothermal system attended by microwave. The powders obtained by MPP has presented structural disorder in long and short distances when in low temperatures and the beginning of the crystalization has occurred in 550°C and the phase reached at 600°C after 120 minutes. The increase of temperature for the samples obtained by the MPP as well as the synthesis time for the samples obtained by HAM has contributed significantly to the structural organization of the crystalline CT's powders. The XANES results indicated that the structural defects of the structurally disordered CT compound obtained by both methods are related to complex oxygen vacancies resulting from former and modifier network. The measures UV-vis of the CT powders indicate formation of intermediate energy levels at the *band gap* region with reduction of the optical gap's value at the disordered powders. The CT powders obtained by both methods have shown the broadband PL emission with maximum emission in the red area at the disordered powders, while the ordered material has shown a higher PL emission contribution in green and blue region of the electromagnetic spectrum. The CT:Eu<sup>3+</sup> powders were obtained by HAM at 140°C for 8 min and by the MPP at 400°C for 120 min. It was verified that the insertion of Eu<sup>3+</sup> doping causes significant changes in the local order-disorder of the [TiO<sub>6</sub>] and [CaO<sub>12</sub>] clusters in the CT matrix. Regarding the CT:Eu<sup>3+</sup> powders obtained by HAM the Raman, XANES, FL and Lifetime techniques have shown that the Eu<sup>3+</sup> ions are possibly incorporated in the CT matrix's A (Ca) and B (Ti) sites. Regarding the MPP samples, these same techniques have shown that the incorporation of rare earth ions probably occurs only at A (Ca) site.

**Keywords:** Materials, Perovskites, Photoluminescence, Europium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura I.1 - Estrutura dos compostos do tipo “perovskita”.	23
Figura I.2 - Representação esquemática da célula unitária do CT ortorrômbico e dos clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{CaO}_{12}]$ .	24
Figura I.3 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos.	27
Figura I.4 - Representação esquemática da ação das micro-ondas nas moléculas de água.	29
Figura I.5 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético.	33
Figura I.6 - Níveis de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ .	37
Figura I.7 - Exemplo de estruturas (a) desordenadas e (b) ordenadas estruturalmente.	39
Figura III.1 - Diagrama esquemático do sistema hidrotérmico assistido por microondas (MHM).	43
Figura V.I.1 - Difractogramas de Raios-X para as amostras de CT obtidas pelo MHM em $140^\circ\text{C}$ por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min.	53
Figura V.I.2 - Difractogramas de Raios-X para as amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) $650^\circ\text{C}$ por 120 min.	54
Figura V.I.3 - Espectro Raman das amostras de CT obtidas pelo MHM em $140^\circ\text{C}$ , por (a) 4 (b) 8 e (c) 16 min.	56
Figura V.I.4 - Espectro Raman das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) $650^\circ\text{C}$ por 120 min.	57
Figura V.I.5 - Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton das amostras de CT obtidas pelo MHM em $140^\circ\text{C}$ por (a) 4 (b) 8 e (c) 16 min.	59
Figura V.I.6 - Espectros de absorção ótica em função da energia do fóton das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) $650^\circ\text{C}$ por 120 min.	60
Figura V.I.7 - Espectros de FL das amostras de CT obtidas pelo MHM em $140^\circ\text{C}$ por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min.	62
Figura V.I.8 - Espectros de FL das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) $650^\circ\text{C}$ por 120 min.	63

- Figura V.I.9 - Decomposição dos espectros de emissão FL das amostras de CT obtidas pelo MHM em 140°C por 4, 8 e 16 min. 65
- Figura V.I.10 - Decomposição dos espectros de emissão FL das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400, 450, 500, 550 e 600°C por 120 min. 66
- Figura V.I.11 - Evolução das intensidades das bandas gaussianas dos pós de CT em que (a) obtidas pelo HAM em 4, 8 e 16 min e (b) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a entre 400-600°C por 120 min, centradas nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro de luz. 67
- Figura V.I.12- (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti. 68
- Figura V.I.13 - (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 650°C e pelo MHM em 140°C por 4 e 16 min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti. 69
- Figura V.I.14 - (a) Espectros de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca. 70
- Figura V.I.15 - (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo MHM em 140°C por 4 e 8 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca. 71
- Figura V.I.16 - Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo MHM em 140°C por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min. 74
- Figura V.I.17 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento de cristais do tipo “*self-assembly*” (auto-organização) em que, (a) amostra de CT obtida em 4 min, (b) amostra de CT obtida em 8 min (c) amostra de CT obtida em 16 min (d) e (e) representação esquemática da formação dos micro-cubos. 75
- Figura V.I.18 - Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min. 76
- Figura V.I.19 - Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 600 e (b) 800°C por 120 min. 77
- Figura V.II.1 - Difractogramas de Raios-X para as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MHM em 140°C por 8 min, sendo (a) CT-puro, (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%), (d) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). 81

- Figura V.II.2 - Difractogramas de Raios-X para as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min, sendo (A) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (B) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (C) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). 82
- Figura V.II.3- Espectros Raman das amostras (a) CT puro, (b) CT:Eu (0.75%), (c) CT:Eu (1.5%) e (d) CT:Eu (3.0%) obtidas pelo MHM em 140°C por 8min. 84
- Figura V.II.4 – Espectros Raman das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min, em que (A) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (B) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (C) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). 86
- Figura V.II.5- (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MHM em 140°C por 8min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti. 88
- Figura V.II.6- (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MPP e tratada termicamente a 450°C por 120min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti. 89
- Figura V.II.7- (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MPP e tratada termicamente a 650°C por 120min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti. 90
- Figura V.II.8 - (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MPP e tratada termicamente a 650°C por 120 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca. 90
- Figura V.II.9 - (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MHM em 140°C por 8 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca. 91
- Figura V.II.10 – Espectros de excitação das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) em que (a) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min, (b) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450°C por 120 min e (c) a 650°C por 120 min. 92
- Figura V.II.11 - Espectro de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> das amostras (a) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo MHM em 140°C por 8 min. 94
- Figura V.II.12- Espectro de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (A) 450°C e (B) 650°C por 120 min. Nas duas figuras: (a) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). 95



- Figura V.II.13- Representação esquemática do “quenching” (supressão) de concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  para a amostra de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtida pelo MPP. 99
- Figura V.II.14 - Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 450 e (b) 650°C por 120 min. 101
- Figura V.II.15 – Curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM em 140°C por 8min. As figuras (a), (b) e (c) mostram o ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as amostras (a)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%). 102
- Figura V.II.16 – Curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 650°C por 120min. As figuras (a), (b) e (c) mostram o ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as amostras (a)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%). 103
- Figura V.II.17 - Micrografias de MEV-FEG para amostras (a) CT puro, (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%), (d)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min. 105
- Figura V.II.18. Micrografias de MEV-FEG para amostras (a) CT puro, (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%), (d)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450°C 120 min e para as amostras (e) CT puro, (f)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (g)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (h)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 650°C por 120 min. 106

## LISTA DE TABELAS

Tabela I.1 - Propriedades espectroscópicas do $\text{Eu}^{3+}$ .	36
Tabela III.1 – Reagentes utilizados na síntese do CT pelo HAM.	42
Tabela III.2 – Reagente utilizados na síntese do CT:Eu <sup>3+</sup> pelo HAM.	44
Tabela III.3 – Reagentes utilizados na síntese do CT pelo MPP.	45
Tabela III.4 - Reagentes utilizados na síntese do CT:Eu <sup>3+</sup> pelo MPP.	46
Tabela V.I.1 – Parâmetros utilizados e refinados pelo método <i>Rietveld</i> para o CT obtidos pelos métodos HAM e MPP.	54
Tabela V.I.2 – Posição dos modos Raman analisados dos pós de CT obtidos pelo HAM e pelo MPP em comparação com os modos reportados na literatura.	56
Tabela V.I.3 - Dados obtidos pelos espectros de UV-Vis dos pós de CT obtidos por dois diferentes métodos comparados com outros métodos relatados na literatura.	60
Tabela V.I.4 – Valores de centro de emissão e área percentual de pico obtidos da deconvolução das curvas de FL as amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 4, 8 e 16 min.	65
Tabela V.I.5 - Valores de centro de emissão e área percentual de pico obtidos da deconvolução das curvas de FL as amostras de CT obtidas pelo MPP tratadas termicamente a 400, 450, 500, 550 e 600°C por 120 min.	66
Tabela V.II.1 – Parâmetros utilizados e refinados pelo método <i>Rietveld</i> para o CT obtidos pelos métodos HAM em 140°C por 8 min e MPP e tratada termicamente a 650°C por 120 min.	83
Tabela V.II.2 – Comparação das posições dos modos vibracionais Raman entre as amostras de CT puras e de CT:Eu <sup>3+</sup> obtidas nas mesmas condições por ambos os métodos.	87
Tabela V.II.3 - Transições do íon $\text{Eu}^{3+}$ nas amostras de CT:Eu <sup>3+</sup> obtidas pelo HAM e pelo MPP.	96
Tabela V.II.4 - Razões das áreas $({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ nos espectros de emissão para as amostras de CT:Eu <sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente em forno convencional nas temperaturas de 450 e 650°C.	97
Tabela V.II.5 - Razões das áreas $({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2) / ({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)$ nos espectros de emissão para as amostras de CT:Eu <sup>3+</sup> obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min.	98
Tabela V.II.6 – Valores do tempo de vida da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ das amostras obtidas por ambos os métodos.	104

## Índice de Abreviações e Símbolos

ABO<sub>3</sub> – Representação da estequiometria geral dos compostos.

RAM – Memória não volátil.

FL – Fotoluminescência.

Cluster – Conjunto de átomos representando a coordenação local de cada cátion que compõem a estrutura molecular do material.

HAM – Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas.

$\epsilon'$  – Constante dielétrica.

$\epsilon''$  – Perda dielétrica.

$\tan \delta$  – Parâmetro adimensional correspondente à razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica.

MPP – Método dos Precursores Poliméricos.

XANES – Absorção de raios X próximo à borda de absorção do material (X-ray absorption near-edge structure).

*Band gap* ou *gap* – Banda proibida situada entre a banda de valência e a banda de condução de um material semicondutor ou de um isolante.

CT - Titanato de Cálcio.

CT:Eu<sup>3+</sup> – Titanato de cálcio dopado com európio III.

AC – Ácido cítrico.

EG – Etilenoglicol.

[TiO<sub>5</sub>] e [TiO<sub>6</sub>] – clusters complexos.

UV-visível – Ultravioleta e visível.

DRX – Difração de raios X.

K<sub>α1</sub> – Linha de difração correspondente a emissão de raios x da camada K do átomo de cobre.

$\chi^2$  e  $R_{wp}$  – parâmetros de refinamento correspondentes a qualidade do refinamento.

R-Bragg – Erro atribuídos as posição das difrações de um sistema com relação às esperadas pela lei Bragg.

(a, b e c) - parâmetros de rede.

(x, y e z) - posições atômicas.

JCPDS-ICDD – Comitê *Stander* do Encontro da Comunidade de Difração em Pós.

GSAS – Software de análise das estruturas de materiais. "General Structure Analysis System".

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

$E_g$  – Energia do *gap* óptico.

K, L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>, e L<sub>3</sub> – Camadas eletrônicas envolvidas nos processos de absorção próximo a borda dos elementos estudados.

FT-Raman – Espectroscopia Raman por transformada de Fourier.

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com emissão de campo.

## Sumário

<b>Dedicatória</b>	<b>viii</b>
<b>Agradecimentos</b>	<b>ix</b>
<b>Epígrafe</b>	<b>xi</b>
<b>Resumo</b>	<b>xii</b>
<b>Abstract</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xviii</b>
<b>Índice de Abreviações e Símbolos</b>	<b>xix</b>
<b>I INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
I.1 “Perovskitas”	23
I.2 Titanato de Cálcio (CaTiO <sub>3</sub> )	24
I.3 Método dos Precursores Poliméricos (MPP)	27
I.4 Método Hidrotérmico Assistido Por Micro-ondas (HAM)	28
I.5 Processamento Térmico	30
I.6 Fotoluminescência (FL)	31
I.7 Terras Raras	35
I.8 Ordem e desordem estrutural	39
<b>II OBIJETIVOS</b>	<b>41</b>
<b>III METODOLOGIA</b>	<b>42</b>
III.1 Obtenção de pós CT puro pelo HAM	41
III.2 Obtenção de pós de CT:Eu <sup>3+</sup> pelo HAM	44
III.3 Obtenção de pós de CT puro pelo MPP	45
III.4 Obtenção de pós de CT:Eu <sup>3+</sup> pelo MPP	46
<b>IV MÉTODO DE CARACTERIZAÇÕES</b>	<b>47</b>
IV.1 Difração de Raios X e Refinamentos pelo Método de <i>Rietveld</i>	47
IV.2 Espectroscopia de espalhamento Raman	48
IV.3 Espectroscopia de Absorção de Raios-X	48
IV.4 Espectroscopia de Absorção de Luz na região do UV-visível	49
VI.5 Espectroscopia de Fotoluminescência dos pós de CT puro	49
VI.6 Espectroscopia de Fotoluminescência dos pós de CT:Eu <sup>3+</sup>	50
VI.7 Decomposição das curvas de Fotoluminescência	50

VI.8	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução	50
<b>V</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>52</b>
<b>V.I</b>	<b>Caracterização estrutural e óptica dos pós de CT puro</b>	<b>52</b>
V.I.1	Caracterização das Fases por DRX	52
V.I.2	Espectroscopia de espalhamento Raman	55
V.I.3	Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis	58
V.I.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	61
V.I.5	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)	68
V.I.6	Caracterização Morfológica	73
V.I.7	Consideração Gerais	78
<b>V.II</b>	<b>Caracterização estrutural e óptica dos pós de CT:Eu<sup>3+</sup></b>	<b>80</b>
V.II.1	Caracterização das Fases por DRX	80
V.II.2	Espectroscopia de espalhamento Raman	83
V.II.3	Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)	88
V.II.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	92
V.II.4.1	<i>Espectros de excitação</i>	92
V.II.4.2	<i>Espectros de emissão</i>	93
V.II.4.3	<i>Tempo de vida</i>	101
V.II.5	Caracterização Morfológica	105
<b>VI</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>107</b>
<b>VII</b>	<b>ETAPAS FUTURAS</b>	<b>108</b>
	<b>REFERENCIAS</b>	<b>109</b>

## I – INTRODUÇÃO

### I.1 - “Perovskitas”

O mineral conhecido como “*perovskita*” foi descoberto e assim denominado por *Gustav Rose* em 1839 em amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. Esta classe de minerais, recebeu esta designação em homenagem a um mineralogista russo “*Conta Lev-von de Aleksevich Perovski*” em 1842. O termo “*perovskita*” originalmente fora reservado exclusivamente ao mineral Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) o qual é relativamente raro na crosta terrestre.

Oxidos mistos do tipo “*perovskita*” possuem fórmula geral  $\text{ABO}_3$  [1], sendo *A* um cátion conhecido como modificador de rede e *B* normalmente um cátion metálico designado como formador de rede.

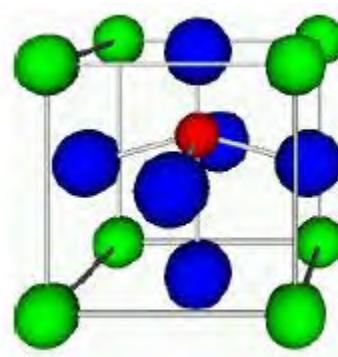


Figura I.1 - Estrutura dos compostos do tipo “*perovskita*”.

Os compostos com estrutura cristalina do tipo “*perovskita*” são largamente estudados devido ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas [2] tais como: memórias não voláteis (RAM) [3,4], sensores de pressão [5], suportes catalíticos [6,7], sensores de gás/chama [8], varistores [9] e materiais fotoluminescentes (FL) [10-13].

As “*perovskitas*” apresentam propriedades únicas, dependentes do arranjo estrutural entre seus “*clusters*”. Estudos científicos vêm demonstrando que o grau de ordem-desordem estrutural está ligado à polarização da estrutura cristalina e, portanto, o grau de ordem-desordem pode alterar as propriedades intrínsecas dos compostos do tipo “*perovskita*” ou ainda levar ao surgimento de novas propriedades [14-16].

## I.2 - Titanato de Cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ )

O titanato de cálcio (CT) pertence à classe de materiais do tipo “*perovskita*” com fórmula estequiométrica  $\text{ABO}_3$ , sendo  $A = \text{Ca}$  e  $B = \text{Ti}$  [17].

Neste composto o cátion titânio (Ti) que ocupa o sítio  $B$  é coordenado por seis átomos oxigênicos originando o *cluster* octaédrico  $[\text{BO}_6]$ . O *cluster* octaédrico compartilha seus oxigênicos com os sítios cubo-octaedrais  $[\text{AO}_{12}]$ , que neste caso são ocupados pelos cátions de cálcio (Ca) coordenados a doze átomos oxigênio [10,15].

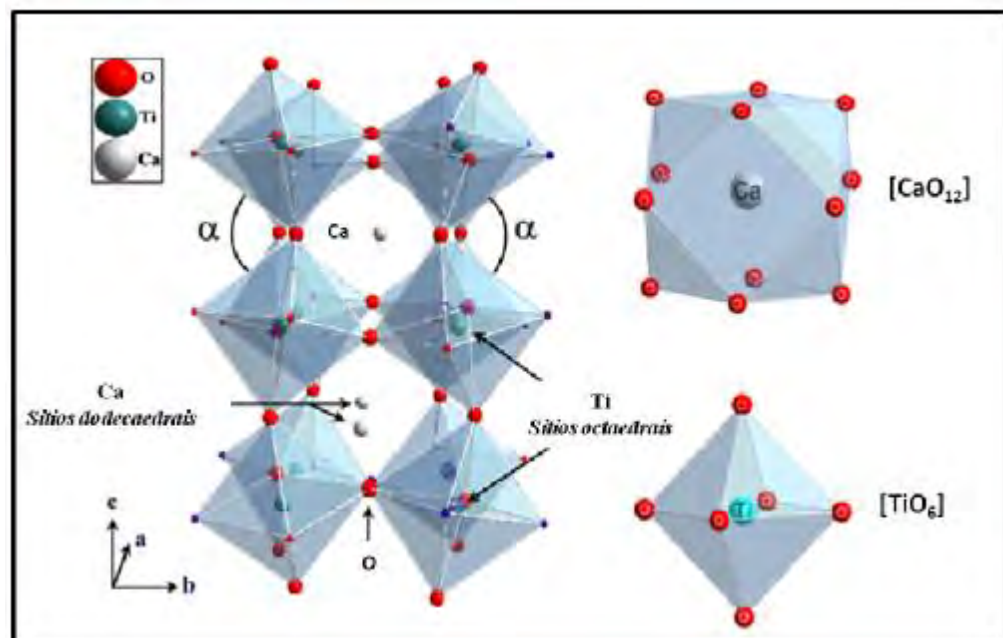


Figura I.2 - Representação da célula unitária do CT ortorrômbico e dos clusters  $[\text{TiO}_6]$  e  $[\text{CaO}_{12}]$

O CT pode apresentar estruturas cúbica, monoclínica, tetragonal ou ortorrômbica dependendo das condições de síntese empregadas. Este material apresenta uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$  em temperaturas abaixo de 1380K [18]. O grupo espacial  $Pnma$ , não muito comum, também é classificado como estrutura ortorrômbica. Em temperaturas entre 1380 e 1500K, ocorre uma transição de fase e o grupo espacial muda para  $Cmcm$ . Em 1500K, ocorre uma transição de fase ortorrômbica para tetragonal com grupo espacial  $I4/mcm$ . Acima de 1500K, este material apresenta estrutura cúbica com grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ . [19]

Dentre estas, a estrutura ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$  é a mais facilmente obtida e tem apresentado promissoras aplicações como ressonadores dielétricos, em sistemas de comunicação sem fio “*Wi-Fi*” [17,18]. Particulados de CT podem ser aplicados em



biocompostos para implante ósseo, maximizando o processo e formação de osteoblastos durante a regeneração óssea [20], tornando a adaptação do implante mais rápida e menos nociva ao paciente. A possibilidade de aplicação tecnológica do CT no desenvolvimento de novos materiais luminescentes como dispositivos de laser compactos operando na região azul é possível devido o seu “*gap*” ótico direto da ordem de 3,6 eV. Este valor de *gap* é normalmente obtido na estrutura ortorrômbica, podendo sofrer mudanças para mais ou para menos dependendo do grau de ordenamento estrutural das amostras. Um *band gap* desta ordem permite aprimorar a nova geração de mídias graváveis e regraváveis [21] como a tecnologia *blue-high*.

O CT é usado como um elemento de resistor com sensibilidade térmica, devido a seu coeficiente de temperatura negativo, além de ser um material refratário com alta resistência à corrosão com soluções cáusticas [22]. Outra aplicação recente para o CT particulado é a sua utilização para a separação de hidrogênio e oxigênio a partir da água destilada pela conversão de energia luminosa (radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível) quebra da água “*water-split*”. Este produto pode ser obtido diretamente da água, à temperatura ambiente, irradiando a mistura  $\text{CaTiO}_3\text{-H}_2\text{O}$  com luz ultravioleta [23]. Como se trata de hidrogênio puro há uma vasta aplicação, desde a hidrogenação de compostos orgânicos na indústria de alimentos até as importantes células combustíveis.

As propriedades fotoluminescentes do CT estruturalmente desordenado têm sido relatadas na literatura [24,25]. Além disso, este material pode ser usado para aplicações em sistemas de comunicação operado por frequências de micro-ondas (UHF e SHF) [26-28]. Nesta perovskita, a substituição do sítio A (íon  $\text{Ca}^{2+}$ ) por íons trivalentes ( $\text{Sm}^{3+}$  ou  $\text{Nd}^{3+}$ ) resulta na formação de vacâncias de  $\text{Ca}^{2+}$ , o que conseqüentemente afeta as propriedades dielétricas do material. Geralmente, os produtos obtidos apresentam alta constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ) e baixa perda dielétrica ( $\tan \delta$ ) [29,30]. Essas propriedades sugerem uma possível aplicação do CT como cerâmicas dielétricas de micro-ondas, principalmente em ressonadores e filtros [31].

*Lemanov* e colaboradores [32] mediram as propriedades dielétricas do CT as baixas temperaturas o classificaram como um material ferroelétrico incipiente ou paraelétrico quântico. *Wang* [33] por intermédio de cálculos teóricos utilizando o cálculo de primeiros princípios relatou a transição ferroelétrica do CT considerando o deslocamento do átomo de Ti na direção [0 0 1]. Os resultados obtidos por esses autores revelaram que o CT apresenta um comportamento ferroelétrico incipiente. Trabalhos publicados demonstram que a substituição dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  por íons de  $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Er}^{3+}$  são capazes de melhorar o desempenho

óptico do CT, tais como, emissão luminescente no vermelho, luminescência de conversão ascendente forte no verde e emissão no azul [34-38].

Diferentes métodos têm sido relatados para a síntese de pós de CT. Esta “*perovskita*” foi inicialmente preparada por reação de estado sólido entre  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CaCO}_3$  ou  $\text{CaO}$  em temperaturas de aproximadamente 1623 K [39]. No entanto, pós de CT obtidos por este método apresentam algumas desvantagens, como por exemplo, altas temperaturas de processamento, heterogeneidade e contaminação por impurezas com uma distribuição não uniforme de tamanhos de partículas [40]. Para minimizar estes problemas, outros métodos têm sido empregados para sintetizar pós de CT com estequiometria desejada, tais como: sol-gel [41], co-precipitação [42], método de combustão [43] e processo hidrotérmico [44].

Um método alternativo foi desenvolvido denominado método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) [45,46]. Este método requer o uso de baixas temperaturas [47] e permite taxas de aquecimento elevadas [48] e tempos de recozimentos curtos devido à interação direta da radiação micro-onda com a matéria. Desta maneira, o processo hidrotérmico assistido por micro-ondas permite um aquecimento rápido, acelerando assim, o processo de cristalização dos produtos sintetizados devido ao aumento da taxa de nucleação [45]. Geralmente, conduz a formação de estruturas menores se comparado com o método hidrotérmico convencional [48].

As “*perovskitas*” apresentam propriedades dependentes do arranjo estrutural entre seus “*clusters*”, normalmente resultantes do método de síntese empregado [14-16]. É conhecido que as propriedades ópticas dos materiais são dependentes do grau de organização estrutural que por sua vez está relacionado ao método de preparação, condições de tratamento térmico e de dopagem. Portanto, é importante compreender a influência de diferentes métodos de síntese e da dopagem sobre o grau da organização estrutural e sua correlação com as propriedades ópticas do material. Portanto para a síntese de pós de CT e CT dopado com a terra rara európio III foi escolhido o método dos precursores poliméricos (MPP) e o método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM). As características de cada um desses métodos serão descrita a seguir.

### ***1.3 - Método dos Precursores Poliméricos (MPP)***

O método dos precursores poliméricos é uma variante do método Pechini [49], este método sol-gel modificado baseia-se na complexação de alcóxidos metálicos e na reação de esterificação e polimerização [50, 51]. Este método tem sido utilizado com sucesso para sintetizar várias fases perovskitas na forma de pós cerâmicos [52–54].

Entretanto, de forma elementar, esse método é baseado na formação de uma resina polimérica obtida através do processo de quelação ou complexação dos cátions metálicos envolvidos por um ácido orgânico (ácido  $\alpha$ -hidrocarboxílico) como, por exemplo, o ácido cítrico, glicólico, málico, láctico e tartárico. Posteriormente, é adicionado ao sistema um agente polimerizante que irá promover as reações de esterificação e é um polihidroxiálcool, geralmente o etilenoglicol [55].

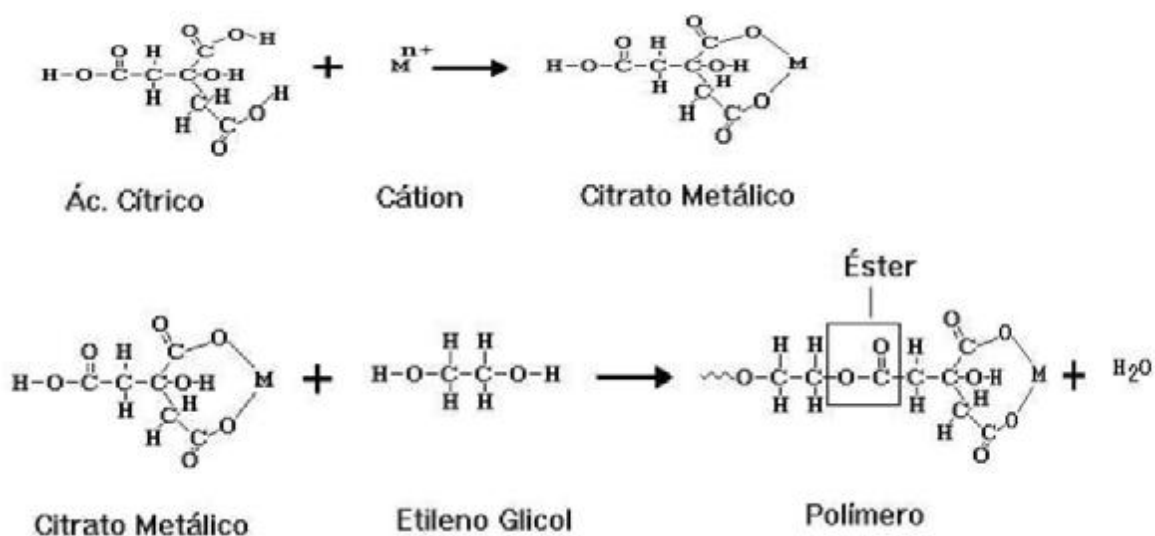


Figura I.3 - Reações envolvidas no método dos precursores poliméricos [55].

O ácido cítrico e o etilenoglicol constituem o par mais empregado no processo Pechini, justamente por apresentarem certas características, tais como:

- Muitos íons metálicos formam complexos do tipo quelato com o ácido cítrico;
- Os complexos formados entre os metais e o ácido cítrico formados podem ainda ser estabilizados em etilenoglicol uma vez que este possui dois grupos funcionais de hidroxila alcoólica com fortes afinidades para a complexação dos íons metálicos;

- Sucessivas reações de esterificação entre o ácido cítrico e o etilenoglicol podem ocorrer para a formação do poliéster, pois uma molécula de ácido cítrico contém três grupos carbonila (-COOH) e uma molécula de etilenoglicol contém dois grupos hidroxila (-OH) formando, portanto, um quelato.

Na seqüência do método, a resina polimérica é aquecida em temperaturas relativamente baixas, geralmente entre 300 e 400°C, para promover a pirólise do material e liberar compostos orgânicos e água. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica submetem-se os materiais em tratamentos térmicos posteriores para a eliminação completa da matéria orgânica residual e a conseqüente obtenção do óxido metálico desejado.

O método desenvolvido por Pechini apresenta diversas vantagens, dentre elas podemos citar a homogeneidade química dos multicomponentes em escala molecular, controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, tamanho uniforme das partículas, simplicidade e versatilidade de processamento. Este método também permite a obtenção de materiais ordenados ou desordenados na forma de pós e de filmes finos. Todavia, o método possui desvantagens tais como remoção efetiva de grandes quantidades de material orgânico e uma tendência a formação de aglomerados durante o tratamento térmico da resina.

#### ***1.4 - Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)***

A introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento levou a novas perspectivas de maiores reduções de tempo e temperaturas na obtenção de compostos do tipo “*perovskita*”. [11, 56-58].

As reações hidrotérmicas apresentam vantagens na síntese de cerâmicas avançadas como a obtenção de fases puras sob temperaturas iguais ou menores que 240°C.

*Komarneni* e colaboradores [59] foram os pioneiros a estudar o efeito das micro-ondas sobre a cinética de cristalização em síntese hidrotérmicas de cerâmicas eletrônicas. Além disso, analisaram posteriormente diversos parâmetros em reações, tais como a concentração de espécies químicas, o tempo e a temperatura de cristalização.

Um estudo completo da síntese de materiais inorgânicos por intermédio do método hidrotérmico associado às micro-ondas foi realizado em 1999 por *Rao* e colaboradores [60], comprovando sua viabilidade para diversos compostos.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas compreendendo a faixa de comprimentos de onda de *1mm* a *1m*. A faixa mais comum de operação é *12 cm* que corresponde à frequência de *2.45 GHz*, utilizada nos equipamentos domésticos.

O efeito das micro-ondas na síntese de materiais é ainda pouco compreendido. Isto se deve ao fato de que os fenômenos envolvidos são difíceis de serem claramente determinados e explicados [61]. Diferentes hipóteses têm sido sugeridas para explicar a eficiência do método hidrotérmico assistido por micro-ondas na síntese de materiais [62].

Um dos aspectos é a capacidade do composto (solvente ou reagente) absorver a energia da radiação de micro-ondas e convertê-la em calor [63]. De maneira geral, este efeito decorre do acoplamento direto das moléculas de água com o campo eletromagnético na região das micro-ondas de 2,45 GHz. Geralmente, a irradiação por micro-ondas induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo da água (hidrotermal) com o campo elétrico oscilante externo [61,63,64].

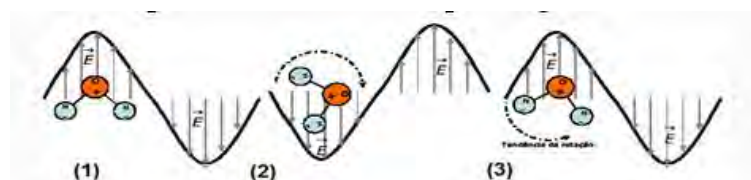


Figura I.4 - Representação esquemática da ação das micro-ondas nas moléculas de água.

- 1) A molécula de água está alinhada com o campo elétrico da onda;
- 2) O campo inverteu seu sentido e a molécula de água tende a girar;
- 3) A onda muda de sentido novamente e a molécula de água tende a acompanhar a orientação do campo.

O campo eletromagnético aplica uma força sobre as partículas carregadas, e estas partículas migram ou giram por toda a solução. Estas forças aplicadas mudam de direção  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundo (2,45 GHz), que corresponde à frequência de ressonância da molécula de água. Um líquido ou “*cluster*” hidratado não é capaz de responder instantaneamente à direção variável do campo oscilante externo. Conseqüentemente, parte da energia do campo eletromagnético incidente é convertida em calor no interior do reator [65].

As vantagens principais relacionadas ao processo HAM são [11,66,67]: (a) a cinética de reação é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; (b) a interação direta da radiação eletromagnética com a matéria; (c) produtos de alta pureza podem ser processados; (d) produção mínimas de resíduos devido às condições amenas de síntese; (e) o tempo e a temperatura são fortemente reduzidos e (f) os custos operacionais são relativamente baixos.

### ***1.5 - Processamento térmico***

Como discutido anteriormente, o uso de micro-ondas para o processamento de materiais possui potencial para oferecer vantagens principalmente quanto à redução de tempo e temperatura de processamento.

No processamento térmico convencional, a energia é transferida ao material por convecção, condução e radiação devido a um gradiente térmico de temperatura. Por outro lado, a energia de micro-ondas é transmitida diretamente ao material por intermédio de interações moleculares com o campo eletromagnético.

No aquecimento em forno convencional, o aquecimento é frequentemente conduzido por lentas taxas de aquecimento, pois desta forma é minimizado o efeito de gradientes térmicos acentuados. As cerâmicas são materiais com baixa condutividade térmica, portanto o uso de forno de micro-ondas no processamento desses materiais pode resultar numa redução significativa no tempo de processamento [68].

Embora o aquecimento direto por micro-ondas possa oferecer vantagens em relação ao aquecimento convencional, o mecanismo de transferência de energia pelo campo eletromagnético pode resultar num aquecimento não uniforme. À medida que os materiais são processados estes sofrem modificações estruturais e físicas que afetam as propriedades dielétricas do meio reacional. Dessa maneira a geração de calor por intermédio das micro-ondas pode variar durante o processo gerando dificuldades no controle do mesmo [69].

A interação entre as moléculas e o campo eletromagnético está ligada à capacidade de absorção da radiação eletromagnética e sua eficácia na conversão desta radiação em energia térmica [70,71]. Se a temperatura é elevada acima de 100°C, o valor da constante dielétrica diminui, acompanhado por uma diminuição de perda dielétrica. Assim a absorção da radiação eletromagnética reduz rapidamente dificultando o aquecimento da solução [72]. Devido a este fato é essencial introduzir íons na solução que conduzam a um aumento da resposta dielétrica do meio [63,64].

*Moreira* e colaboradores utilizaram o hidróxido de potássio [KOH] como agente mineralizador e o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como sal precursor de cálcio na síntese do CT via HAM. A presença dos íons  $\text{K}^+$  e  $\text{Cl}^-$  em solução conduzem a um aumento da resposta dielétrica do meio, pois os dipolos ou íons em solução alinham-se com o campo elétrico aplicado [73]. Como o campo aplicado oscila o dipolo os íons tentam se realinhar com o campo oscilante, neste processo parte da energia é perdida em forma de calor por intermédio da fricção molecular e da perda dielétrica [72]. De um ponto de vista mais geral, a introdução de íons em uma solução, leva ao aumento da taxa de aquecimento dielétrico [60].

Portanto para processar materiais por aquecimento por micro-ondas, é necessário levar em consideração alguns fatores como, por exemplo, a propriedade do campo eletromagnético, a composição química do material a ser processado, as possíveis mudanças estruturais que ocorrem durante o processo e a física das interações entre o material e as micro-ondas.

## ***1.6 - FOTOLUMINESCENCIA (FL)***

Os materiais luminescentes são fundamentais em nosso cotidiano. Diversas aplicações tecnológicas interessantes são conferidas a esses materiais tais como, telas de televisores e computadores, nos exames de raios X e em diversos dispositivos, como: “displays” de relógio, celulares, componentes de fibras-ópticas, materiais cintilantes, painéis eletrônicos e mais recentemente, lasers na região do azul relacionada a uma nova tecnologia de DVDs [74]. A emissão luminescente desses materiais, principalmente em temperatura ambiente, favorece sua utilização em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano.

Desde que se observou pela primeira vez a propriedade de FL à temperatura ambiente no silício poroso [75], muita atenção tem sido dada ao estudo dessa propriedade em cerâmicas especiais que apresentam grau de desordem estrutural. Nos últimos anos, alguns pesquisadores [76-78] têm estudado sistemas cristalinos à base de óxidos multicomponentes com propriedades de FL, mais recentemente, um grupo de pesquisadores observou essa propriedade em materiais cerâmicos que apresentam desordem estrutural [79,80]. Durante os últimos 26 anos, várias hipóteses foram propostas para explicar o fenômeno de FL em compostos ordenados e desordenados. Há um consenso geral de que a emissão FL é o resultado de um decaimento radiativo de elétrons de um estado excitado para o estado fundamental. No caso do decaimento não radiativo, a energia do estado excitado é utilizada no aumento vibracional da rede, ou seja, no aquecimento da mesma. O que ainda permanece incerto são os fatores relacionados à geometria da rede e à temperatura que levariam a um

decaimento radiativo formando uma banda larga no espectro de emissão da região da luz visível [81].

Define-se luminescência como a emissão de radiação eletromagnética emitida por um material usualmente na região do espectro visível resultante da excitação dos átomos, moléculas ou cristais levados a uma condição fora do equilíbrio. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas [82]. A luminescência pode ser classificada segundo sua origem [83], sendo alguns dos modos de excitação possíveis: as reações químicas e biológicas (quimiluminescência e bioluminescência), interpelações mecânicas (triboluminescência), e térmicas (termoluminescência) ou ainda pela incidência de luz (laser) conhecida como fotoluminescência.

Há dois tipos de fotoluminescência (FL), a fluorescência e a fosforescência. No primeiro caso (fluorescência) a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singleto) e consequentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  segundos, levando a uma emissão rápida. Por outro lado, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair ( $10^{-4}$  até vários segundos) [84-86]. Em ambos os casos ocorrem processos de emissão radiativa que pode ser precedido ou não de uma recombinação não-radiativa.

A Figura I.5 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas e não-radiativas entre estados de energias pertencentes às bandas de condução e valência, [87]. A emissão não-radiativa corresponde a transições eletrônicas entre estados muito próximos como no caso de  $E_2$  para  $E_1$  ou  $E_6$  para  $E_5$  onde a energia despreendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fônicas. No caso de uma emissão radiativa, ocorre um decaimento (transição entre dois estados eletrônicos) com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo assim um fóton de energia definida (quantizada) e correspondente a diferença de energia existente entre os estados  $E_4$  a  $E_2$ ,  $E_3$  a  $E_0$  ou  $E_3$  a  $E_1$ , originando um processo multifotônico [88,89].



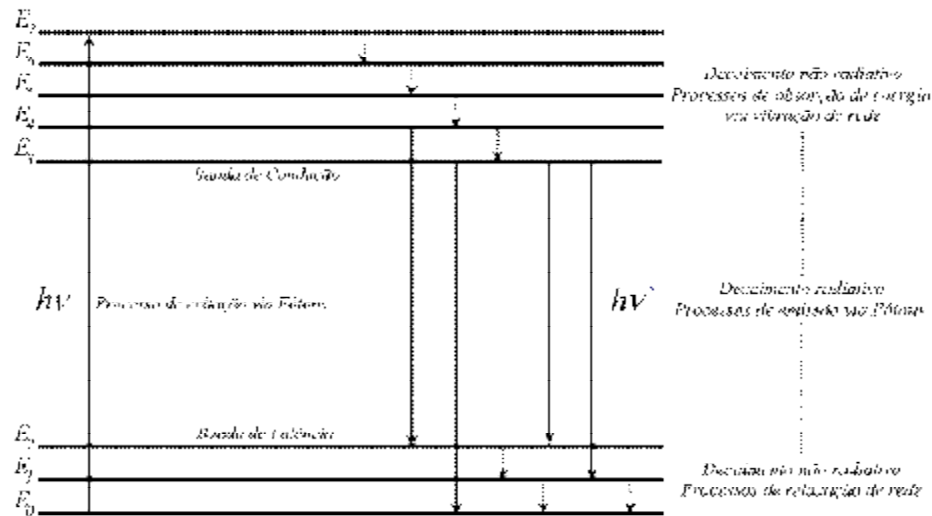


Figura I.5 - Processo de excitação e emissão para um material hipotético [50].

A FL em temperaturas criogênicas para alguns óxidos da família  $ABO_3$  é bem conhecida [12]. A descoberta da emissão FL em “*perovskitas*”  $ABO_3$  desordenadas à temperatura ambiente estimulou o interesse nesta classe de materiais. *Pizani* e colaboradores [89] observaram pela primeira vez a FL em “*perovskitas*” do tipo  $ABO_3$  com estrutura desordenada. Foi observada uma intensa luminescência à temperatura ambiente de pós amorfos (desordenados) de  $BaTiO_3$  (BT),  $PbTiO_3$  (PT) e  $SrTiO_3$  (ST) preparados pelo MPP. Há evidências experimentais que demonstram que não podem ser observadas emissões FL em materiais do tipo  $ABO_3$  com alto grau de cristalização [90-93]. Desta forma existe certo consenso de que a FL de materiais com estruturas  $ABO_3$  desordenadas à temperatura ambiente é principalmente originada da desordem estrutural [94].

A desordem estrutural promove o surgimento de estados intermediários no “*band gap*” resultado de estrutura eletrônica não uniforme [79,90-92]. A formação destes estados foi demonstrada experimentalmente e por cálculos mecânico quânticos em que foi observado a coexistência de dois tipos de coordenação para o Ti na estrutura do  $CaTiO_3$  desordenado obtido pelo MPP, sendo uma coordenação do tipo pirâmide de base quadrada ( $TiO_5$ ) e outra octaedral ( $TiO_6$ ) [25,80,94,95]. A coexistência destes agrupamentos [95] resulta em um desequilíbrio de carga na rede, possibilitando o aprisionamento de buracos e elétrons em estados localizados no interior do “*gap*”. A recombinação destes pares (elétron-buraco) é devido ao estado excitado não ser a de menor configuração energética para o sistema. Assim, por intermédio de um decaimento radiativo, será emitido um fóton de comprimento de onda igual à diferença de energia entre os estados envolvidos.

*Lázaro* e colaboradores [21], por intermédio de análises experimentais de XANES na borda *K* do Ca e do Ti, reportaram a existência de diferentes coordenações tanto no sítio do formador da rede (Ti) como também no do modificador da rede (Ca) para o CT obtido pelo MPP. Esses resultados sugerem que a emissão FL do CT obtido pelo MPP está relacionada com a existência de cluster complexos do tipo  $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$  e  $[\text{CaO}_{12}]$ - $[\text{CaO}_{11}]$  desordenados, demonstrando que a FL é afetada por mudanças no ambiente tanto do formador como do modificador da rede.

*Milanez* e colaboradores [96] também estudaram a propriedade FL do CT obtido pelo MPP. Por meio das técnicas de FL e EPR (espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica) juntamente com cálculos mecânico quânticos os autores concluíram que o fenômeno da FL do CT em temperatura ambiente é diretamente influenciada pela presença de vacâncias de oxigênio em clusters complexos do tipo  $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$  e  $[\text{CaO}_{12}]$ -  $[\text{CaO}_{11}]$ . Essas vacâncias de oxigênio causam distorções estruturais que induzem a formação de estados intermediários no “*gap*” do material.

A propriedade FL do CT ortorrômbico sintetizado pelo HAM foi publicada por *Moreira* e colaboradores [73]. Os pós de CT foram obtidos por este método em 140°C e os tempos de síntese estudados variaram de 10-160min. Por intermédio de análises de XANES na borda *K* do Ti e do Ca juntamente com cálculos mecânico quântico os autores concluíram que as amostras sofreram distorções sobre seus octaedros resultante da inclinação “*tilt*” entre eles, mas não foi verificada mudanças na coordenação dos octaedros. O aumento da inclinação “*tilt*” entre os octaedros de Ti e Ca causam distorções na rede do CT que polarizam a estrutura e induzem a formação de estados intermediários no “*gap*” que são responsáveis pelo comportamento FL. Os autores utilizaram como precursor de titânio na obtenção do CT via HAM o tetracloreto de titânio ( $\text{TiCl}_4$ ). Este é um reagente muito caro, altamente corrosivo e de difícil manipulação. Baseado nos resultados obtidos pelos autores o presente trabalho propoz a otimização da uma rota de síntese do CT via HAM visando a substituição do  $\text{TiCl}_4$  bem como a diminuição do tempo de síntese para a ordem de 1-16min.

## ***1.7 – Terras raras***

Os íons de terras raras são usados para dopar óxidos do tipo “*perovskita*” não somente para investigar centros de energias locais [97,98], mas também para provocar mudanças no comportamento óptico dos mesmos [99]. Os espectros de emissão e excitação dos íons de terras raras têm sido extensivamente estudados e vem atraindo o interesse na sua utilização como dopante.

O elemento európio (Eu) foi descoberto por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran quando obteve um concentrado de samário e gadolínio e observou que as linhas espectrais não pertenciam a nenhum dos dois elementos. Porém a descoberta é geralmente creditada ao químico francês Eugène-Antole Demarçay, quando suspeitou que as amostras do elemento samário houvessem sido contaminadas por um elemento desconhecido. Eugène isolou esse elemento em 1901 o nomeou como európio, em homenagem ao continente europeu [100].

As propriedades ópticas do íon európio são amplamente estudadas e empregadas como, por exemplo, em luminóforos para iluminação, agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem, sondas marcadoras de biomoléculas, marcadores de proteínas e aminoácidos, entre outras aplicações [101].

As bandas e emissão do íon európio são de fácil interpretação na região do visível devido à estrutura dos níveis de energia, o que possibilita a sua utilização como sonda espectroscópica. As propriedades luminescentes destes íons, como finas linhas de absorção e emissão, são devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Tal camada está protegida do ambiente por elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como pequenas variações nas energias características das suas finas linhas espectrais.

As transições 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que quando os íons de terras raras se encontram em um ambiente centrossimétrico, a paridade das funções de onda dos orbitais envolvidos deve mudar no decorrer das transições eletrônicas, o que não ocorre durante as transições eletrônicas entre orbitais 4f. Algumas destas transições também são proibidas pela regra de seleção do spin, onde as transições ocorrem entre estados de multiplicidades diferentes. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita e pela ação do campo cristalino, que permitem que as transições observadas no espectro ocorram por um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) visto que não existem estados energéticos puros [102-104].

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^n$ . As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras S, P, D, F), o número quântico do momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total, J, resultando nos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$ . A posição dos níveis resulta da repulsão inter-eletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante [104,105]. Cada nível J tem uma degenerescência de 2J+1 subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emite. A Tabela I.1 apresenta as propriedades espectroscópicas dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  [106].

Tabela I.1 - Propriedades espectroscópicas do  $\text{Eu}^{3+}$  [77, 106].

Transições	Comprimento de onda/ nm	Número máximo de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695	9

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem sido utilizado como sonda estrutural devido às seguintes propriedades:

(a) estados excitados  $^5D_J$  (J= 0, 1, 2 e 3) bem separados dos termos fundamentais  $^5F_J$ , (J= 0, 1, 2, 3, 4, 5 e 6); (b) o nível emissor principal,  $^5D_0$ , e o estado fundamental,  $^7F_0$ , são não-degenerados, levando a uma única transição  $^5D_0 - ^7F_0$  quando o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa sítios idênticos em simetria do tipo  $C_s$ ,  $C_n$  ou  $C_{nv}$ ; Este fato facilita na interpretação dos dados espectrais e fornece informação na eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$

(c) A transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire sua intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (d) a transição  $^5D_0 - ^7F_1$  é usualmente dada como transição de referência pelo fato de ser permitida por mecanismo dipolo-magnético, e, conseqüentemente, a intensidade da transição não é consideravelmente

alterada por perturbação do campo cristalino; (e) longo tempo de decaimento para o nível  $^5D_0$  (milissegundos) e, (f) grande deslocamento de Stokes quando o espectro é obtido através da excitação direta do nível  $^5L_6$  (394 nm) do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [107].

A Figura I.6 apresenta os níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [77]. A emissão deste íon consiste usualmente de linhas na região espectral vermelha e apresenta potencial aplicação como fósforos, dispositivos eletroluminescentes, amplificadores óticos ou lasers quando usado como dopante em uma grande variedade de materiais [77,108].

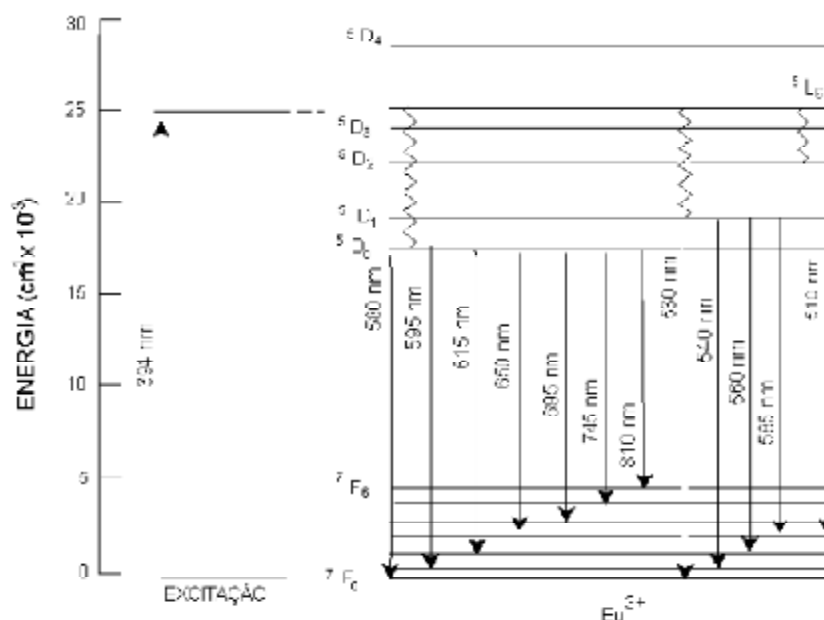


Figura I.6 - Níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [70].

As regras de seleção e as probabilidades de transição entre os estados dependem fortemente do campo cristalino. Quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão em sítios de simetria com centro de inversão, a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de dipolo-magnético forçado com comprimento de onda de aproximadamente 590 nm é dominante, agora quando estão localizados em sítios de simetria sem centro de inversão a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  de dipolo-elétrico forçado ao redor de 610-620 nm é a mais forte [109,110]

A intensidade relativa da emissão  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  com relação à  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é muito sensível à natureza do ambiente ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , refletindo o caráter hipersensível da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Mesmo em sistemas de baixa simetria a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  conserva seu caráter

dipolo-magnético forçado e a sua intensidade pouco depende do ambiente, o que não acontece com as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^7F_4$ , que são predominantemente de caráter dipolo-elétrico forçado.

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos. Esta transição adquire sua intensidade, via um mecanismo dipolo-elétrico forçado, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [103].

Desde 1994 com a publicação de um artigo que relata a potencialidade do CT dopado com praseodímio ( $\text{Pr}^{3+}$ ) que possibilita o seu uso como fósforo vermelho devido à presença de uma única banda de emissão vermelha advinda da transição  ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ , muitos trabalhos vêm sendo publicados de CT na forma de pós e filmes finos dopado com esta terra rara [42, 111-116].

Apesar do  $\text{Eu}^{3+}$  ser bastante utilizado para dopar “*perovskitas*”, não se encontra na literatura muitos trabalhos de CT dopado com esta terra rara, sendo que a obtenção deste material via MPP e HAM não é publicada, motivo que nos motivou a estudar novas rotas de síntese para obtenção deste material. Neste contexto, o presente trabalho buscou a obtenção dos materiais do CT dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  que apresentassem emissões fotoluminescentes em temperatura ambiente, de forma que utilizasse os menores tempos e temperaturas de tratamento térmico quanto possíveis, e ainda de baixas concentrações do dopante.

Recentemente, *Fu* e colaboradores [117] sintetizaram CT com diferentes concentrações  $\text{Eu}^{3+}$  pelo método da reação em estado sólido e pelo método sol-gel. A desvantagem foi a necessidade de altas temperaturas de tratamento térmico (1300-1600K) bem como altas concentrações de terra rara európio (10-28%) mols de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Os materiais obtidos apresentaram luminescência na região do vermelho (máximo em 618 nm).

### ***1.8. Ordem e desordem estrutural***

O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas, que podem ser átomos, moléculas ou íons. Sendo assim, a estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de operações cristalográficas que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem [118].

Os materiais que não apresentam ordem estrutural a longas distâncias são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos (Figura I.7.1 (a)). Os materiais estruturalmente desordenados são caracterizados por apresentarem uma alta densidade de defeitos. Por outro lado, os materiais que possuem uma estrutura interna ordenada a longas e curtas distâncias podem ser chamados de materiais estruturalmente ordenados ou cristalinos (Figura I.7.1 (b)).

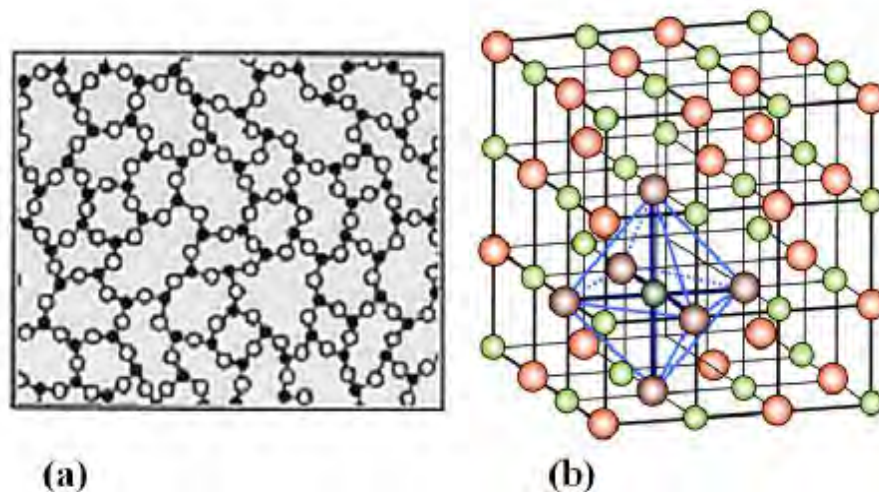


Figura I.7 - Exemplo de estruturas (a) desordenadas e (b) ordenadas estruturalmente.

A ordem e desordem estrutural podem ser avaliadas a longo, médio e curto alcance. O mais curto comprimento de escala normalmente utilizado para descrever a estrutura de um material consiste em um átomo e seus vizinhos mais próximos.

Para sólidos cristalinos, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Na verdade, a característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico. Essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural à longa distância.

No caso dos titanatos, a falta de ordem estrutural completa a média distância pode ser causada por distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti–O–Ti. Se esse ângulo é diferente de  $180^\circ$  o material não apresenta completa ordem estrutural.

Não existe nenhuma técnica experimental que avalie a ordem-desordem dos materiais nas três escalas. Portanto para caracterizar a ordem-desordem de um composto é necessário o uso de um conjunto de técnicas experimentais. A ordem-desordem estrutural de curta distância pode ser estudada por técnicas espectroscópicas locais, como a espectroscopia Raman, capaz de identificar vibrações de rede locais [119], e/ou a espectroscopia XANES (*X-ray Absorption Near-Edge Structure*) que fornece informações sobre a coordenação local dos clusters de cada um dos cátions da estrutura [10,21]. A ordem à longa distância pode ser caracterizada por intermédio da difração de raios X (DRX) [120].

Alguns materiais podem possuir ordem a curta e a longa distância sem que, apresentem a estrutura completamente ordenada. Portanto, se o material apresenta ordem à longa distância, isto não significa que o material seja completamente ordenado, pois distorções de ângulos e torções da rede levam à desordem de alcance intermediário (ordem-desordem de médio alcance) os quais são de difícil detecção. Então, para que ocorra uma alta cristalinidade no composto é suficiente e necessário que haja uma ordem a curta, média e longa distância bem definidas [121,122].

Como a FL está associada à ordem-desordem estrutural dos compostos, que está intimamente ligada ao método de síntese empregado, a ordem-desordem dos materiais CT e CT:Eu<sup>3+</sup> será avaliada a longo, médio e curto alcance, utilizando diversas técnicas experimentais, a fim de correlacionar o efeito do método de síntese e da dopagem com o íon terra rara Eu<sup>3+</sup> em diferentes concentrações sobre a organização estrutural desses materiais e conseqüentemente sobre a propriedade FL dos materiais.



## ***II - OBJETIVOS***

- Obtenção dos materiais cerâmicos CT e CT:Eu<sup>3+</sup> na forma de pó, monofásico, ordenado e desordenado via método dos precursores poliméricos (MPP) e método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM).
- Verificar a influência do método de síntese sobre a ordem-desordem estrutural a longo, médio e curto alcance dos materiais CT e CT:Eu<sup>3+</sup> e sobre a propriedade FL;
- Estudar a influência da inserção do dopante európio em diferentes concentrações na organização estrutural e na propriedade FL da matriz de CT.

### III – METODOLOGIA

#### III.1 - Obtenção de pós de CT puro e pelo HAM.

Os materiais sintetizados foram processados em um sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM), a partir de um micro-ondas doméstico adaptado que possui frequência de 2.450 MHz e potência de 1050 W (Figura III.1). Neste equipamento, a “magnetron” foi desligada do controle do painel e então ligada a um controlador externo de temperatura. Desta forma, o controle de envio de potência à “magnetron” passou a ser feito pelo controlador acoplado ao mesmo.

Os reagentes que foram utilizados na síntese do CT via HAM estão listados na Tabela III.1.

Tabela III.1 – Reagentes utilizados na síntese do CT pelo HAM.

Reagentes	Procedência (pureza %)
isopropóxido de titânio (IV) - $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$	Aldrich (99.99%)
cloreto de cálcio - $[\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$	Merck (99.9%)
hidróxido de potássio $[\text{KOH}]$	Merck (99.0%)

#### Procedimento Experimental

A preparação das soluções precursoras segue o seguinte procedimento: Primeiramente 0.01 mol de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 50 mL de água destilada e deionizada à temperatura ambiente sob agitação. Em seguida, a esta solução foi adicionado 0.01 mol de  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ . Após a solução apresentar um aspecto homogêneo foi adicionado 50 mL de uma solução hidróxido de potássio (KOH) [6mol/L] que foi preparada previamente pela dissolução de pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Esse procedimento promoveu a co-precipitação dos hidróxidos de titânio ( $\text{Ti}(\text{OH})_4$ ) e de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) levando a solução a pH=14.

A solução foi transferida para um “autoclave” de *Teflon*<sup>®</sup> (copo reacional) com volume de 110 mL o qual foi hermeticamente selado. A “autoclave” foi acondicionada na cavidade de um sistema irradiador de micro-ondas (sistema Brasileiro de Hidrotermal- Micro-

onda - HTMW (I9 TECH<sup>®</sup>)) usando 2,45 GHz da radiação do micro-ondas com potência máxima de 800W (Figura III.1).

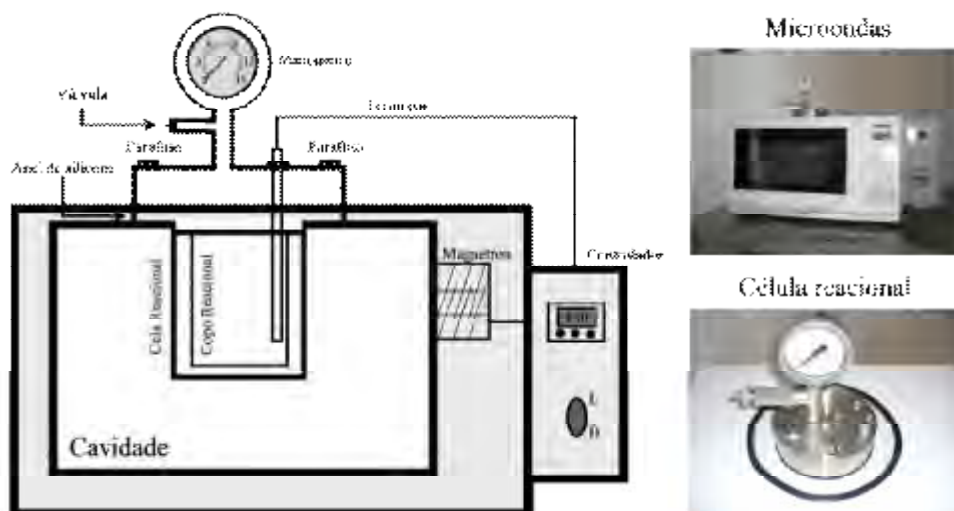


Figura III.1 - Diagrama esquemático do sistema hidrotérmico assistido por microondas.

Após a colocação do termopar e da conexão do aterramento, pode-se então dar início ao processo de aquecimento. A taxa de aquecimento utilizada foi de 140°C/min para atingir um patamar de 140°C e os tempos de síntese estudados foram variados em 4, 8 e 16 minutos.

Para todas as amostras foi utilizada uma pressão constante de 2,5 bar. A autoclave foi naturalmente resfriada até a temperatura ambiente. Os produtos sólidos foram lavados com água destilada e deionizada até o pH chegar em torno de 7, em seguida, foram levados à estufa durante 12h a 60°C.

### **III.2 - Obtenção de pós de CT:Eu<sup>3+</sup> pelo HAM**

Para a síntese dos materiais CT dopados com diferentes concentrações de terra rara európio III foram utilizados os reagentes listados na Tabela III.2.

Tabela III.2 – Reagente utilizados na síntese do CT:Eu<sup>3+</sup> pelo HAM.

<b>Reagentes</b>	<b>Procedência (pureza %)</b>
isopropóxido de titânio (IV) - [Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ]	Aldrich (99.99%)
cloreto de cálcio - [CaCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O]	Merck (99.9%)
óxido de európio (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Aldrich (99.999%)
hidróxido de potássio [KOH]	Merck (99.0%)

#### **Procedimento Experimental**

Primeiramente o CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O foi dissolvidos em 50 mL de água destilada e deionizada à temperatura ambiente sob agitação. Em seguida foi adicionado o európio proveniente de uma solução de cloreto de európio (EuCl<sub>3</sub>) que foi preparada pela abertura do Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em HCl 36%. O HCL foi utilizado porque o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é insolúvel em água. Para a determinação da quantidade de európio a ser adicionada foi levado em consideração o balanço de carga em relação ao cálcio. As concentrações utilizadas foram de 0,0075 (CT:Eu<sup>3+</sup>: 0.75%), 0,015 (CT:Eu<sup>3+</sup>: 1.5%) e 0.03 (CT:Eu<sup>3+</sup>: 3.0%). Em seguida, o [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] foi adicionado. Posteriormente foram adicionados 50 ml de uma solução hidróxido de potássio (KOH) [6mol/L].

A solução foi transferida para um “autoclave” de Teflon<sup>®</sup> (copo reacional) com volume de 110 mL o qual foi hermeticamente selado.

A temperatura foi de 140°C e a taxa de aquecimento utilizada foi de 140°C/min. O tempo de síntese foi de 8 min para todas as amostras. A autoclave foi naturalmente resfriada até a temperatura ambiente. Os produtos sólidos foram lavados com água destilada e deionizada até o pH chegar em torno de 7, em seguida, foram levados à estufa durante 12h a 60°C.

### **III.3 - Obtenção de pós de CT puro pelo MPP**

Para a síntese dos materiais CT via MPP foram utilizados os reagentes listados na Tabela III.3.

Tabela III.3 – Reagentes utilizados na síntese do CT pelo MPP.

<b>Reagentes</b>	<b>Procedência (pureza %)</b>
isopropóxido de titânio (IV) - $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$	Aldrich (99%)
ácido cítrico - $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Synth (99,5%)
acetato de cálcio - $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ca}]$	Aldrich (98%)
etilenoglicol - $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth (99,5%)

#### **Procedimento Experimental**

Inicialmente foi preparada uma solução de citrato de titânio onde o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada a uma temperatura de 75°C sob constante agitação. Em seguida, adicionou-se o isopropóxido de titânio IV. A relação estequiométrica utilizada foi de 1 mol de titânio para 3 mols de ácido cítrico para garantir a completa quelatação dos cátions pelo ácido. Este sistema foi mantido a uma temperatura de 90°C sob agitação constante até que se obteve uma solução transparente. A porcentagem em massa de titânio na solução foi determinada por gravimetria. Para isso, calcinou-se quantidades em massa previamente pesadas da solução em cadinhos de alumina a 950°C por 2 h. Em seguida, à solução de citrato de titânio, foram adicionados o acetato de cálcio em posteriormente o etileno glicol. A adição desse último reagente promove a poliesterificação e a formação da resina propriamente dita. Cada resina de CT foi pré-calcinada a 350°C por 2 h para que ocorresse o início da pirólise do poliéster. O material obtido foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo, obtendo-se o pó. Em seguida, esses pós foram tratados termicamente em forno convencional lacrado do tipo tubo em três etapas (a) elevação da temperatura a 350°C com taxa de aquecimento de 5°C/min e permanência de 120 min para a eliminação de orgânicos; (b) em seguida, para a posterior cristalização, elevou-se a temperatura de tratamento para 400, 450, 500, 550, 600, 650°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min por 120 min sob atmosfera de O<sub>2</sub>, com fluxo de 1 cm<sup>3</sup>/min; (c) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### **III.4 - Obtenção de pós de CT:Eu<sup>3+</sup> pelo MPP**

Para a síntese dos materiais CT dopados com diferentes concentrações de európio III foram utilizados os reagentes listados na Tabela III.4.

Tabela III.4 - Reagentes utilizados na síntese do CT:Eu<sup>3+</sup> pelo MPP.

<b>Reagentes</b>	<b>Procedência (pureza %)</b>
isopropóxido de titânio (IV) - [Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> ]	Aldrich (99%)
ácido cítrico - C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Synth (99,5%)
acetato de cálcio - [(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ca]	Aldrich (98%)
óxido de európio (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Aldrich (99.999%)
etilenoglicol - C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Synth (99,5%)

### **Procedimento Experimental**

Inicialmente, à solução de citrato de titânio foi adicionado o acetato de cálcio e em seguida e os íons európio (Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) com o balanço de carga em relação ao cálcio e preparado antecipadamente pela dissolução em ácido clorídrico, HCl 36%. As concentrações de európio utilizadas foram 0,0075 (CT:Eu<sup>3+</sup> 0.75%), 0,015 (CT:Eu<sup>3+</sup> 1.5%), 0,03 (CT:Eu<sup>3+</sup> 3.0%) com o devido balanço de carga em relação ao cálcio. Em seguida, o etileno glicol foi adicionado. Cada resina foi pré-calcinada a 350°C por 120 min para que ocorresse o início da pirólise do poliéster. O material obtido foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo, obtendo-se o pó. Em seguida, esses pós foram tratados termicamente em forno convencional lacrado do tipo tubo em três etapas (a) elevação da temperatura a 350°C com taxa de aquecimento de 5°C/min e permanência de 120 min para a eliminação de orgânicos; (b) em seguida, para a posterior cristalização, elevou-se a temperatura de tratamento para 400, 450, 500, 550, 600, 650°C com taxa de aquecimento de 5 °C/min por 120 min sob atmosfera de O<sub>2</sub>, com fluxo de 1 cm<sup>3</sup>/min; (c) resfriamento até a temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 10°C/min.

## **IV - Métodos de caracterização**

### ***IV.1 - Difratomia de Raios X e Refinamento pelo Método de Rietveld***

Para a determinação das fases e o grau de ordem-desordem em longas distâncias dos pós de CT e CT:Eu<sup>3+</sup>, utilizou-se a difração de raios X (DRX) em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC, usando radiação CuK<sub>α</sub> (λ = 1,5406 Å) com tensão 40 kV e 150 mA em um intervalo de 20 a 120° no modo 2θ com abertura da fenda de divergência de 0,5° e da fenda de recepção de 0,3°, usando passo de 0,02° com acumulação de 1s / ponto. As fases foram indexadas por meio das fichas cristalográficas JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*).

O refinamento de *Rietveld*<sup>i</sup> foi realizado com o software *General Structure Analysis System (GSAS)*, o qual permitiu refinar os parâmetros estruturais e micro-estruturais simultaneamente por meio do método de mínimos quadrados. O perfil do pico foi modelado usando uma função *pseudo-Voigt* descrita por *FINGER* e colaboradores [123] e o *background* foi ajustado por uma função polinomial.

O critério utilizado para se decidir pelo melhor ajuste é o método dos mínimos quadrados e a função minimização neste caso é fornecida pela equação (1).

$$FM = \sum_{i=1}^N w_i (y_{i0} - y_{ic})^2 \quad (1)$$

em que;  $N$ , é o número de pontos dos difratogramas;  $w_i = 1/y_{i0}$ , é o peso atribuído a cada observação;  $y_{i0}$  e  $y_{ic}$  são, respectivamente, as intensidades observadas e calculadas no  $i^o$  ponto do difratograma de raios X obtido pelo processo de varredura passo a passo, “*step scan*”.

O método de *Rietveld* pode realizar a análise de muitas fases simultaneamente, o que permite a análise quantitativa sem a necessidade de padrão interno ou curva de calibração. O princípio desta análise quantitativa consiste no fato de que cada material cristalino produz um padrão de difração característico e, em uma mistura de fases, as intensidades relativas dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra. A partir do difratograma obtido (ou observado) estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. [124].

Isto pode ser verificado por meio dos índices de concordância  $R_{\text{Bragg}}$ ,  $R_{\text{WP}}$  e o  $R_{\text{exp}}$ , em que:

$R_{\text{Bragg}}$  - é descrito como função das intensidades integradas e é o parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada à estrutura.

$R_{WP}$  – é descrito como função da media ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica o quão bom ficou o refinamento.

$R_{exp}$  – é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro  $R_{WP}$ .

Para o uso desse método de refinamento os difratogramas de raios X foram adquiridos numa varredura de 10 a 110°, tempo de exposição de 8,0s, passo angular de 0,020° nas amostras de interesse. Foi utilizada uma função de pseudo-Voigt para ajustar os parâmetros estruturais (fator de escala, *background*, forma, largura dos picos, posições atômicas e parâmetros de rede).

#### ***IV.2 - Espectroscopia de espalhamento Raman***

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece uma assinatura do material permitindo identificá-lo [125]. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (*Fourier Transform Raman*) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$  e potencia de 100 mW e varredura de 100 a 800  $\text{cm}^{-1}$ .

#### ***IV.3 - Espectroscopia de Absorção de Raios X***

A absorção de raios X próxima a borda do elemento a ser analisando fornece informações relativas à simetria local do elemento e seu estado de oxidação. Os espectros de absorção na borda K do titânio (Ti-XANES) e da borda K do cálcio (Ca-XANES) foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D08B-XAFS2. O anel de luz síncrotron opera em 1,37 GeV com corrente de 135-240 mA. Os espectros XANES foram coletados em temperatura ambiente, usando um passo de energia de 0,3 eV e tempo de integração de 3 segundos nas bordas K do Ti e do Ca. Todas as medidas foram realizadas pelo método de transmitância com os compostos depositados sobre membranas poliméricas de 200 nm e utilizando um monocromador tipo “*channel-cut*” de Si (118).



#### ***IV.4 - Espectroscopia de Absorção de luz na região do ultravioleta-visível***

As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões *Labsphere* de 0,2% e 99% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

O “*gap*” óptico ( $E_g$ ) da amostra foi calculado pelo método de WOOD e TAUC. Esse método de cálculo do valor de  $E_g$  está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e pode ser empregado no estudo de materiais cristalinos. De acordo com estes autores, a energia de *band gap* óptico está relacionada com a absorbância e energia do fóton pela seguinte equação (2):

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

em que  $\alpha$  é a absorbância,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência,  $E_g$  é a energia de *band gap* óptico e  $n$  é a constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas ( $n = 1/2, 2, 3/2,$  ou  $3$  para transição permitida direta, permitida indireta, proibida direta e proibida indireta, respectivamente).

#### ***IV.5 - Espectroscopia de Fotoluminescência dos pós de CT puro***

Esta técnica, associada às outras técnicas de caracterização estrutural, permitiu uma avaliação do grau de ordem e desordem imposta ao sistema de acordo com o método de síntese empregado. O comprimento de onda de excitação foi provido por meio de um laser com íons de kriptônio (*Coherent Innova*) e foi fixo em 350nm. Utilizou-se potência de saída de 200 a 800 mW, filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 nm. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 controlado por meio de

um microcomputador. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

#### ***IV.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência dos pós de CT:Eu<sup>3+</sup>***

Neste trabalho as amostras foram submetidas à espectroscopia de luminescência utilizando-se fluorímetro Jobin Yvon – Fluorolog III com lâmpada de xenônio contínua de 450 W. Todos os espectros foram coletados em temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação foi fixado em 394 nm e de emissão em 613nm. Utilizou-se para tais experimentos fendas de 0,3 mm para a emissão e para a excitação, incremento de 0,3 nm com tempo de integração de 0,2 segundos. Na obtenção dos espectros de excitação foi feita a correção s/r e utilizou-se filtro de 500 nm. Para obter os espectros de emissão foi feita a correção mcorrect. As medidas foram realizadas no laboratório do Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra na USP de Ribeirão Preto.

#### ***IV.7 - Decomposição das curvas de fotoluminescência***

O espectro de emissão luminescente pode ser decomposto utilizando-se de uma função Gaussiana com objetivo de quantificar a contribuição de cada cor no espectro eletromagnético. Para o processo de decomposição da banda larga dos espectros de emissão FL foi utilizado o *software PeakFit* que permite identificar e quantificar os picos. Para cada componente da banda larga de emissão FL original foi determinada a área e a intensidade do pico. A percentagem de contribuição de cada componente da banda larga foi obtida dividindo a área do pico da componente pela área total da banda larga de emissão FL original.

#### ***IV.8 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)***

As amostras obtidas na forma de pós foram dispersas em acetona com ajuda de um banho ultrassônico. Em seguida, as dispersões foram depositadas em placas de silício monocristalinos.

FEG-MEV é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Fornece informações acerca da textura, topografia e de superfície. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a

superfície da amostra, gerando novos elétrons que de maneira semelhante a um tubo de raios catódicos, resulta em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras. O equipamento utilizado é da marca *Zeiss*, modelo *Supra 35*.

## **V- RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### ***V. I – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DAS AMOSTRAS DE CT PURO NA FORMA DE PÓ***

Serão apresentados aqui os resultados obtidos das caracterizações estruturais e ópticas do material CT obtido pelos métodos HAM e MPP.

#### ***V.I.1 - Caracterização das fases por DRX***

Foram realizados ensaios de DRX para averiguação da presença de ordem estrutural a longa distância e também para a caracterização das fases obtidas dos materiais sintetizados por ambos os métodos. A presença de picos de difração pode ser usada para avaliar a ordem estrutural de longo alcance ou a periodicidade do material.

A Figura V.I.1 ilustra os difratogramas de Raios X das amostras de CT sintetizadas pelo HAM em 140°C em tempos de 4, 8 e 16 min. Todos os picos de difração foram identificados como pertencentes à fase CT com estrutura ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*, de acordo com a ficha de JCPDS (no. 42-0423) e estão em acordo com a literatura [25]. As amostras obtidas pelo HAM apresentaram picos de difração característicos de uma estrutura ordenada a longa distância com perfil cristalino em todos os tempos de síntese estudados. Na amostra obtida em 4 min (Figura V.I.1 (a)) foi identificada a fase secundária de  $\text{CaCO}_3$  e indexada pela ficha JCPDS (n° 5-543).

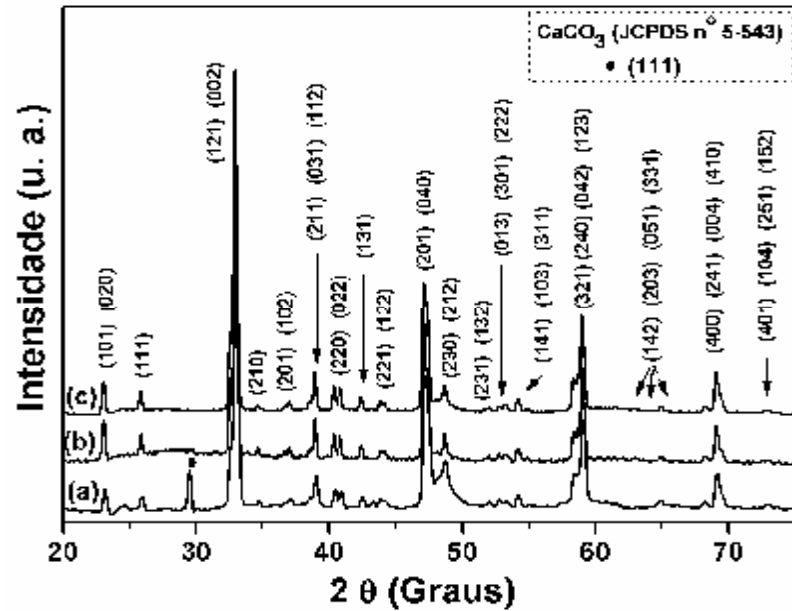


Figura V.I.1 - Difratomogramas de Raios-X para as amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min.

A Figura V.I.2 ilustra os difratogramas das amostras de CT sintetizados pelo MPP e tratadas termicamente em temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600 e 650°C, por 120 min com fluxo constante de gás oxigênio (O<sub>2</sub>). Todos os picos de difração foram identificados como pertencentes à fase CT com estrutura ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*, de acordo com o com a ficha de JCPDS (no. 42-0423). Para as amostras tratadas termicamente em 400, 450 e 500°C não se observa picos de difração. Esse comportamento é típico de materiais amorfos ou desordenados (Figura I.7(a)). O aumento da temperatura de tratamento térmico leva à formação da fase CT e o aparecimento dos picos de difração se inicia em 550°C, sendo que acima dessa temperatura é possível se obter amostras cristalinas e ordenadas a longa distância.

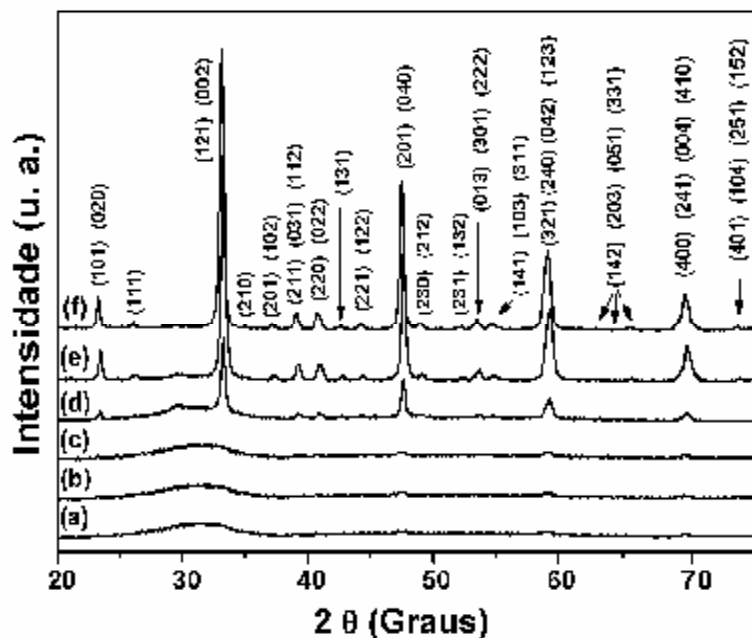


Figura V.I.2 - Difractogramas de Raios-X para as amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min.

Com intuito de melhor caracterizar a fase ortorrômbica do CT obtido por ambos os métodos implementou-se o método de refinamento estrutural de *Rietveld* que permite a determinação estrutural do retículo cristalino do material e fornece informações mais precisas e confiáveis a respeito dos parâmetros refinados para a estrutura cristalina do composto como mostra a Tabela V.I.1

Tabela V.I.1 – Parâmetros utilizados e refinados pelo método *Rietveld* para o CT obtidos pelos métodos HAM e MPP.

(CaTiO <sub>3</sub> ); Grupo espacial <i>Pbnm</i> , ICSD 62149 ortorrômbico, a = 5,379, b = 5,442, c = 7,640 Å, a = b = g = 90° - V = 223,68 Å								
PARÂMETROS								
Amostra	%	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	R-Bragg (%)	$R_{wp}$ (%)	V da célula Å
CT-4min HAM	85	5.411	5.502	7.669	1.80	17	7.3	228.3
CT-4min CaCO <sub>3</sub>	15	6.161	5.266	8.448	1.80	17	7.3	268.9
CT-8min HAM		5.407	5.494	7.666	1.81	5.2	4.5	227.8
CT-16min HAM		5.407	5.492	7.665	1.81	5.5	5.6	227.6
CT-650°C MPP		5.389	5.441	7.646	4.3	8	11.1	224.2

Pelos dados obtidos pelo refinamento observou-se que com o aumento do tempo de síntese para as amostras obtidas pelo HAM houve uma diminuição do volume da célula unitária e dos valores de parâmetros de rede indicando um maior ordenamento estrutural. Observa-se também que para a amostra obtida pelo MPP e tratada termicamente a 650°C a redução do volume é mais significativa caracterizando que a amostra obtida pelo MPP apresenta-se mais ordenada a longo alcance em comparação àquelas obtidas pelo HAM.

Outro fator importante observado no CT-4min é a recorrente formação do CaCO<sub>3</sub>, como fase adicional em quantidade de até 15 %, estimada pela análise quantitativa de fases do método de *Rietveld*. A formação do carbonato de cálcio é decorrente da adsorção do CO<sub>2</sub> da atmosfera e do dissolvido na água devido ao fato de partirmos de um precursor orgânico de titânio [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]. Como pôde ser verificado na tabela, os valores encontrados caracterizam ajustes aceitáveis dos padrões de difração de raios X, em função dos valores dos parâmetros  $\chi^2$  e  $R_{wp}$ .

### ***V.I.2 - Espectroscopia de Espalhamento Raman***

O grau de ordem e desordem estrutural a curta distância foi avaliada por espectroscopia de espalhamento Raman. Para a simetria *Pbnm* da estrutura ortorrômbica do CT são previstos 117 modos vibracionais, porém a maioria destes modos não pode ser detectada devido à baixa polarização do sistema [126]. Conseqüentemente, somente nove modos Raman são comumente ativos, como ilustra as Figuras V.I.3 e V.I.4 as amostras obtidas pelo HAM e pelo MPP, respectivamente. Os modos vibracionais foram aqui denominados de  $P_1$  que corresponde ao modo vibracional da estrutura ortorrômbica para uma vibração de Ca ligado a um grupo de TiO<sub>3</sub> (Ca-TiO<sub>3</sub>);  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$ ,  $P_5$  e  $P_6$  associado ao desdobramento dos modos vibracionais do O-Ti-O;  $P_7$  e  $P_8$  correspondentes a modos transversais de Ti-O<sub>6</sub> (desdobramento de modos ou rotação dos octaedros) e finalmente  $P_9$  associado com o modo de estiramento assimétrico do Ti-O [126-128].

A Tabela V.I.2 relaciona as posições dos nove modos Raman ( $P_1$ - $P_9$ ) das amostras de CT obtidas por ambos os métodos como também um comparativo aos que são reportados na literatura para o CT ortorrômbico obtido por outros métodos de síntese.

Tabela V.I.2 – Posição dos modos Raman analisados dos pós de CT obtidos pelo HAM e pelo MPP em comparação com os modos reportados na literatura.

Modos Vibracionais		Ref [73]	Ref [129]	Ref [130]	HAM	MPP
Ca-TiO <sub>3</sub>	<i>P<sub>1</sub></i>	134	158	153	<b>134</b>	<b>144</b>
<i>Estrutura cristalina</i>						
O-Ti-O	<i>P<sub>2</sub></i>	181	184	178	<b>181</b>	<b>180</b>
<i>Modos rotacionais</i>	<i>P<sub>3</sub></i>	224	228	222	<b>224</b>	<b>226</b>
	<i>P<sub>4</sub></i>	244	249	244	<b>244</b>	<b>246</b>
	<i>P<sub>5</sub></i>	287	287	281	<b>287</b>	<b>290</b>
	<i>P<sub>6</sub></i>	339	340	333	<b>339</b>	<b>338</b>
Ti-O <sub>3</sub>	<i>P<sub>7</sub></i>	464	471	476	<b>464</b>	<b>470</b>
<i>Modos torcionais</i>	<i>P<sub>8</sub></i>	537	497	490	<b>537</b>	<b>494</b>
Ti-O	<i>P<sub>9</sub></i>	669	637	-	<b>669</b>	<b>640</b>
<i>Modo estiramento</i>						

A Figura V.I.3 ilustra os 9 modos vibracionais para as amostras de CT obtidas pelo HAM em temperatura de 140°C, e tempos de 4, 8 e 16 min.

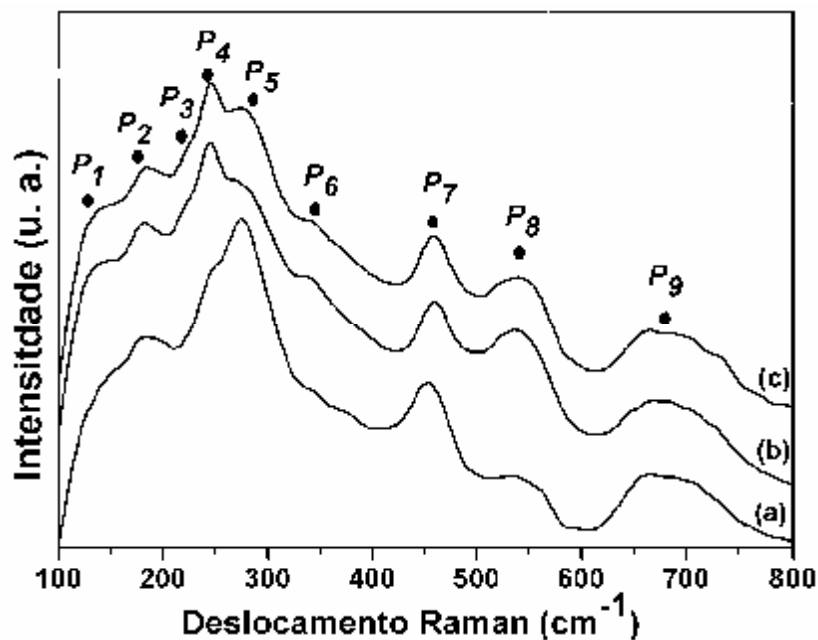


Figura V.I.3 - Espectro Raman das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min.



Na Figura V.I.5 podem ser observados os modos Raman para as amostras de CT obtidas pelo MPP em temperaturas de 400, 450, 500, 550, 600 e 650°C por 120 min.

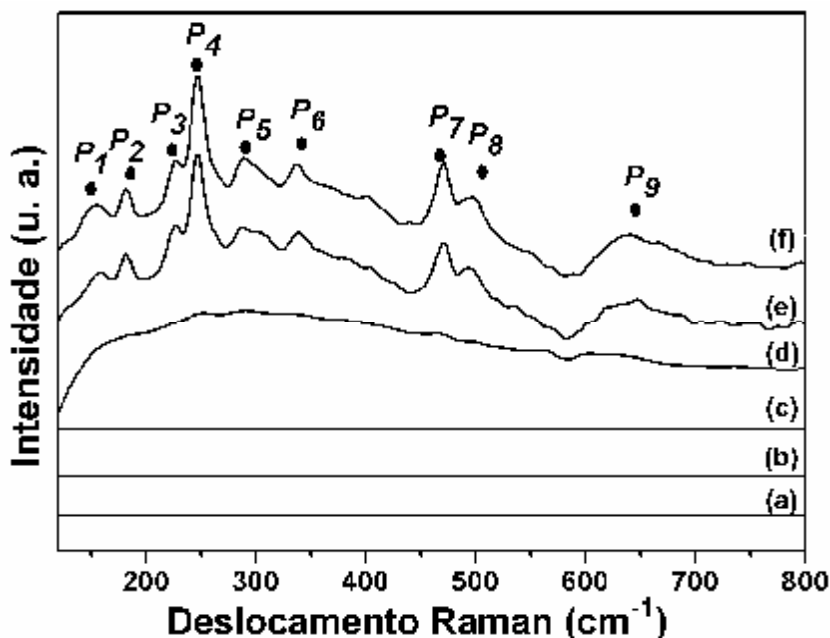


Figura V.I.4 - Espectro Raman das amostras de CT obtidas pelo MPP em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C, por 120 min.

Nas mais baixas frequências, compreendendo a faixa de 100-400  $\text{cm}^{-1}$ , os modos  $P_2$  e  $P_3$  correspondem ao grau de ordenamento da rede ortorrômbica que por sua vez está associado principalmente com o modo  $A_g$  em 181  $\text{cm}^{-1}$ , e este, desapareceria no limite da transição de fase ortorrômbica-cúbica [127,131-135], indicando a existência de uma única fase ortorrômbica para todas as amostras de CT obtidas por ambos os métodos. Trabalhos anteriores mostram que o modo  $P_4$  (244  $\text{cm}^{-1}$ ) é o mais intenso e mais definido pico e é denominado  $B_{1g}$  como resultado da rotação do octaedro de oxigênio [ $\text{TiO}_6$ ]. Os modos situados em  $P_5$  e  $P_6$  foram atribuídos às vibrações internas O-Ti-O dos octaedros inclinados (“*tilted*”) (Figura I.2) [135]. Na Figura V.I.4 é possível observar mudanças nas intensidade dos modos denominados de  $P_4$  e  $P_5$  para a amostra obtida pelo HAM em 4 min. Por intermédio dessa análise podemos dizer que essa amostra apresenta um maior grau de desordem a curtas distâncias em comparação as demais obtidas pelo mesmo método.

Nas mais altas frequências compreendendo a faixa de 400-800  $\text{cm}^{-1}$ , nenhuma mudança espectral significativa é observada para o modo  $P_7$ . Por outro lado, para o modo transversal (TO)  $P_8$ , há um deslocamento na direção de maior comprimento de onda observado nas amostras obtidas pelo método HAM em comparação com as amostras

cristalinas obtidas pelo MPP. Esse deslocamento é interpretado como um sinal da estrutura distorcida por um aumento da inclinação (“*tilts*”) dos octaedros de titânio (Figura I.2) como demonstrado por *Hirata* e colaboradores e *Moreira* e colaboradores [73,126]. Deste ponto de vista, é esperado que o deslocamento para a região de alta-frequência seja resultado da redistribuição média da densidade eletrônica (variação do defeito localizado na estrutura do cristal) [136]. A extensão desta distorção pode ser expressa pelo volume de cela [136]. Com base nos resultados da Tabela 5.2.3 denota-se um aumento significativo do volume da cela das amostras obtidas pelo HAM em relação à amostra cristalina obtida pelo MPP. Esse aumento do volume da cela leva a mudanças no ângulo entre os octaedros de titânio e, por consequência provoca torções que modificam a polarização da cela do CT [126,135]. Além disso, o modo vibracional situado em  $P_g$  (LO) ligado ao modo de  $A_g$  está deslocado para maiores frequências nas amostras obtidas pelo HAM quando comparado com as amostras cristalinas obtidas pelo MPP que pode ser entendido como resultado da distorção do octaedro de titânio pelo estiramento da ligação Ti-O [126, 128].

As amostras obtidas pelo HAM apresentam todos os 9 modos Raman quando obtidas em 8 e 16 min o que indica que estas apresentam ordem estrutural a curta distância. Já para as amostras obtidas pelo MPP, os modos Raman são detectados nas amostras obtidas em temperaturas acima de 600°C, indicando que abaixo dessa temperatura as amostras apresentam desordem estrutural a curta distância. Estes resultados corroboram com os observados por DRX.

### ***V.I.3 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-visível***

Com a finalidade de detectar e compreender o efeito das distorções estruturais sobre a distribuição dos estados eletrônicos do composto CT, foram realizadas análises por meio de reflectância difusa na região do UV-Visível, com varredura de 200 a 800 nm. Por intermédio desses ensaios é possível se obter informações acerca da estrutura eletrônica das amostras, bem como, correlacionar as informações com a ordem e desordem do sistema por intermédio do acompanhamento das caudas de absorção, e, portanto, se há ou não a presença de níveis intermediários de energia na região do “*gap*”.

O método empregado para avaliar os valores de “*gap*” óptico das amostras de CT obtidas por ambos os métodos, foi o de Wood e Tauc [137]. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do “*gap*” óptico é relacionada à absorbância pela equação (3), em

que  $\alpha$  é a absorvância,  $h$  a constante de Planck,  $\nu$  a frequência,  $E_{gap}$  o “*gap*” óptico da banda e  $n$  uma constante que está associado a possíveis diferentes tipos de transições eletrônicas, que pode ser descrito como sendo  $n=1/2$  ou  $n=2$  para transições permitidas direta ou indireta respectivamente.

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_{gap})^n \quad (3)$$

O CT possui um “*gap*” óptico direto da ordem de 3,86 eV segundo cálculos mecânico quânticos obtidos pelo método “*ab initio*” [73].

A Figura V.I.5 ilustra os espectros de UV-vis das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 4, 8 e 16 min.

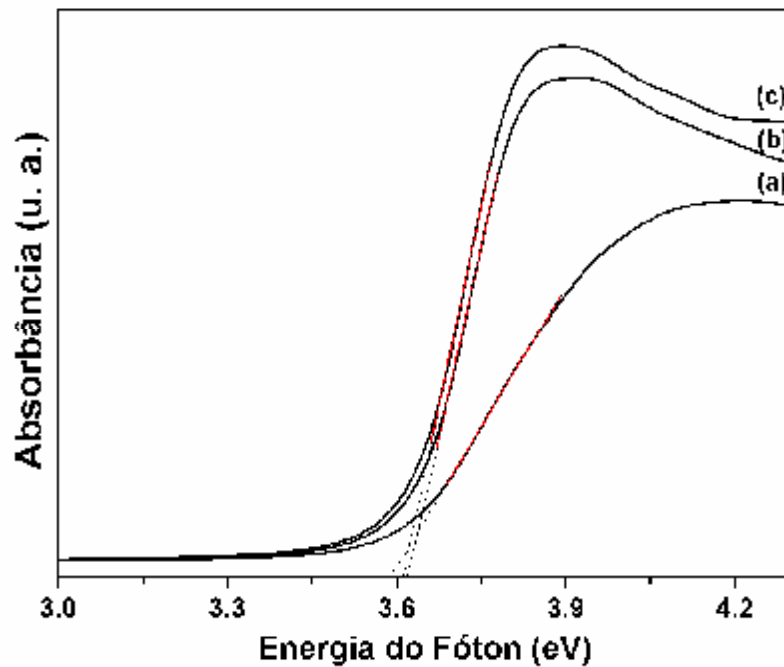


Figura V.I.5 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por (a) 4 (b) 8 e (c) 16 min.

A Figura V.I.6 ilustra os espectros de UV-Vis das amostras de CT obtidas pelo MPP em diferentes temperaturas por 120 min.

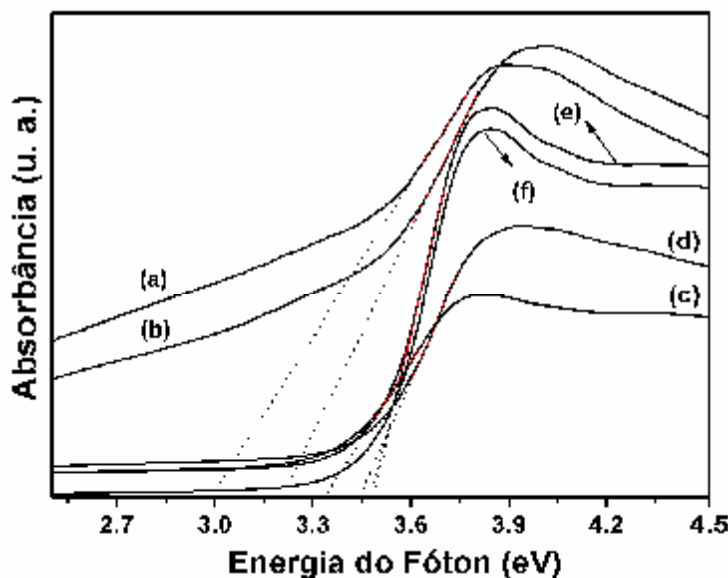


Figura V.I.6 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton das amostras de CT obtidas pelo MPP sem (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min.

A borda de absorção óptica exponencial e o “*gap*” óptico são controlados pelo grau de ordem-desordem estrutural da rede do CT. Os valores de “*gap*” óptico das amostras obtidas por ambos os métodos estão presentes na Tabela V.I.3. A tabela relaciona os valores do “*gap*” óptico dos materiais obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura do CT sintetizado por diferentes métodos.

Tabela V.I.3 - Dados obtidos pelos espectros de UV-vis dos pós obtidos pelo HAM e pelo MPP comparados com outros métodos relatados na literatura.

Método	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Band Gap óptico (eV)	Referência
MPP	600	120	3.5	[138]
HT	497	-	3.5	[139]
RES	1400	720	3.3	[140]
HAM	140	4	3.5	Este trabalho
HAM	140	8	3.6	Este trabalho
HAM	140	16	3.6	Este trabalho
MPP	400	120	2.9	Este trabalho
MPP	450	120	3.2	Este trabalho
MPP	500	120	3.3	Este trabalho
MPP	550	120	3.4	Este trabalho
MPP	600	120	3.5	Este trabalho
MPP	650	120	3.5	Este trabalho

**HT:** Hidrotermal; **MPP:** Método dos Precursores Poliméricos; **RES:** Reação Via Estado Sólido e **HAM:** Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas.

Analisando os espectros das amostras de CT obtidas pelo HAM, observa-se que o aumento do tempo de síntese promove um aumento no ângulo de inclinação da cauda e um maior valor de “*gap*”. Esse resultado demonstra que a amostra obtida em 4 min apresenta um maior grau de desordem estrutural corroborando com os obtidos por DRX e Raman.

Analisando os espectros das amostras de CT obtidos pelo MPP observou-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico promove uma redução progressiva na desordem estrutural e aumenta o ângulo de inclinação da linha ou cauda. As amostras obtidas em baixas temperaturas (400 e 450°C) apresentam caudas de absorção do tipo caudas de “*Urbach*”, sugerindo a existência de níveis intermediários de energia dentro da banda proibida, o formato é típico de semicondutores desordenados.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico das amostras obtidas pelo MPP não se observa o perfil de caudas de “*Urbach*”, sugerindo a possível diminuição de defeitos e um aumento da ordem estrutural. O aumento do valor do “*gap*” óptico observado com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pode ser atribuído à redução de defeitos que dão origem aos níveis intermediários do “*gap*” de energia. Esses resultados sugerem que o aumento da temperatura favorece a organização estrutural do CT obtido pelo MPP e corroboram com os observados por DRX e Raman.

Observou-se que as medidas de absorção óptica foram sensíveis às variações sobre o grau de ordem-desordem estrutural. Como pode ser observado na Tabela V.3.1, o “*gap*” óptico é dependente do método de preparação e conseqüentemente, do grau de ordem-desordem estrutural da rede cristalina.

#### ***V.I.4 – Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)***

Nos modelos que buscam explicar a emissão FL em materiais existentes na literatura o principal evento ocorre após o processo de excitação. O LIEC (INCTMN/CMDMC), por intermédio de suas publicações, vem conseguindo mostrar que os materiais desordenados estruturalmente apresentam as condições favoráveis para exibir emissão FL. Com isso, um modelo para explicar a emissão FL em materiais desordenados, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação está sendo proposto e bem aceito pela comunidade científica no decorrer dos últimos anos. Esse modelo é chamado de “*Modelo de Banda Larga*” e é proposto fundamentado em resultados experimentais e teóricos [141,142].

A banda larga de emissão FL observada nos espectros das amostras obtidas por ambos os métodos é característica do comportamento de um processo multifônico, ou seja, os

sistemas apresentam um processo de relaxação com várias etapas e estados localizados na banda de “*gap*” dos materiais que surgem devido aos defeitos ou distorções presentes na estrutura. O motivo pelos quais estes estados intermediários são formados no “*gap*” está relacionado diretamente à redistribuição da densidade de carga ao redor de cada átomo componente de rede cristalina que é distorcida localmente dependendo do método de síntese empregado. Estas distorções podem ser originadas a partir do deslocamento atômico, quebra da simetria, torções sobre as ligações que constituem os “*clusters*”, por vacâncias catiônicas e aniônicas e pela mudança de coordenação local. [10, 21, 79, 90, 143].

Os espectros das amostras sintetizadas por ambos os métodos foram obtidos à temperatura ambiente com comprimento de onda de excitação fixo em 350,7 nm.

As curvas de FL das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C, por 4, 8 e 16 min, estão ilustradas na Figura V.I.7. O perfil das bandas é de um espectro de banda larga que cobre grande parte do espectro da luz visível de 350 a 800 nm com máximos nas regiões do verde e do vermelho. A amostra obtida em 4 min apresenta a maior intensidade FL e o máximo da emissão está centrado em torno de 650 nm. Para as amostras obtidas em 8 e 16 min o máximo da emissão FL está deslocado para menores comprimentos de onda (~ 550 nm).

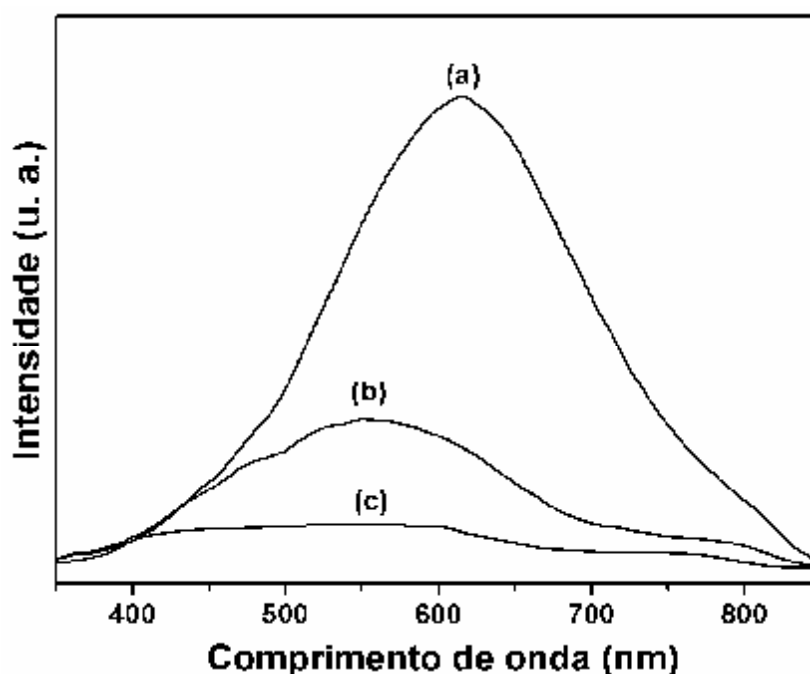


Figura V.I.7 - Espectros de FL das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por (a) 4, (b) 8 e (c) 16 min.

Observou-se nas amostras obtidas em 8 e 16 min uma diminuição significativa na intensidade FL bem como, um deslocamento do máximo da emissão para menores comprimentos de onda. Este comportamento é mais um indicativo de que o aumento do tempo de síntese favorece a organização estrutural. A amostra obtida em 4 min apresenta a emissão FL mais intensa, devido possivelmente, à presença de um maior grau de defeitos estruturais. Esses resultados corroboram com o que foi obtido por espectroscopia DRX, Raman e UV-vis. *Moreira* e colaboradores [73] observaram o mesmo comportamento para amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 10, 20, 40, 80 e 160 min.

As curvas de FL das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400, 450, 500, 550, 600 e 650°C, por 120 min estão ilustradas na Figura V.I.8.

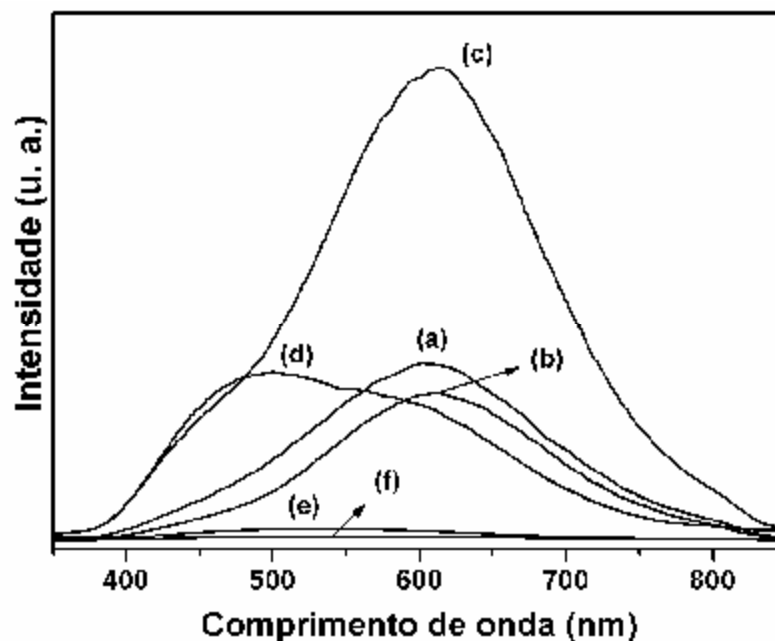


Figura V.I.8 - Espectros de FL das amostras de CT obtidas pelo MPP em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C, por 120 min.

A presença de desordem estrutural de longo e curto alcance foi observada por DRX, Raman e UV-Vis nas amostras obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400, 450, 500 e 550°C. Essas amostras apresentam uma emissão FL intensa à temperatura ambiente. Como discutido anteriormente, a presença de ordem-desordem estrutural está intimamente ligada aos defeitos que promovem o surgimento de níveis intermediários na região do “*gap*”. Pelo perfil das caldas de absorção de UV-vis foi possível constatar a presença de níveis intermediários na

região do “gap” para essas amostras. O aumento da temperatura de tratamento térmico causa uma diminuição da intensidade FL que pode ser observado nos espectros das amostras tratadas termicamente a 600 e 650°C. O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a organização estrutural a longo alcance, como observado por DRX, a curto alcance por espectroscopia Raman e a redução de defeitos que promovem o surgimento de níveis intermediários na região do “gap” por UV-vis.

Até o momento é possível concluir que a propriedade FL é modificada conforme o método de síntese empregado. Também é válido ressaltar que o MPP permite a obtenção de amostras com alto grau de desordem estrutural de longo e curto alcance nas mais baixas temperaturas e conseqüentemente alta intensidade FL, porém o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a organização estrutural, reduzindo os defeitos e conseqüentemente a FL é suprimida. Quando o material apresenta estrutura cristalina altamente ordenada a FL desaparece, mostrando que a ordem estrutural não é favorável a emissão FL por não haver a formação de dipolos na estrutura.

O HAM permite a obtenção de amostras altamente ordenadas a longo e curto alcance que apresentam emissões FL, em todos os tempos de processamento estudados. Além disso, a ação das micro-ondas favoreceu a obtenção do CT em menores tempos e temperaturas.

Para melhor estudar o comportamento das emissões FL observadas nas amostras obtidas por ambos os métodos, os espectros de emissão FL foram decompostos usando uma função Gaussiana. Esta decomposição foi realizada utilizando o programa PeakFit (versão 4.05). A Figura V.I.9 ilustra o ajuste realizado para as curvas de FL das amostras de CT obtidas pelo HAM. A Figura V.I.10 ilustra o ajuste realizado para as curvas de FL das amostras de CT obtidas pelo MPP.

A função Gaussiana foi utilizada com sucesso para ajustar os picos de FL e os parâmetros de ajuste, incluindo a posição dos picos e das áreas percentuais correspondentes podem ser vistos nas Tabelas V.I.4 para as amostras obtidas pelo HAM, e na Tabela V.I.5 para as amostras obtidas pelo MPP. A decomposição pode ser interpretada como sendo composta por quatro componentes nas amostras obtidas pelo HAM e por 3 componentes nas amostras obtidas pelo MPP. Essas componentes são aqui chamadas de azul (máximo de intensidade FL menor que 500 nm), componente verde (máximo de intensidade FL menor que 590 nm) e componente vermelha (máximo de intensidade FL menor que 740 nm). Cada cor representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico.



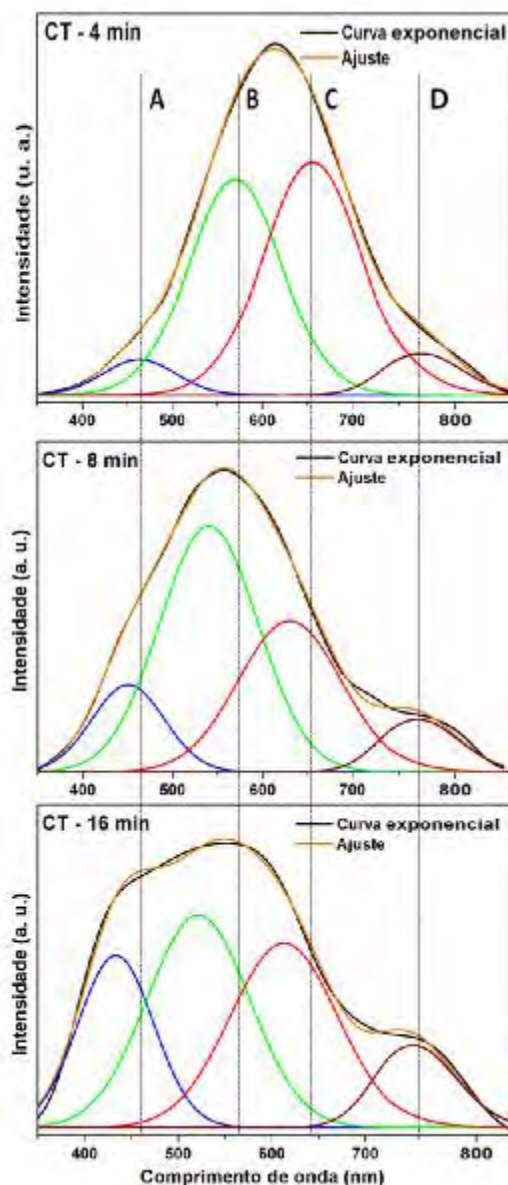


Figura V.I.9- Decomposição dos espectros de emissão FL das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 4, 8 e 16 min.

Tabela V.I.4 – Valores de centro de emissão e área percentual de pico obtidos da deconvolução das curvas de FL as amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 4, 8 e 16 min. ( $r^2 = 0,999$ )

Tempo (min)	<b>Pico A</b> centro (nm)	Area do <b>Pico A</b> (%)	<b>Pico B</b> centro (nm)	Area do <b>Pico B</b> (%)	<b>Pico C</b> centro (nm)	Area do <b>Pico C</b> (%)	<b>Pico D</b> centro (nm)	Area do <b>Pico D</b> (%)
4	463	6	570	41	655	47	767	6
8	451	13	540	48	630	32	764	7
16	435	22	521	37	612	32	745	9

Analisando os valores de área percentual (Tab. V.I.4), para as amostras obtidas pelo HAM observamos que em 4 min o máximo de contribuição de emissão está na faixa de luz

verde e vermelha, em 8 min está na faixa de luz verde e 16 min o máximo está na faixa de luz verde, porém, houve um aumento expressivo na componente azul em relação à amostra obtida em 4 min. Pode-se observar que houve um deslocamento do máximo da emissão FL para região do verde e azul do espectro, este fato é decorrente do aumento da ordem estrutural.

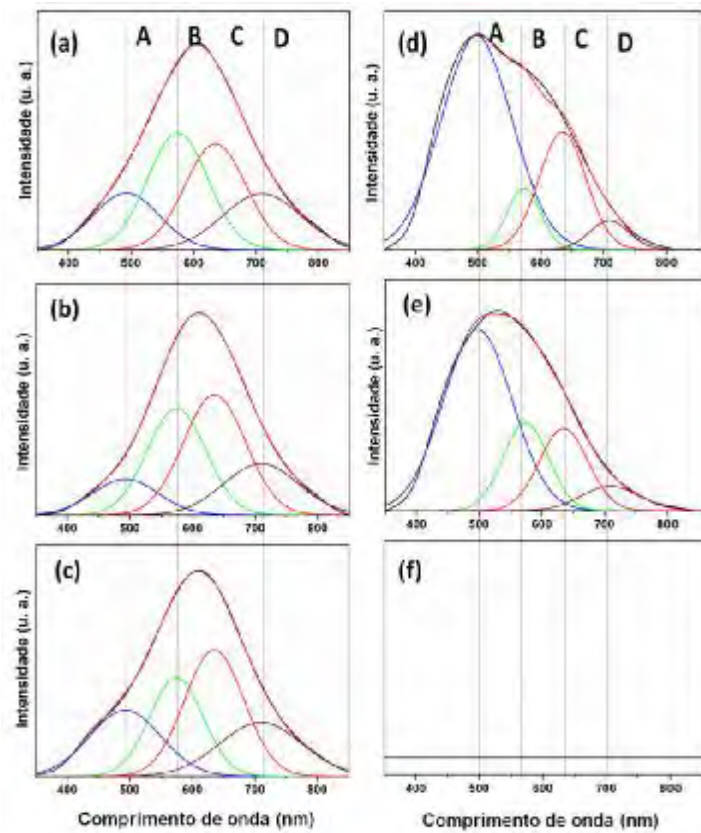


Figura V.I.10 - Decomposição dos espectros de emissão FL das amostras de CT obtidas pelo MPP em 400, 450, 500, 550 e 600°C por 120 min.

Tabela V.I.5 - Valores de centro de emissão e área percentual de pico obtidos da deconvolução das curvas de FL as amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400, 450, 500, 550 e 600°C por 120 min. ( $r^2 = 0,997$ )

T (°C)	Pico A centro (nm)	Area do Pico A (%)	Pico B centro (nm)	Area do Pico B (%)	Pico C centro (nm)	Area do Pico C (%)	Pico D centro (nm)	Area do Pico D (%)
400	492	17	574	33	639	30	709	20
450	492	13	574	31	639	37	709	19
500	492	22	574	24	639	34	709	20
550	492	63	574	10	639	23	709	4
600	492	57	574	19	639	18	709	6
650	-	-	-	-	-	-	-	-

A Figura V.I.11 apresenta a variação da intensidade relativa de cada banda com a variação da temperatura para as amostras obtidas pelo MPP e com a variação do tempo de síntese para as amostras obtidas pelo HAM.

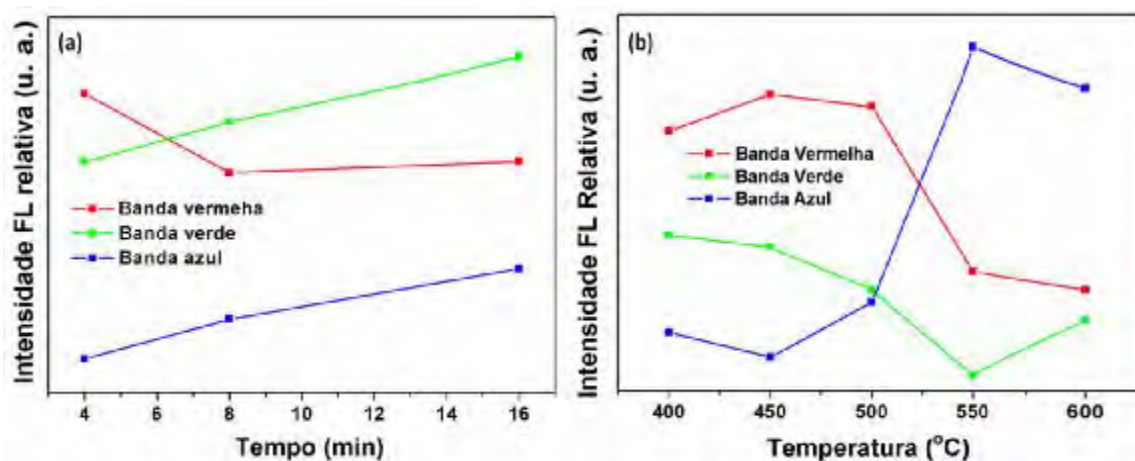


Figura V.I.11 - Evolução das intensidades das bandas gaussianas dos pós de CT em que (a) obtidas pelo HAM em 4, 8 e 16 min e (b) obtidas pelo MPP entre 400-600°C por 120 min, centradas nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro de luz.

Para as amostras obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400, 450, 500°C a contribuição máxima de emissão FL ocorre na faixa de luz vermelha e com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 600°C a contribuição máxima de emissão FL passa a ser na faixa de luz azul do espectro que pode ser atribuído ao aumento organização estrutural.

Como a FL está associada à ordem-desordem estrutural do composto, mesmo pequenas alterações estruturais podem provocar mudanças nas interações entre os estados eletrônicos, levando a formação de níveis que podem estar localizados mais próximos da banda de valência ou da banda de condução acarretando em espectros de FL localizados em níveis rasos ou profundos do “*band gap*”.

### V.I.5 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)

A absorção de raios-X na borda K do titânio tem demonstrado ser muito sensível à ordem local em torno do átomo de titânio [144]. Observações experimentais feitas por *Farges* e colaboradores [95] sugerem que a região XANES é altamente sensível à desordem no ambiente local do Ti a curta e média distâncias. Em particular, a parte da pré-borda do espectro depende fortemente do deslocamento da posição central do átomo de Ti com relação ao octaedro de oxigênio [TiO<sub>6</sub>] [145-147]. Em função disso, as amostras de CT obtidas por ambos os métodos foram caracterizadas pela técnica de XANES. Esta técnica tem sido empregada com sucesso no estudo da ordem local em materiais com estrutura “*perovskita*”, em particular dos titanatos [148-150].

Os espectros de XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C estão ilustrados na Figura V.I.12 (a) e (b). Os espectros de XANES das amostras obtidas pelo HAM em 140°C, em 4 e 16 min foram plotados juntamente com os espectros das amostras obtidas pelo MPP, tratadas termicamente a 450 e 650°C a fim de fazer um comparativo entre os métodos e estão ilustrados na Figura V.I.13 (a) e (b).

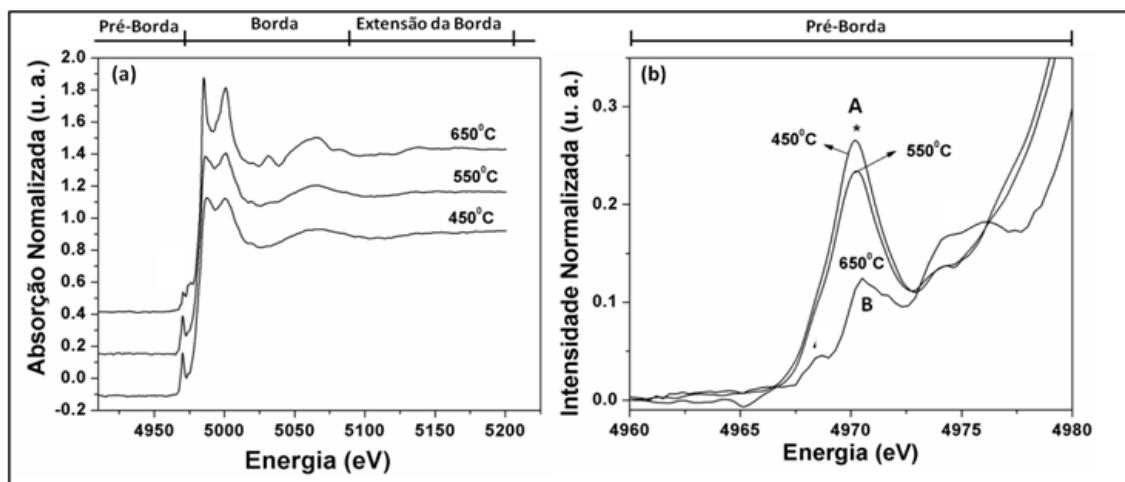


Figura V.I.12 - (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti.

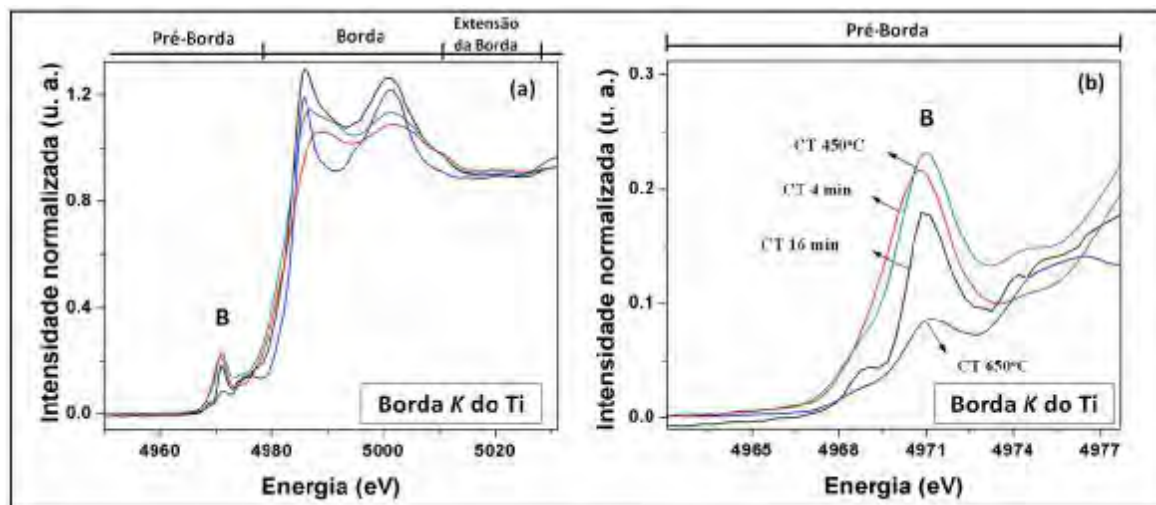


Figura V.I.13 - (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP em 450 e 650°C e pelo HAM em 140°C por 4 e 16 min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti.

Com base nos trabalhos a existência do pico B está relacionada à simetria do Ti dentro do octaedro  $[\text{TiO}_6]$  e é mais intenso quando o átomo de Ti está deslocado do centro de simetria. A intensidade desse pico depende das distâncias Ti-Ti e, portanto, são afetadas pela estrutura a curta distância [150]. *Farges* e colaboradores [95] observaram que a intensidade e a energia do pico B nos titanatos podem ser classificadas em três grupos distintos, que são dependentes do número de coordenação dos átomos de Ti (4, 5 ou 6) com os átomos de O.

A desordem estrutural está ligada à presença de clusters  $[\text{TiO}_5]$ - $[\text{TiO}_6]$ , enquanto que a ordem estrutural está ligada à presença de clusters  $[\text{TiO}_6]$ - $[\text{TiO}_6]$  [89]. Acredita-se que a emissão FL nos titanatos esteja ligada à transferência de carga entre os clusters  $[\text{TiO}_5]$  e  $[\text{TiO}_6]$ .

Os espectros de Ti-XANES para as amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 550°C e pelo HAM em 140°C, por 4 min revelam que a estrutura local ao redor dos átomos de Ti é característico de titânios pentacoordenados,  $[\text{TiO}_5]$ , correspondendo a uma geometria piramidal de base quadrada, com quatro oxigênios no plano e um no ápice. A largura do pico B da pré-borda destas amostras quando comparado a amostra de CT 650°C (altamente ordenada), evidencia a existência de desordem estrutural na vizinhança do titânio à curta e média distâncias.

O aumento da temperatura de tratamento térmico para as amostras obtidas pelo MPP e do tempo de síntese para as amostras obtidas pelo HAM, é capaz de aumentar o grau de ordenamento estrutural como observado por DRX, espectroscopia Raman, UV-vis e FL. Conseqüentemente, este comportamento é acompanhado de uma progressiva redução da presença de clusters  $[\text{TiO}_5]$  como observado no espectro de Ti-XANES para as amostras

obtidas pelo MPP tratada termicamente a 650°C e pelo HAM em 16 min. Quando comparado o espectro destas amostras foi possível constatar que a amostra obtida pelo HAM apresenta maior desordem estrutural e conseqüentemente ainda apresenta clusters [TiO<sub>5</sub>] o que explica o comportamento FL dessa amostra.

O aumento da temperatura de tratamento térmico e do tempo de síntese cria clusters complexos [TiO<sub>6</sub>]-[TiO<sub>6</sub>] na rede do CT levando à redução de defeitos. Esse fenômeno explica a diminuição da intensidade FL observada nas amostras tratadas termicamente nas mais altas temperaturas pelo MPP e nas obtidas nos maiores tempos de síntese pelo HAM.

*Lazaro e colaboradores* [21] propuseram por intermédio de resultados obtidos por espectroscopia XANES, da pré-borda K do cálcio, que a emissão de FL no CT obtido pelo MPP é afetada não somente pela ordem e desordem estrutural do formador de rede – presença e interação de clusters [TiO<sub>5</sub>]-[TiO<sub>6</sub>] – mas também pelo modificador de rede – presença e interação de clusters [CaO<sub>11</sub>]-[CaO<sub>12</sub>]. Os espectros de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C estão ilustrados na Figura V.I.14 (a) e (b). Os espectros de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo HAM em tempos de 4 e 16 min estão ilustrados na Figura V.I.15 (a) e (b).

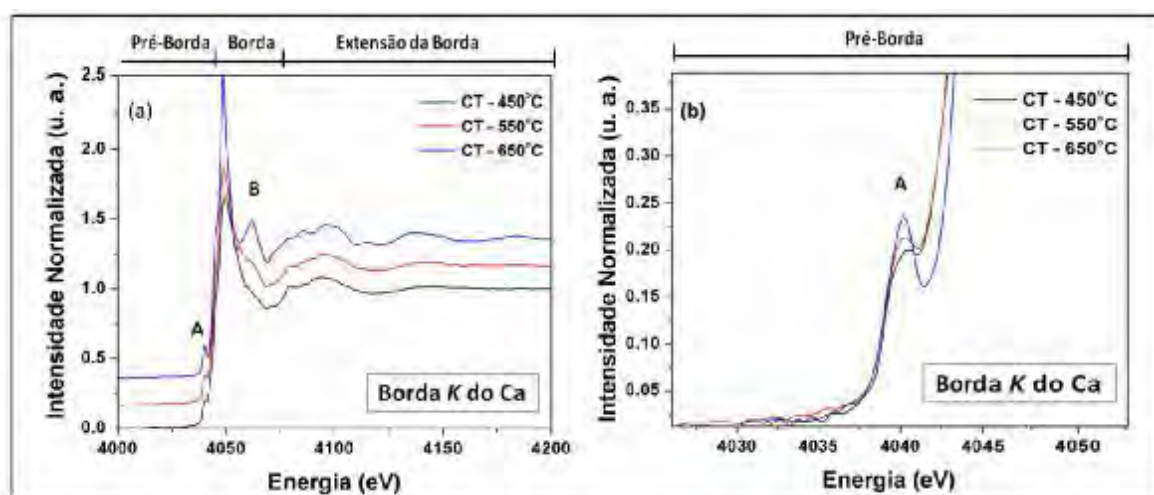


Figura V.I.14 - (a) Espectros de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450, 550 e 650°C (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca.

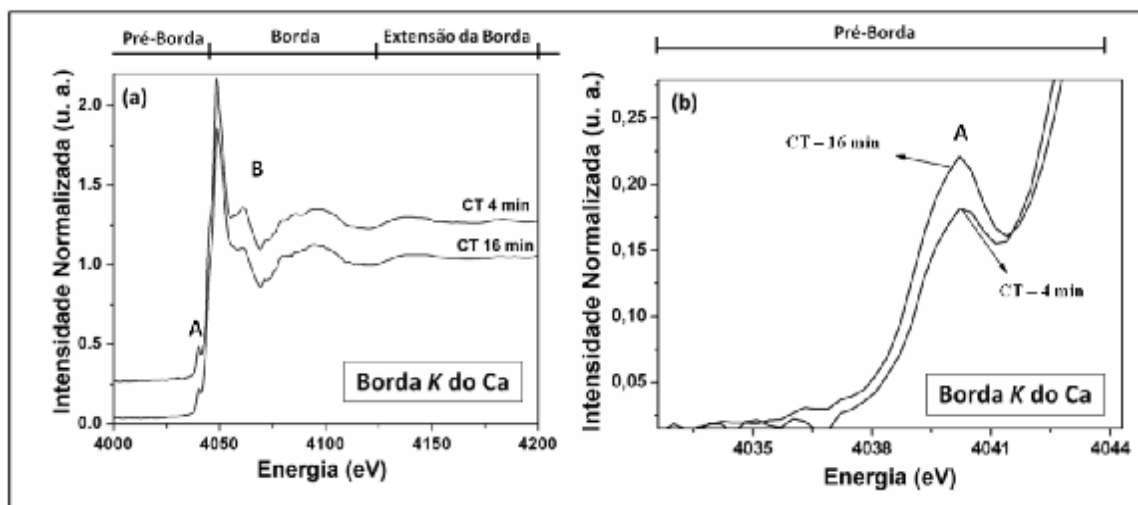


Figura V.I.15 - (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por 4 e 8 e 16 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca.

Os espectros de Ca-XANES para as amostras de CT obtido pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 550°C e para a amostra obtida pelo HAM em 140°C por 4 min revela que a estrutura local ao redor dos átomos de Ca é característico da presença de clusters complexos  $[\text{CaO}_{11}]$  [21]. A diminuição da intensidade do pico A está relacionada a uma distorção no arranjo dos átomos de oxigênio ao redor do átomo de cálcio no cluster  $[\text{CaO}_{12}]$ . Com base em espectros de Ca-XANES publicados para o CT ortorrômbico, a desordem local nas amostras é atribuída a uma mudança de coordenação do Ca de  $[\text{CaO}_{12}]$  para  $[\text{CaO}_{11}]$  [21]. Este resultado pode estar relacionado com o comportamento da emissão FL do CT. A ordem-desordem no sítio do cálcio é afetada, indicando que o modificador de rede também pode afetar a intensidade da emissão FL devido a transferência de carga entre os clusters complexos  $[\text{CaO}_{11}]$  para  $[\text{CaO}_{12}]$ . O pico B observado nos espectros é atribuído por *Lazaro* e colaboradores com a presença de ordem estrutural no composto [21]

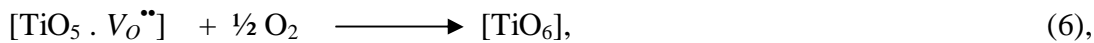
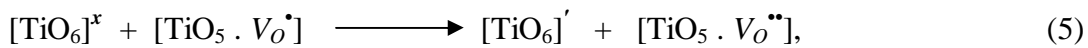
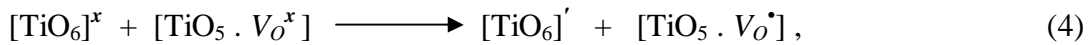
Os resultados de XANES identificaram a presença de vários clusters complexos no CT desordenado obtido por ambos os métodos, sendo eles do tipo:  $[\text{TiO}_6]$ ,  $[\text{TiO}_5]$ ,  $[\text{CaO}_{11}]$  e  $[\text{CaO}_{12}]$ . A existência de tais conjuntos clusters complexos confirma a ocorrência de defeitos estruturais no material e complementam os dados obtidos pelas técnicas de DRX, Raman, UV-vis e FL.

Quando existe espécies  $[\text{TiO}_5]$  e  $[\text{TiO}_6]$ , existem também vacâncias de oxigênio e estas vacâncias podem ocorrer em três estados de cargas nos titanatos, formando clusters complexos com as espécies  $[\text{TiO}_5]$ , ou seja, o estado  $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}^x]$ , o qual tem dois elétrons emparelhados e é neutro em relação ao retículo; o estado mono-ionizado  $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}^{\bullet}]$  que

possui um elétron desemparelhado; e o estado  $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$ , o qual não aprisionou elétrons e é duplamente ionizado (com duas cargas positivas) com relação ao retículo. O mesmo ocorre para o cálcio presente na rede e os clusters complexos formados são do tipo  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^x]$ ,  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^\bullet]$  e  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$  [21].

Estes clusters complexos geram estados localizados rasos e profundos no *band gap* do material e uma distribuição de cargas não homogênea na célula permitindo que ocorra o processo de recombinação radiativa. O aumento da temperatura de tratamento térmico para as amostras obtidas pelo MPP e do tempo de síntese para as amostras obtidas pelo HAM, reduz a desordem na estrutura da rede do CT favorecendo a criação de elétrons capturados por vacâncias de oxigênio, de acordo com as equações (4-9) usando a notação Kröger-Vink [151]:

Para o formador de rede:



em que,  $[\text{TiO}_6]'$  é doador,  $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_O^\bullet]$  doador-receptor e  $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$  é receptor.

Para o modificador de rede:



em que,  $[\text{CaO}_{12}]'$  é doador,  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^\bullet]$  doador-receptor e  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^{\bullet\bullet}]$  é receptor.

Baseado nesta proposição, entende-se que a presença dos clusters complexos  $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_O^\bullet]$  e  $[\text{CaO}_{11} \cdot \text{V}_O^\bullet]$  provoca uma maior distorção reticular localizada na estrutura do CT, a qual pode criar novos níveis de energia dentro do *band gap*. Assim, uma maior quantidade destas espécies na rede do CT leva à criação de estados profundos no *gap*, os quais são responsáveis pela banda larga de emissão FL nas regiões do laranja-vermelho do espectro de FL.

Nas amostras obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 400 e 450°C, a baixa emissão FL observada está relacionada à elevada concentração dos clusters complexos  $[\text{TiO}_5 \cdot$



$V_O^\bullet$  e  $[CaO_{11} \cdot V_O^\bullet]$  com relação às espécies  $[TiO_6]$  e  $[CaO_{12}]$ , justificando a contribuição da componente vermelho no espectro da Figura V.I.8. Com o aumento da temperatura de tratamento para 500°C, um maior equilíbrio entre estas espécies (ordem-desordem estrutural) e a presença simultânea de pares  $e'/h^\bullet$  determinam a máxima emissão observada para essa amostra.

Quando o retículo atinge um elevado grau de organização, apenas espécies  $[TiO_6]$  e  $[CaO_{12}]$  compõem o sistema, mas pequenas distorções presentes nestas estruturas levam à permanência dos estados localizados próximos às bandas de condução e de valência, os quais favorecem as emissões mais energéticas. Com o aumento da ordem estrutural das amostras obtidas por ambos os métodos e a consequente redução dos clusters complexos  $[TiO_5 \cdot V_O^\bullet]$  e  $[CaO_{11} \cdot V_O^\bullet]$  no retículo, ocorre também a redução de estados eletrônicos localizados mais profundamente no *gap* e a intensidade FL decresce. Este efeito pode ser observado nos espectros de FL pelo deslocamento da banda de emissão e o consequente aumento da participação da componente verde e azul nos espectros de emissão das amostras obtidas pelo MPP em maiores temperaturas de tratamento térmico e pelo HAM em maiores tempos de síntese (Figuras V.I.9 e V.I.10).

### ***V.I.6 – Caracterização morfológica***

A microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com feixe de emissão de campo (MEV-FEG) foi realizada com o intuito de caracterizar a morfologia, bem como acompanhar a evolução microestrutural das amostras de CT obtidas por ambos os métodos.

Observa-se na Figura V.I.16 as imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo HAM. Observamos para todas as amostras que houve a formação de micro-cubos com arestas da ordem de 1.8 a 2.2  $\mu\text{m}$  via auto-organização de nanoplaquetas conforme demonstrado por Moreira e colaboradores [73]. Por intermédio dessas imagens concluí-se que o mecanismo de crescimento dos cristais ocorre segundo mecanismo conhecido como “*self-assembly*” (auto-organização). Moreira e colaboradores [73,152] propuseram esse mecanismo para o CT obtido por este método em 140°C por 10, 20, 40, 80 e 160 min. Esse mecanismo corresponde à interação pré-definida entre indivíduos menores de uma mesma origem que resultam em uma forma específica final. Este mecanismo está representado na Figura V.I.17. A interação entre elementos constituintes do sistema auto-organizado são controlados por ligações de hidrogênio, forças de *Van der Waals* e eletrostáticas ou interações hidrofóbicas [153].

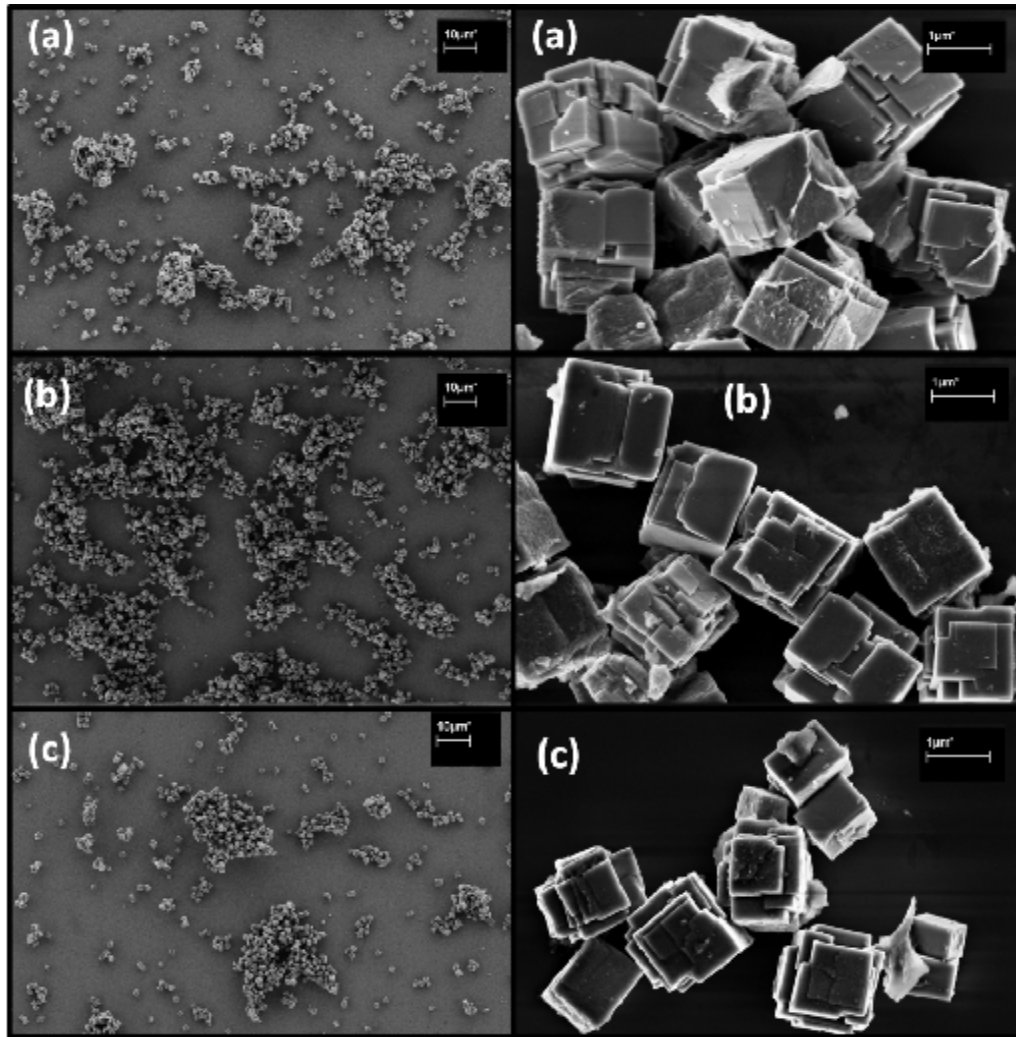


Figura V.I.16 - Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo HAM em 140°C por (a) 4 , (b) 8 e (c) 16 min.

Da Figura V.I.17 (d), pode-se assumir que o “*self-assembly*” (auto-organização) de nanoplacas que originam os micro-cubos das Figuras V.I.16 (a, b e c), são cineticamente estáveis sob as condições de variação do tempo de síntese, pois observa-se a formação de micro-cubos em todos os tempos estudados. Concluí-se que o aumento do tempo de síntese não alterou a morfologia do CT em relação à forma e o tamanho dos cristais.

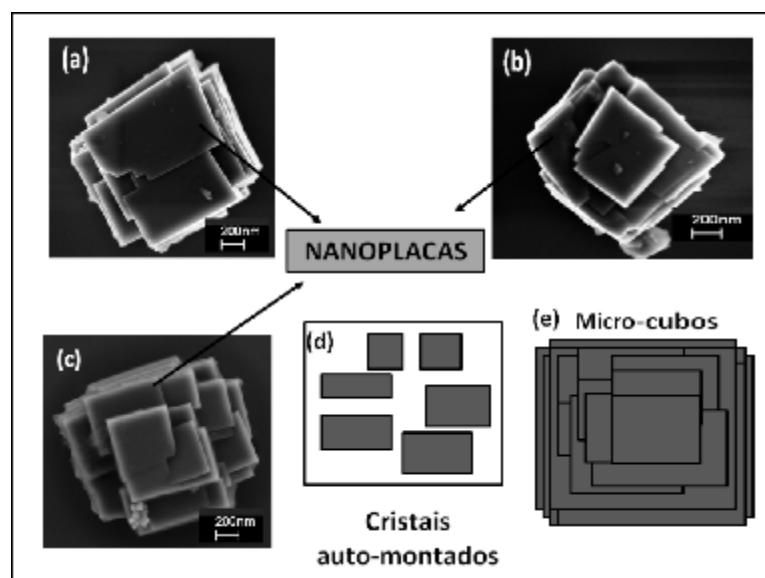


Figura V.I.17 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento de cristais do tipo “*self-assembly*” (auto-organização) em que, (a) amostra de CT obtida em 4 min, (b) amostra de CT obtida em 8 min (c) amostra de CT obtida em 16 min (d) e (e) representação esquemática da formação dos micro cubos.

Na Figura V.I.18 pode-se observar as imagens de FEG-SEM das amostras de CT obtidas pelo MPP em diferentes temperaturas. Uma análise das micrografias revela que as partículas possuem formas bastante irregulares e que apresentam um elevado grau de aglomeração para todas as temperaturas de tratamento térmico utilizadas. Este comportamento é característico de materiais obtidos por este método. As amostras obtidas nas mais baixas temperaturas (400, 450 e 500°C) apresentam aglomerados informes e com tamanhos em torno de 10  $\mu\text{m}$ . Este problema pode ser controlado possivelmente por intermédio da realização de um processo de moagem após as etapas de tratamento térmico, em que é possível obter um sistema menos aglomerado e com menor tamanho de partícula. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é possível observar uma melhor definição das partículas que apresentam formas esféricas de tamanho em torno de 30 a 40 nm, porém essas partículas ainda estão com alto grau de aglomeração.

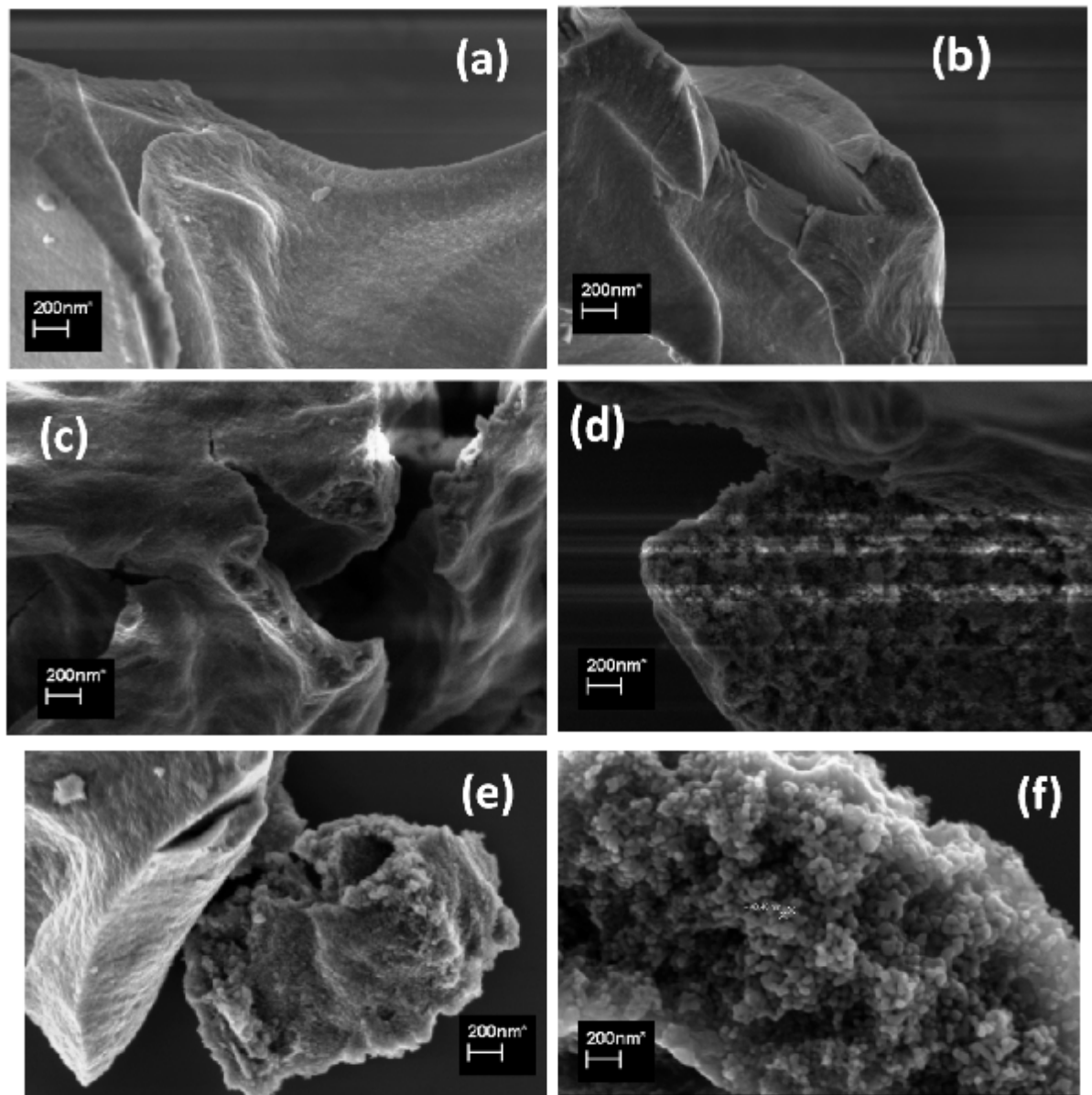


Figura V.I.18- Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo MPP em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min.

Para melhor avaliar o mecanismo de crescimento dessas partículas elevou-se a temperatura de tratamento térmico para até 800°C. As imagens de microscopia que estão ilustradas na Figura V.I.19 e são referentes às amostras de CT obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 600 e 800°C. Por intermédio dessas imagens observa-se que em 600 °C o tamanho das partículas estão em torno de 44 nm, em 800°C o tamanho das partículas aumentam para 60 nm. Todas as amostras seguem uma mesma tendência no que se refere à morfologia dos grãos e à cristalinidade com formato dos grãos esféricos para todas as amostras. É possível verificar que o mecanismo de crescimento das partículas ocorre via coalescência, pois verifica-se a formação de “pescoços” e com o aumento da temperatura de

tratamento térmico as partículas se densificam promovendo um aumento da coalescência das mesmas e, por consequência, um aumento no tamanho do grão.

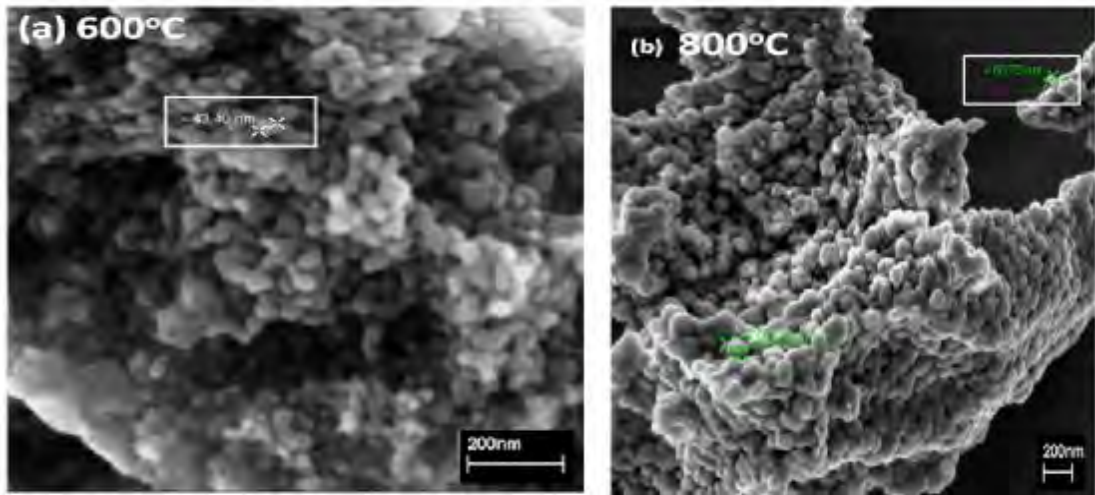


Figura V.I.19 - Imagens de MEV-FEG das amostras de CT obtidas pelo MPP em (a) 600 e (b) 800°C por 120 min.

Por intermédio da técnica de microscopia eletrônica podemos verificar que o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais do CT é completamente diferente conforme o método de síntese empregado.

### *V.I.7 - Considerações gerais*

As amostras de CT foram obtidas com sucesso pelo HAM e pelo MPP. A caracterização das amostras pelas técnicas de DRX, espectroscopia Raman, UV-vis, FL, XANES e MEV-FEG, forneceram informações importantes em relação ao arranjo cristalino, morfologia e propriedades ópticas do material.

As amostras de CT obtidas pelo HAM mostraram uma rápida organização estrutural fazendo uso de baixas temperaturas associadas a tempos curtos em comparação com as amostras obtidas pelo MPP. Na nova busca em se alcançar a sustentabilidade, a natureza do mundo da síntese química exige cada vez mais a busca por vias chamadas “verdes” para a obtenção de materiais. Um dos impulsos para se alcançar este objetivo é exploração de alternativas eficientes que usem condições ecologicamente corretas visando minimizar a formação de subprodutos. Além desse fator a redução de custos com energia é fundamental. Neste contexto, o HAM abre um novo caminho rumo a uma abordagem mais sustentável e ecológica para sínteses químicas. Os resultados de DRX, espectroscopia Raman, indicaram que as amostras obtidas por este método apresentam uma rápida organização estrutural a longo e curto alcance e as fases desejadas foram obtidas diretamente do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. As condições amenas de síntese são atribuídas à rápida e efetiva interação entre a radiação eletromagnética e o momento de dipolo permanente das moléculas de água e dos íons presentes em solução. Desta forma, os dipolos permanentes da água e os íons induzidos na solução puderam auxiliar no rápido aquecimento do sistema devido a sua interação direta com as micro-ondas. Este tipo de interação está ligado à capacidade de absorção da radiação eletromagnética e sua eficácia na conversão desta radiação em energia térmica. Foi possível constatar que o aumento do tempo de síntese favorece a organização estrutural do CT.

No processo de aquecimento em forno convencional das amostras obtidas pelo MPP a energia é transferida ao material por convecção, condução e radiação e um gradiente térmico de temperatura é formado. As caracterizações realizadas por DRX, espectroscopia Raman, UV-vis, FL, XANES e MEV-FEG mostraram que as amostras de CT tratadas termicamente a 400, 450, 500 e 550°C apresentaram desordem estrutural a longo, médio e curto alcance. Já as amostras tratadas termicamente a 600 e 650°C apresentam ordem a longo, médio e curto alcance. O aumento da temperatura de tratamento térmico contribui significativamente para a organização estrutural da rede cristalina do CT.

Os resultados de XANES identificaram a presença de vários clusters complexos nas amostras CT desordenadas obtidas por ambos os métodos, sendo eles do tipo:  $[\text{TiO}_6]$ ,  $[\text{TiO}_5]$ ,

[CaO<sub>11</sub>] e [CaO<sub>12</sub>]. A existência de tais conjuntos complexos confirmou a presença de defeitos estruturais das amostras obtidas por ambos os métodos que são responsáveis pelo comportamento de emissão FL.

O MPP permite a obtenção de amostras com alto grau de desordem estrutural de longo, médio e curto alcance nas mais baixas temperaturas e consequentemente alta intensidade FL a temperatura ambiente. Quando o material apresenta estrutura cristalina altamente ordenada a FL é suprimida, mostrando que um alto grau de ordem estrutural não é favorável a emissão. Por outro lado, o HAM permite a obtenção de amostras ordenadas a longo e curto alcance e que apresentam emissões FL devido aos defeitos de curto e médio alcance. Portanto a técnica de FL têm se mostrado uma ferramenta de avaliação de ordem-desordem de médio alcance. Esses resultados mostram que a ordem-desordem e a propriedade FL do material são fortemente afetadas pelo método de síntese empregado.

## **V.II - CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DAS AMOSTRAS DE CT:EU<sup>3+</sup> NA FORMA DE PÓS .**

Neste trabalho, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  com concentrações de 0.75, 1.5 e 3.0% mols de íons foi adicionado à matriz CT, via HAM e MPP com o objetivo de promover o surgimento de defeitos na matriz do material visando estudar a ordem-desordem estrutural do mesmo.

A FL do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é caracterizada por um espectro de bandas estreitas e pode ser empregada como marcador da ordem-desordem e na cristalização de materiais. Os defeitos que influenciam a propriedade FL foram investigados pelas bandas obtidas, a temperatura ambiente, e uma correlação com o método de síntese empregado foi realizada. Também foi avaliado o efeito da ordem-desordem após a introdução deste íon na matriz CT fazendo uma comparação entre as amostras de CT puras e de CT dopadas com diferentes concentrações de európio obtidas sob as mesmas condições de tempo e temperatura.

### ***V.II.1 – Caracterização das fases por DRX***

Para avaliar o comportamento deste sistema a longa distância foram coletados difratogramas de Raios-X das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$ . A Figura V.II.1 ilustra os difratogramas de Raios-X das amostras de CT puro e de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM em  $140^{\circ}\text{C}$  por 8 min. Por intermédio dos testes de padrão de Raios-X, foi possível identificar nas amostras de CT-puro e de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) somente a fase de CT ortorrômbica indexada pelo cartão de JCPDS (no. 42-0423) com grupo espacial *Pbnm*. Nas amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%) e  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) foi identificada a fase de  $\text{CaCO}_3$  e indexada pelo cartão JCPDS (n° 5-543).



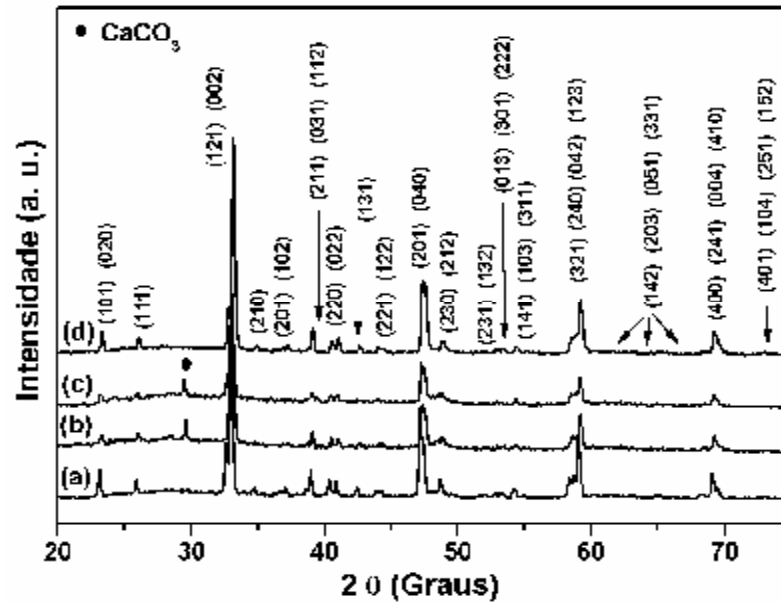


Figura V.II.1 - Difratoformas de Raios-X para as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min, sendo (a) CT-puro, (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%), (d) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%).

A Figura V.II.2 ilustra os difratogramas de Raios-X das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente em diferentes temperaturas por 120 min. A figura V.II.2 (A) é referente as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), a (B) de CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e a (C) é de CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). Os picos de difração foram identificados como pertencentes à fase ortorrômbica do CT de acordo com o cartão de JCPDS (no. 42-0423) com o grupo espacial *Pbnm*. A análise dos difratogramas indica a formação da fase CT (ortorrômbica) em temperaturas menores em relação a obtenção do material CT sem a adição do dopante (Fig. V.I.2). Com a inserção de 0.75% de Eu<sup>3+</sup> na matriz CT observamos a formação da fase em temperatura de 500°C, com 1.5% em 450°C e com 3.0% em 400°C.

Não se observa picos de difração nas amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) tratadas termicamente a 400 e 450°C e na amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) tratada termicamente a 400°C. Esse comportamento é típico de materiais amorfos ou desordenados indicando que estas amostras estão desordenadas a longo alcance.

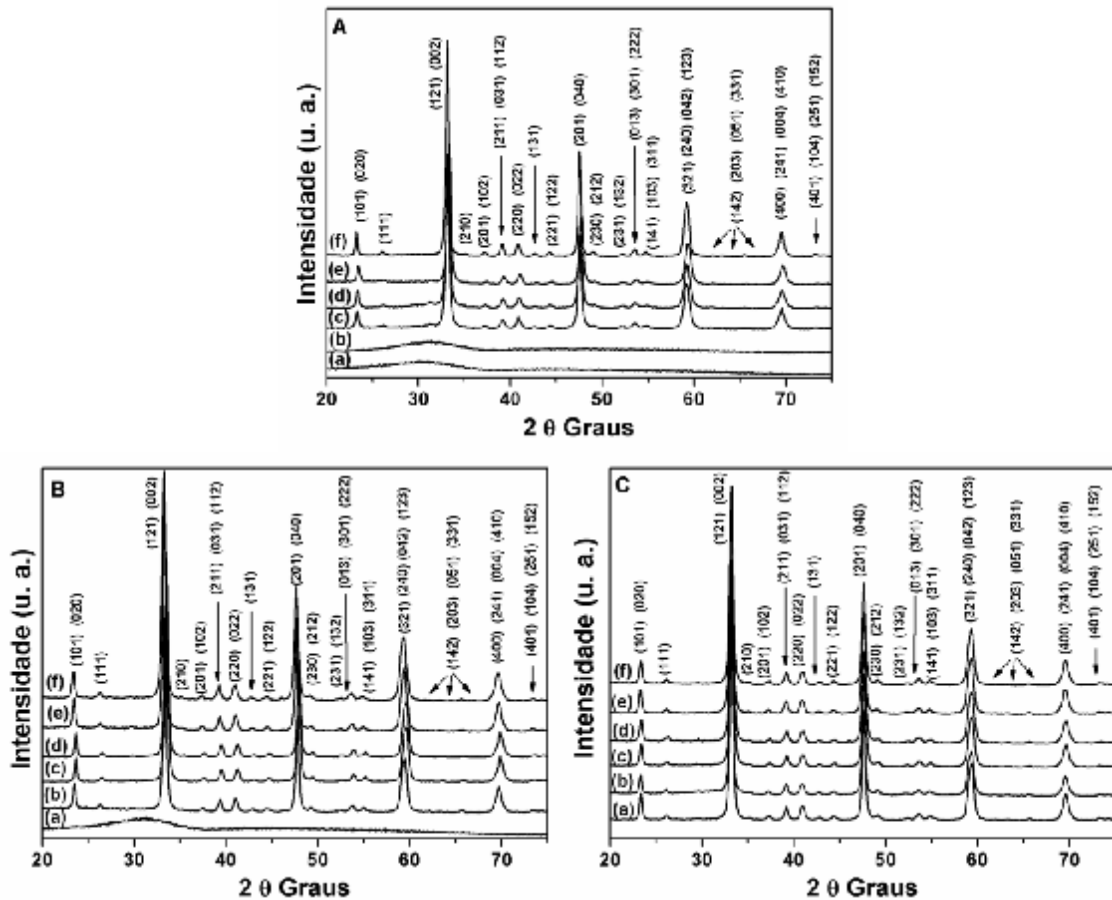


Figura V.II.2 - Difratomogramas de Raios-X das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min, em que (A) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (B) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (C) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%).

Esses resultados indicam o íon Eu<sup>3+</sup> favorece a formação da fase CT via MPP. O aumento da concentração de Eu<sup>3+</sup> favorece a organização a longa distância possivelmente devido às vacâncias que são geradas pela adição do dopante na matriz e que acabam por diminuir as tensões existentes no material causando uma relaxação do retículo cristalino, culminando com uma cristalização mais rápida [69].

Com intuito de melhor caracterizar a fase ortorrômbica do CT:Eu<sup>3+</sup> implementou-se o método de refinamento estrutural de *Rietveld* para os sistemas. O refinamento de estrutura de *Rietveld* permite a determinação estrutural do retículo cristalino do material e fornece informações precisas e confiáveis a respeito dos parâmetros refinados para a estrutura cristalina do composto como mostra a Tabela V.I.1. Os parâmetros refinados foram comparados com os obtidos das amostras de CT puras sintetizadas nas mesmas condições de tempo e temperatura para avaliar possíveis alterações nos parâmetros de rede após a inserção do dopante na matriz.

Tabela V.II.1 – Parâmetros utilizados e refinados pelo método *Rietveld* para o CT e o CT:Eu<sup>3+</sup> obtidos pelos métodos HAM em 140°C por 8 min e MPP em 650°C por 120 min.

(CaTiO <sub>3</sub> ); Grupo espacial <i>Pbnm</i> , ICSD 62149 ortorrômbico, a = 5,379, b = 5,442, c = 7,640 Å, a = b = g = 90° - V = 223,68 Å <sup>3</sup>							
PARÂMETROS							
Amostra	$\alpha$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\chi^2$	R-Bragg (%)	$R_{wp}$ (%)	Volume da célula
CT-puro 8min-HAM	5,407	5,494	7,666	1,81	5.2	4,5	227,8
CT:Eu <sup>3+</sup> (3.0%) 8min-HAM	5,406	5,494	7,666	5,7	16	12	227,7
CT-puro 650°C-MPP	5,389	5,441	7,646	4,3	8	11,1	224,2
CT:Eu <sup>3+</sup> (3.0%) 650°C-MPP	5,387	5,444	7,649	3,8	7	11	224,3

Por intermédio dos dados obtidos pelo refinamento não foram observadas mudanças significativas nos parâmetros de rede da matriz CT após a inserção do dopante. Espera-se que a inserção do dopante seja capaz de promover distorções estruturais e eletrônicas na rede periódica localmente, porém, como a concentração utilizada é baixa, é pouco perceptível às técnicas de difração convencionais, porém facilmente detectadas por espectroscopias locais como XANES e Raman. Observa-se também a redução do volume de célula unitária quando as amostras são obtidas pelo MPP, indicando que estas apresentam-se mais ordenadas a longo alcance em relação aquelas obtidas pelo HAM. Como pôde ser verificado na tabela V.II.1, valores encontrados caracterizam ajustes aceitáveis dos padrões de difração de raios X, com base nos parâmetros de  $\chi^2$  e  $R_{wp}$  encontrados.

### V.II.2 - Espectroscopia de espalhamento Raman

A ordem-desordem a curto alcance das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas por ambos os métodos foi avaliada por espectroscopia de espalhamento Raman. Foi realizado um comparativo entre as amostras de CT puras e de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo mesmo método nas mesmas condições de tempo e temperatura, a fim de monitorar a ordem-desordem do material a curtas distâncias após a introdução do íon Eu<sup>3+</sup> na matriz do CT.

Os espectros Raman das amostras de CT puro, CT:Eu<sup>3+</sup> (0,75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1,5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3,0%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min estão ilustrados na Figura V.II.3. As posições dos modos vibracionais estão listadas na Tabela V.II.2.

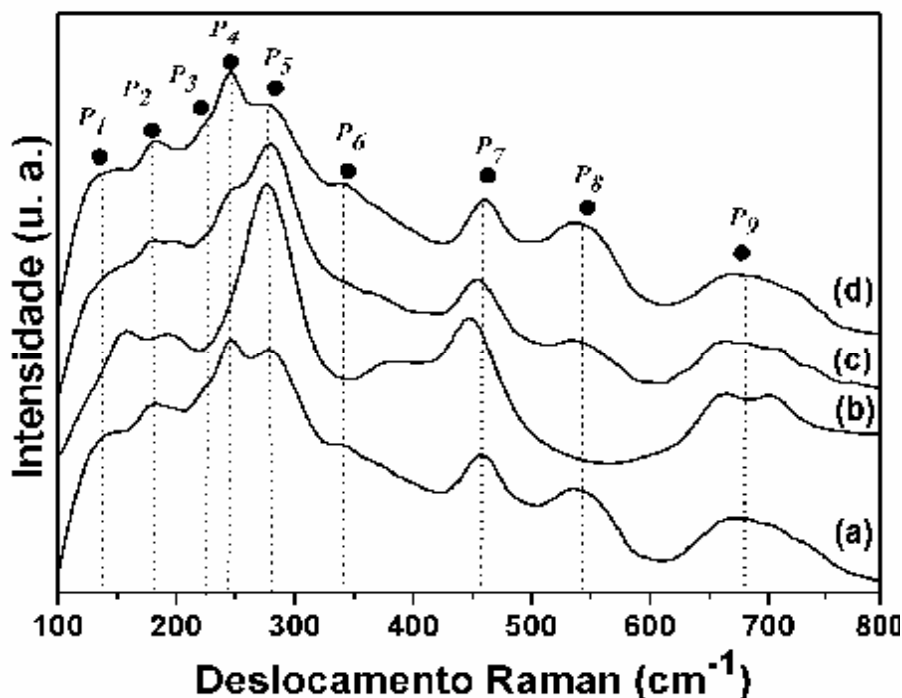


Figura V.II.3 - Espectros Raman das amostras (a) CT puro, (b) CT:Eu (0.75%), (c) CT:Eu (1.5%) e (d) CT:Eu (3.0%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8min.

Nesta figura, se observa os nove modos Raman ativos para a estrutura ortorrômbica do CT em todas as amostras. Para as amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) são constatadas mudanças nos modos vibracionais denominados de  $P_4$  (244 cm<sup>-1</sup>) e  $P_5$  (279 cm<sup>-1</sup>) e também nos modos  $P_7$  (470 cm<sup>-1</sup>) e  $P_8$  (494 cm<sup>-1</sup>) em comparação com a amostra de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%). Esses modos vibracionais são referentes aos ângulos de ligação O-Ti-O ( $P_4$  e  $P_5$ ) e modo torcional (TO) das ligações Ti-O<sub>3</sub> ( $P_7$  e  $P_8$ ). Essas mudanças podem ser atribuídas às distorções estruturais dos clusters [TiO<sub>6</sub>] da matriz de CT provocadas pela inserção do íon Eu<sup>3+</sup>. Este é um indicativo de que os íons európio podem estar ocupando os sítios A (Ca<sup>2+</sup>) e B (Ti<sup>4+</sup>) da matriz CT.

Em particular, as “*perovskitas*” podem acomodar os íons terras-raras em ambos os sítios, por isso a dopagem com íons terras raras não é apenas utilizada como uma sonda para investigar os centros locais de energia [154-157], mas também para provocar mudanças no comportamento ótico destes materiais [158]. A literatura retrata que o raio iônico é dominante para justificar a localização de íons de terras raras em “*perovskitas*” e conclui que a substituição ocorre na posição do sítio A [159,160]. No entanto, resultados de refinamento de

Rietveld de BaTiO<sub>3</sub> (BT) contendo Sm<sup>3+</sup> indicaram que este é solúvel em ambos os sítios A (Ba<sup>2+</sup>) e B (Ti<sup>4+</sup>) quando introduzido na matriz de BT [160]. De forma similar, *Araujo* e pesquisadores [161] relataram que os íons Er<sup>3+</sup> podem ocupar tanto os sítios A (Sr<sup>2+</sup>) e B (Ti<sup>4+</sup>) na matriz de SrTiO<sub>3</sub>. Por intermédio de análises de Rietveld de pós nanocristalinos de SrTiO<sub>3</sub> contendo Sm<sup>3+</sup>, *Longo* e colaboradores [162] concluíram que o Sm<sup>3+</sup> foi inserido na posição do sítio-B (Ti<sup>4+</sup>). *Zhang* e colaboradores [163] relataram que o Ca<sup>2+</sup> e o Ti<sup>4+</sup> na matriz de CaTiO<sub>3</sub> pode ser substituído por íons de Ln<sup>3+</sup>.

Com o aumento da concentração do íon na rede observa-se uma maior organização estrutural a curta distância, pois o espectro da amostras CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) é semelhante ao da amostra de CT puro. Esse fato ocorre porque quanto maior a concentração dos íons, estes se acomodam mais homoganeamente na rede diminuindo as tensões e conseqüentemente causando uma relaxação do retículo o que culmina em uma maior organização estrutural.

Por DRX foi constatado que os íons Eu<sup>3+</sup> induzem a uma maior organização estrutural da rede do CT. Em um estudo do composto luminescente LaNbTiO<sub>6</sub> dopado com Eu<sup>3+</sup>, realizado por *Ma* e colaboradores [164], os resultados levaram os autores a supor que quando uma pequena quantidade de íons Eu<sup>3+</sup> (tal como 1 mol%) é inserida na matriz, eles podem ocupar os sítios do La randomicamente se localizando em um ambiente desordenado de modo que diminui a simetria ao redor dele. Já com uma maior quantidade de dopante um maior número de íons Eu<sup>3+</sup> pode se distribuir homoganeamente e possuir condições atômicas semelhantes na rede cristalina, o que é favorável para minimizar a distorção e melhorar a simetria da estrutura. Então, os autores chegaram à conclusão que a simetria local do composto LaNbTiO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup> aumenta quando a concentração do dopante é elevada.

A Figura V.II.4 ilustra os espectros Raman das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%), obtidas pelo MPP e e tratadas termicamente a 400, 450, 500, 550, 600 e 650°C por 120 min. Verificou-se pela espectroscopia de espalhamento Raman que os íons európio também propiciam a organização do sistema a curta distância. Os espectros Raman das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), demonstram modos Raman típicos do CT cristalino com a fase “*perovskita*” (ortorrômbico) em temperaturas acima de 500°C. As amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (3.0%) demonstram modos Raman em temperaturas acima de 400°C. Esses resultados corroboram com os observados por DRX. Com estes resultados é válido inferir que a introdução do íon európio induz uma maior organização do sistema, levando-o a uma ordem maior a longa e curta distância em mais baixas temperaturas quando o CT é sintetizado pelo MPP.

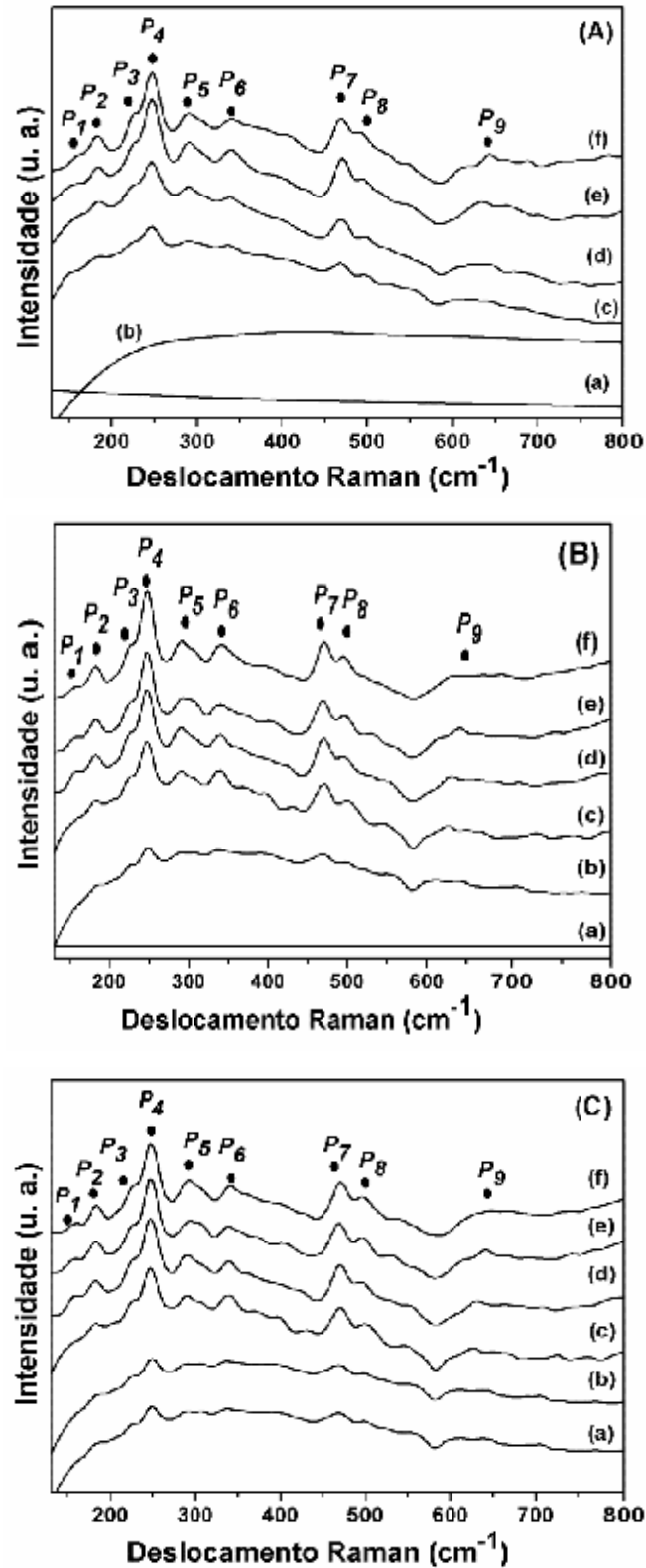


Figura V.II.4 – Espectros Raman das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP em (a) 400, (b) 450, (c) 500, (d) 550, (e) 600 e (f) 650°C por 120 min, em que (A) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (B) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (C) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%).

Na Tabela V.II.2 estão relacionadas as posições dos modos vibracionais das amostras de CT puras e CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas por ambos os métodos nas mesmas condições de tempo e temperatura.

Tabela V.II.2 – Comparação das posições dos modos vibracionais Raman entre as amostras de CT puras e de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas nas mesmas condições por ambos os métodos.

Modos Vibracionais		HAM	HAM	MPP	MPP
		CT-puro	CT:Eu <sup>3+</sup>	CT-puro	CT:Eu <sup>3+</sup>
Ca-TiO <sub>3</sub> <i>Estrutura cristalina</i>	<i>P<sub>1</sub></i>	134	134	144	156
O-Ti-O <i>Modos rotacionais</i>	<i>P<sub>2</sub></i>	181	181	180	183
	<i>P<sub>3</sub></i>	224	221	226	224
	<i>P<sub>4</sub></i>	244	244	246	246
	<i>P<sub>5</sub></i>	287	279	290	291
	<i>P<sub>6</sub></i>	339	344	338	340
Ti-O <sub>3</sub> <i>Modos torcionais</i>	<i>P<sub>7</sub></i>	464	457	470	470
	<i>P<sub>8</sub></i>	537	539	494	497
Ti-O <i>Modo estiramento</i>	<i>P<sub>9</sub></i>	669	671	640	636

O que se nota de diferente nos espectros das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP em relação a amostra de CT puro é um deslocamento do modo raman *P<sub>1</sub>* para maiores números de onda. Como o vibracional denominado de *P<sub>1</sub>* está relacionado às ligações Ca-TiO<sub>3</sub> na estrutura cristalina do CT essa diferença na posição pode ter ocorrido devido a uma perturbação nos clusters de [CaO<sub>12</sub>] após a inserção do Európio. Este é um indicativo de que os íons európio estão ocupando a posição do sítio A(Ca<sup>2+</sup>) na matriz CT quando obtido pelo MPP. Para o modo transversal *P<sub>8</sub>* observado nas amostras obtidas pelo método HAM, há um deslocamento na direção de maior comprimento de onda em comparação com as amostras cristalinas obtidas pelo MPP. Esse fenômeno foi discutido na seção V.I.2.

### V.II.3 - Espectroscopia de Absorção de Raios X (XANES)

Para melhor avaliação da ordem-desordem a curto alcance das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas por ambos os métodos, foi utilizada a técnica de XANES. Foi realizado um comparativo entre as amostras de CT puras e de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas nas mesmas condições de tempo e temperatura para ambos os métodos para avaliar a evolução da ordem-desordem da matriz CT após a introdução do íon Eu<sup>3+</sup>.

A figura V.II.5 ilustra os espectros normalizados de XANES da borda K do Ti das amostras CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min. Esses espectros revelam mudanças nas regiões da pré-borda. Está claro que a presença do íon Eu<sup>3+</sup> causa mudanças na intensidade do pico B da pré-borda. Como discutido anteriormente (seção V.I.5), este pico está relacionado com a coordenação do átomo de Ti com os átomos de O no cluster complexo [TiO<sub>6</sub>] e um aumento na intensidade deste pico indica que o átomo de Ti está mais deslocado em relação ao seu centro de simetria. Portanto, por intermédio dessa análise, pode-se afirmar que a presença do íon Eu<sup>3+</sup> na estrutura do CT causa distorções nos clusters complexos [TiO<sub>6</sub>] quando sintetizado pelo HAM. Este resultado suporta o que foi observado por Raman.

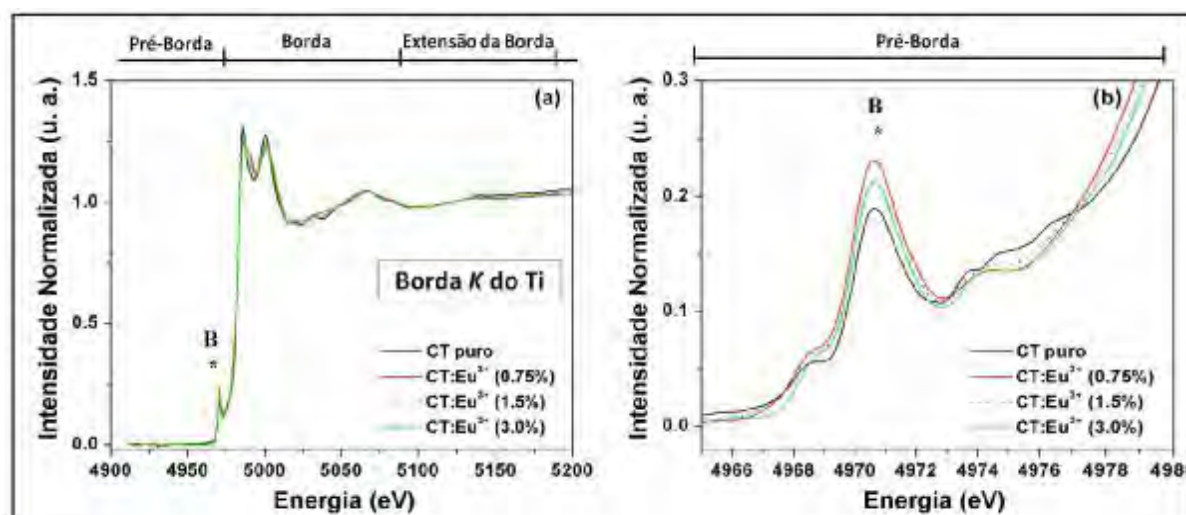


Figura V.II.5- (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti.

Para avaliar a ordem-desordem em curtas distâncias das amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP foram escolhidas duas temperaturas de tratamento térmicos sendo elas, 450 e 650°C. A Figura V.II.6 ilustra os espectros normalizados de XANES da borda K do Ti das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP e e tratadas termicamente a 450°C por 120



min e a Figura V.II.7 ilustra os espectros destas amostras e tratadas termicamente a 650°C por 120 min. Nestes espectros observou-se um comportamento diferente do que foi verificado para as amostras obtidas pelo HAM. Para as amostras e tratadas termicamente em 450°C, está claro que a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  causa uma intensa diminuição na intensidade do pico *B* da pré-borda. Para as amostras tratadas termicamente a 650°C, a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  causa uma pequena diminuição na intensidade do pico *B* já que a amostra de CT puro obtida nesta temperatura está altamente organizada estruturalmente. A presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras sintetizadas pelo MPP induz ao aumento da organização estrutural a longo e curto alcance, conforme observado por DRX e Raman. Este comportamento é acompanhado de uma progressiva redução da presença de clusters complexos  $[\text{TiO}_5]$  na amostra de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP. Portanto por intermédio destas análises, se torna claro que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  favorece a organização estrutural do CT obtido pelo MPP em menores temperaturas de tratamento térmico em relação à amostra pura.

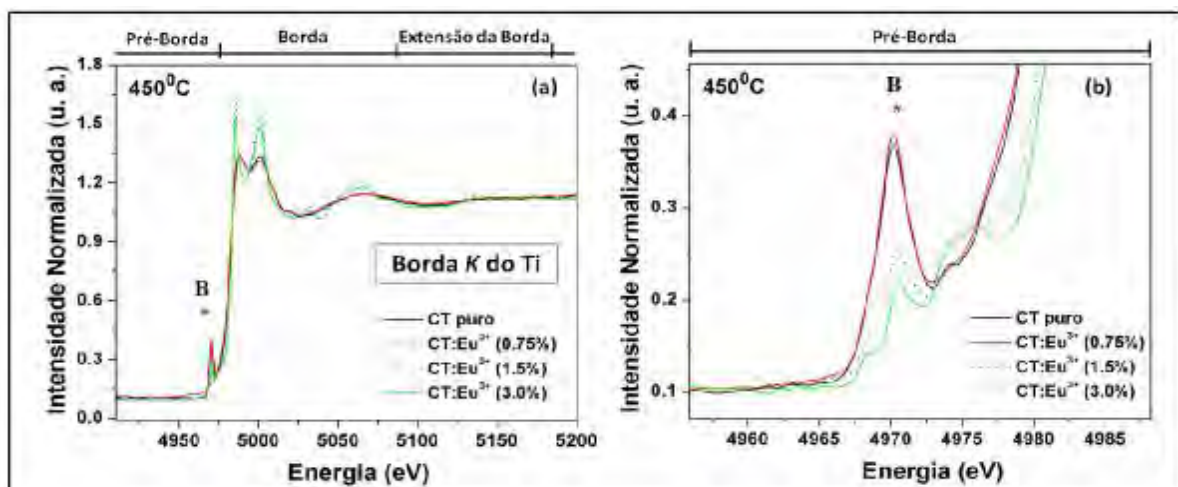


Figura V.II.6 - (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%),  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo MPP e e tratadas termicamente a 450°C por 120min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti.

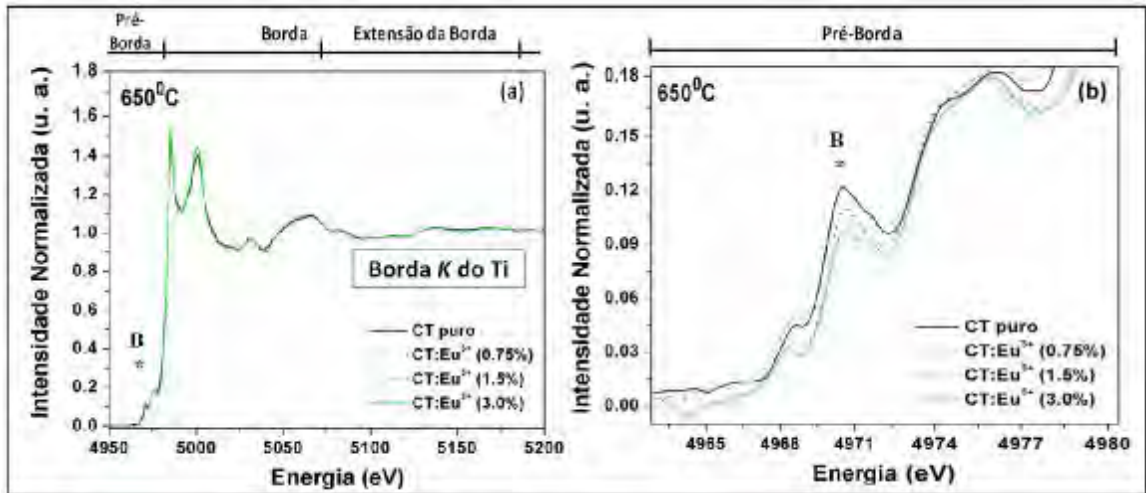


Figura V.II.7 - (a) Espectros de Ti-XANES das amostras de CT puro e de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo MPP e e tratadas termicamente a 650°C por 120min. (b) Espectros de XANES na linha da pré-borda do Ti.

Também foram realizadas análises de XANES da borda *K* do Cálcio para avaliar a evolução da ordem local nos cluster complexos do modificador de rede [CaO<sub>12</sub>] após a introdução do íon Eu<sup>3+</sup> na matriz CT. Essas análises foram realizadas para as amostras de CT puras, CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas nas mesmas condições por ambos os métodos. Os espectros das amostras obtidas pelo HAM em 140°C estão ilustrados na Figura V.II.8. Os espectros das amostras obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450°C estão ilustrados na Figura V.II.9. Observa-se pequenas mudanças na ordem local dos clusters complexos [CaO<sub>12</sub>] após a inserção de Eu<sup>3+</sup> na matriz CT para as amostras obtidas por ambos os métodos.

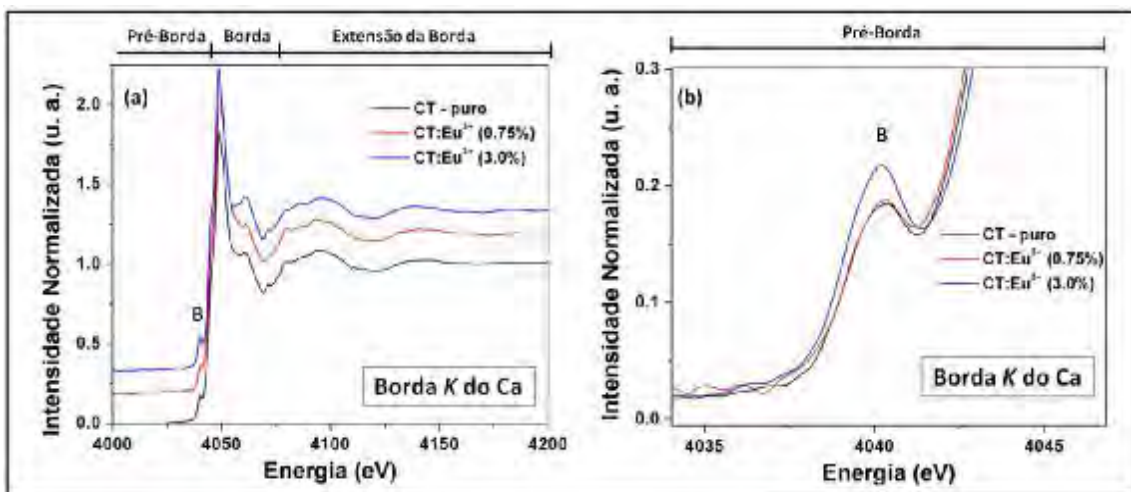


Figura V.II.8 - (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca.

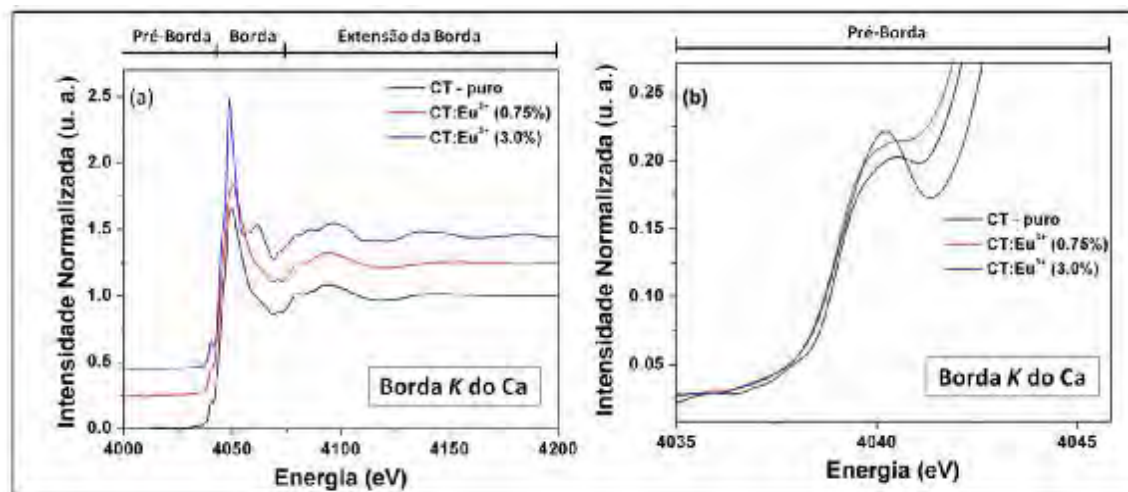


Figura V.II.9- (a) Espectro de Ca-XANES das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450°C por 120 min. (b) Espectro de XANES na linha da pré-borda do Ca.

O aumento da intensidade do pico *B* da pré-borda pode estar relacionado a um aumento da ordem no arranjo dos átomos de oxigênio em torno dos íons cálcio no cluster complexo [CaO<sub>12</sub>]. Observou-se que após a introdução do íon Eu<sup>3+</sup> a intensidade deste pico é aumentada em relação a amostra em ambos os casos.

Em resumo, a análise dos espectros de XANES coletados da borda *K* do Ti e do Ca demonstra que a introdução do íon Eu<sup>3+</sup> na matriz CT induz a alterações significativas na ordem-desordem do material de acordo com o método de síntese empregado.

Por intermédio das análises de espectroscopia Raman e XANES das amostras obtidas pelo HAM há fortes indícios de que os íons Eu<sup>3+</sup> podem estar ocupando ambos os sítios A (Ca) e B (Ti) na matriz CT e nas amostras obtidas pelo MPP pode estar ocupando somente o sítio A (Ca).

*Moreira* e colaboradores [152] propuseram um mecanismo para a obtenção de “*perovskitas*” do tipo ABO<sub>3</sub> mais precisamente do CT pelo HAM. Os autores descreveram que a interação dos hidróxidos amorfos Ca(OH)<sub>2</sub> e Ti(OH)<sub>4</sub> presentes em solução podem formar pontes de hidrogênio. Subsequentemente estes hidróxidos são desidratados pela ação da radiação eletromagnética. Neste contexto, acredita-se que possa estar ocorrendo uma competição entre os hidróxidos de európio Eu(OH)<sub>3</sub> com os de titânio Ti(OH)<sub>4</sub> presentes em solução para formar a rede do CT pelo HAM e o íon európio passa a ocupar o sítio B na matriz CT.

## V.II.4 - Fotoluminescência (FL)

### V.II.4.1 - Espectros de excitação

A Figura V.II.10 (a) ilustra os espectros de excitação das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min. Para avaliar os espectros de excitação das amostras obtidas pelo MPP foram escolhidas duas temperaturas de tratamento térmico, sendo elas, em 450 (Figura V.II.10 (b)) e 650 °C (Figura V.II.10 (c)). Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e o comprimento de onda de emissão foi fixado em 613nm.

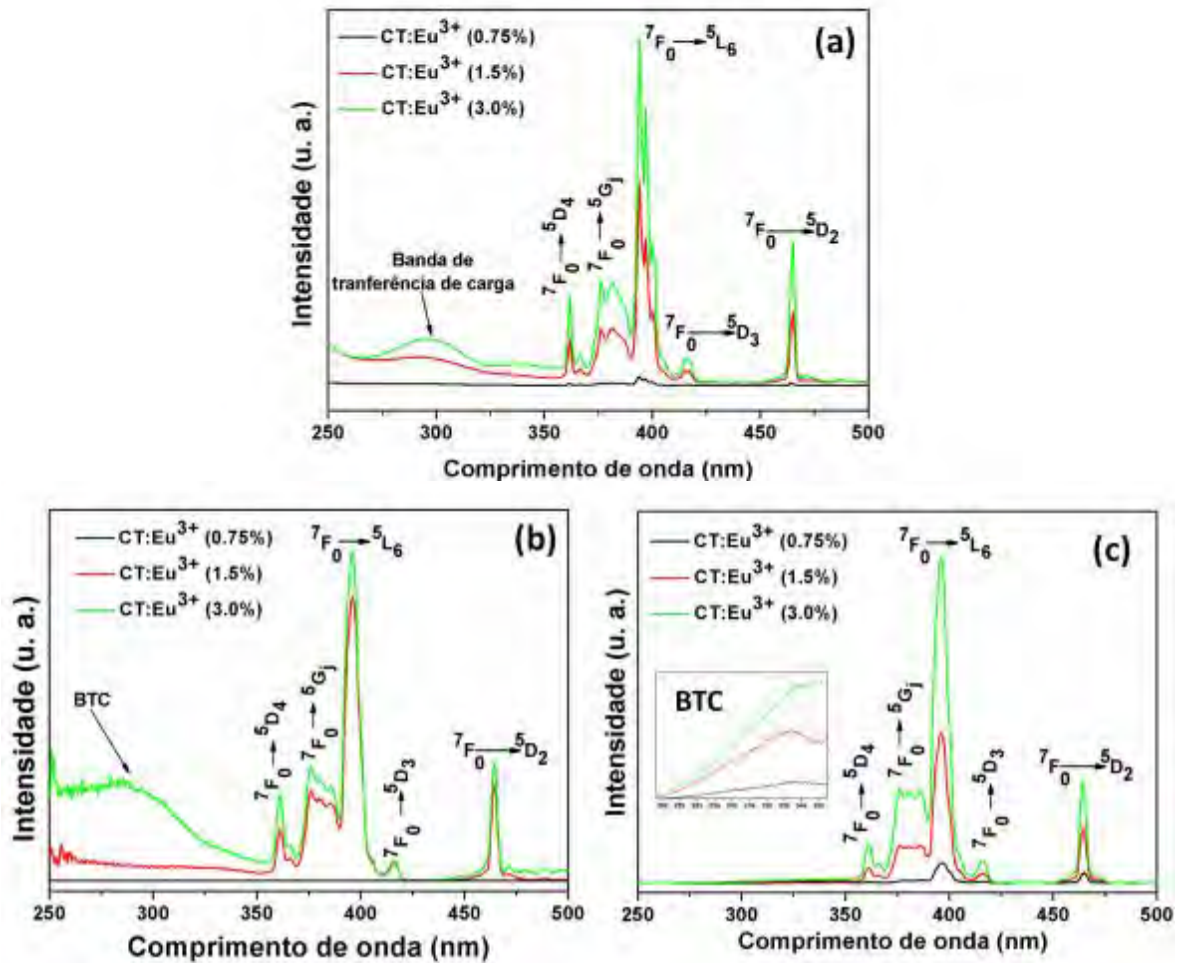


Figura V.II.10 – Espectros de excitação das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) em que (a) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min, (b) obtidas pelo MPP e tratada termicamente a 450°C por 120 min e (c) obtidas pelo MPP e tratada termicamente 650°C por 120 min.

A banda de excitação situada entre 250 e 350nm, observada nas amostras CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas por ambos os métodos, é atribuída à banda de transferência de carga (BTC). As transições da BTC ocorrem entre os orbitais moleculares dos O<sup>2-</sup> para o Eu<sup>3+</sup>. É possível observar que em ambos os casos, com o aumento da concentração de európio a BTC se torna mais intensa. Esse aumento da transferência de carga provavelmente esteja ocorrendo devido ao aumento de íons ativadores na matriz hospedeira. Além desta banda, também é possível observar as bandas finas e características das transições f-f do íon Eu<sup>3+</sup>, na região de 320 a 500nm. Essas bandas ocorrem do nível <sup>7</sup>F<sub>0</sub> para os níveis, <sup>5</sup>D<sub>4</sub>, <sup>7</sup>G<sub>j (0-x)</sub>, <sup>5</sup>L<sub>6</sub>, <sup>5</sup>D<sub>3</sub>, <sup>5</sup>D<sub>2</sub> e estão centradas em 362, 370-391, 394, 418 and 466nm respectivamente em todos os casos. Com o aumento na concentração de európio na rede do CT houve um aumento tanto na intensidade das transições da BTC como também das transições f-f. Nestes espectros é possível observar as mais intensas bandas de excitação em 394nm que é atribuída a transição <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>L<sub>6</sub> e em 466nm que é referentes à transição <sup>7</sup>F<sub>0</sub> → <sup>5</sup>D<sub>2</sub>.

Não se observa as bandas de excitação para a amostra CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450°C por 120 min, pois essa amostra apresenta-se no estado amorfo conforme observado por DRX e Raman.

#### ***V.II.4.2 - Espectros de emissão***

O efeito da concentração de európio na propriedade FL do CT obtido por ambos os métodos foi avaliado. Os espectros de emissão FL das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> foram obtidos em temperatura ambiente e o comprimento de onda de excitação foi fixado em 394nm.

Os espectros de FL das amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM estão ilustrados na Figura V.II.11.

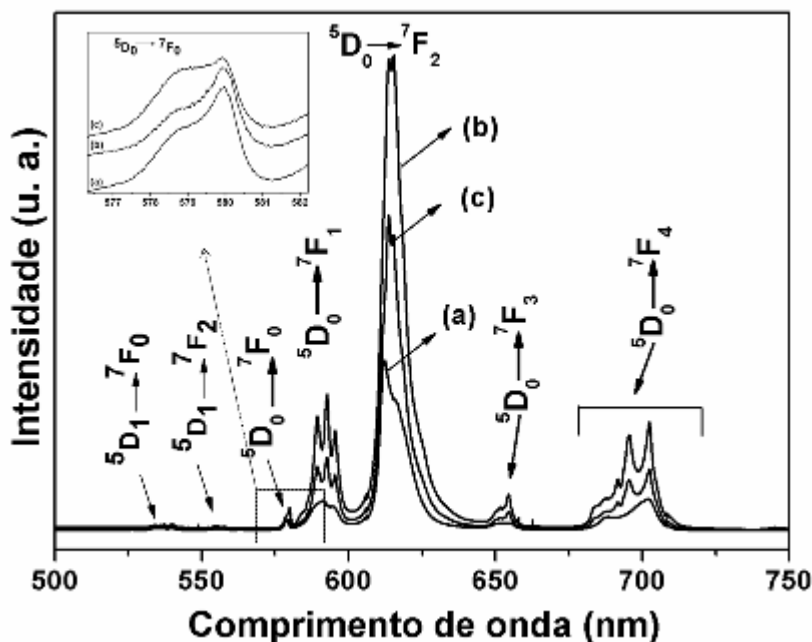


Figura V.II.11 - Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras (a)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo HAM em  $140^\circ\text{C}$  por 8 min.

Para avaliar o efeito da concentração de íon  $\text{Eu}^{3+}$  na propriedade FL das amostras obtidas pelo MPP foram escolhidas duas temperaturas de tratamento térmico, sendo elas, em  $450$  (material desordenado) e  $650^\circ\text{C}$  (material ordenado).

A Figura V.II.12 ilustra os espectros de emissão FL das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%),  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a  $450$  e  $650^\circ\text{C}$  por 120 min. Na temperatura de  $450^\circ\text{C}$  é observada uma banda larga de emissão para a amostra  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%) e as linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não são observadas. É conhecido que a FL é dependente do grau de ordem-desordem do material, assim essa propriedade acompanha a evolução estrutural do material. O aparecimento das linhas das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  se dá quando a matriz se cristaliza. Assim, esta terra rara, indica o momento da cristalização do material em função da sua temperatura. Esse resultado corrobora com o que foi obtido por DRX e espectroscopia Raman em que esta amostra apresentou perfil típico de materiais amorfos, com desordem estrutural de longo e curto alcance, portanto essa banda larga de emissão pode ser atribuída a emissão FL da matriz CT.

São observadas em todas as amostras obtidas pelo MPP e tratadas termicamente  $650^\circ\text{C}$  as linhas de emissão características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Essas amostras apresentam ordem estrutural de longo e curto alcance verificada por DRX e Raman.

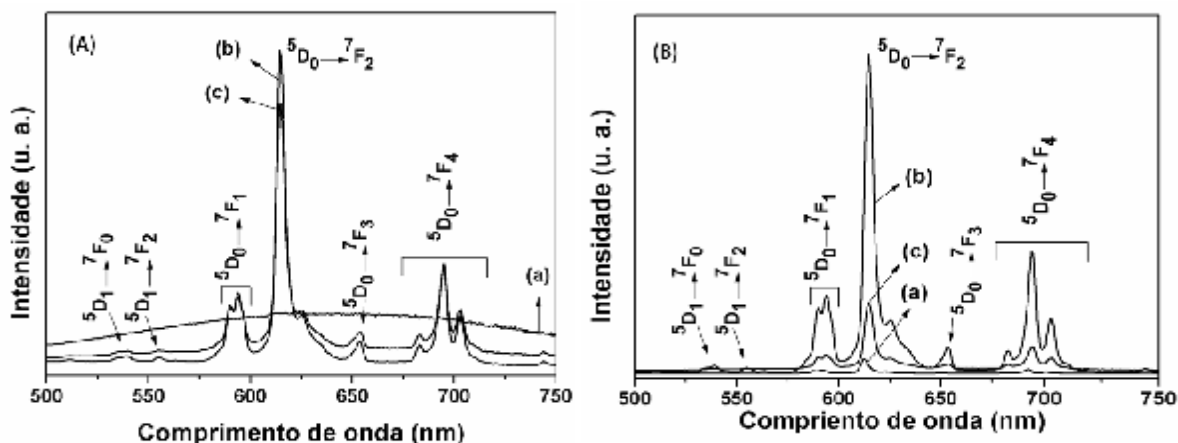


Figura V.II.12 - Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a (A)  $450^\circ\text{C}$  e (B)  $650^\circ\text{C}$  por 120 min. Nas duas figuras: (a)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%).

Os espectros de emissão para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  são em geral de interpretação simples, já que o nível de onde ocorre a emissão ( $^5\text{D}_0$ ) é não degenerado ( $J=0$ ). Geralmente as linhas de emissão mais intensas correspondem às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{(0,1,2,3,4)}$  e ocorrem na faixa de 570 a 720nm.

As linhas de emissão observadas em todas as amostras obtidas por ambos os métodos, exceto para a amostra  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%) obtida pelo MPP, são atribuídas às transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . No estado excitado  $^5\text{L}_6$ , vários processos rápidos de relaxação ocorrem e envolvem modos vibracionais do meio que levam à população do estado excitado  $^5\text{D}_0$ . A partir principalmente deste estado, ocorrem as transições de emissão até os estados mais baixos energeticamente  $^7\text{F}_j$  ( $J=0,1,2,3,4$ ). Transições do nível  $^5\text{D}_1$  para os estados  $^7\text{F}_j$  também ocorrem entre 530 e 560nm. As linhas de emissão das transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  observada nas amostras obtidas por ambos os métodos estão de acordo com a Tabela V.II.3.

Tabela V.II.3 - Transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nas amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM e pelo MPP.

Transições	Comprimento de onda	
	MPP	HAM
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	539	537
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	555	554
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	-	578 e 580
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	590	591
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	613	614
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	653	654
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	694	695

A linha mais intensa em 613nm observada nas amostras obtidas por ambos os métodos, é referente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , sendo esperada pelas regras de seleção de Judd-Ofelt [102,103]. Nestes sistemas, a banda de emissão presente na região do vermelho (613nm) é predominante.

Observa-se nos espectros das amostras obtidas pelo HAM a presença da banda  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ . A presença desta banda, de acordo com a regra de seleção por simetria, indica que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  devem pertencer aos grupos pontuais de baixa simetria [69,165]. Ampliando a região da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (inset da Figura V.II.13) observa-se o desdobramento da transição em 2 bandas centradas em 578 e 580 nm, comprovando a presença de pelo menos 2 sítios diferentes ocupados pelos íons európio na matriz CT. A presença desta banda também indica que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  devem ocupar sítios de simetria do tipo Cs, Cn ou Cnv [166,167]. Esse resultado suporta os observados por espectroscopia Raman e XANES que indicaram que os íons európio podem estar ocupando tanto o sítio do cálcio como também do titânio na rede do CT.

O intervalo de concentração de európio estudado mostrou-se eficiente como sonda espectroscópica indicando a presença de dois sítios cristalográficos não centros simétricos na matriz de CT quando sintetizado pelo HAM. Para a amostra CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) esse desdobramento é pouco notado. Este resultado pode ser consequência do fato do aumento da concentração de európio favorecer a organização da rede e um dos sítios pode estar ganhando um centro de simetria, ou ainda, que o európio tenha migrado preferencialmente para um dos dois sítios.



A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  não foi observada nas amostras obtidas pelo MPP, portanto acredita-se que o ambiente ao redor dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  presentes da estrutura do CT obtido por este método está mais organizado em relação ao ambiente em que esses íons ocupam na estrutura do CT quando obtido pelo HAM.

A linha da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é permitida por mecanismo de dipolo magnético forçado e sua intensidade não é consideravelmente alterada por perturbações do campo cristalino. Então, esta transição pode ser considerada como referência de todas as transições que estão ocorrendo nos sistemas [168, 169]. Além disso, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é permitida por dipolo elétrico forçado e sofre conseqüentemente bastante influência do campo cristalino, sendo chamada de transição hipersensitiva. Desta forma, a relação de área entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  nos dá importantes informações a respeito de mudanças ao redor do ambiente ocupado pelo íon európio podendo ser usada como uma ferramenta para avaliar o grau de distorção e da simetria do sítio  $\text{Eu}^{3+}$  na rede do CT [37,169,170].

Assim, as razões das áreas  $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  nos espectros de emissão para as amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 650°C são mostradas na Tabela V.II.4 e das amostras obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min são mostradas na Tabela V.II.5.

Tabela V.II.4 - Razões das áreas  $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  nos espectros de emissão para as amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 650°C.

Amostras	$({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 0.75% (450 °C)</b>	-
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 1.5 % (450 °C)</b>	3,46
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 3.0% (450 °C)</b>	<b>3,11</b>
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 0.75% (650 °C)</b>	3,48
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 1.5% (650 °C)</b>	3,22
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> 3.0% (650 °C)</b>	<b>3,10</b>

Tabela V.II.5 - Razões das áreas  $({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$  nos espectros de emissão para as amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min.

Amostras	$({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / ({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$
----------	---

<b>CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%)</b>	<b>3,49</b>
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%)</b>	<b>3,88</b>
<b>CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%)</b>	<b>3,18</b>

Estes resultados indicam que o Eu<sup>3+</sup> ocupa uma posição de maior simetria na rede do CT com o aumento da concentração uma vez que a área relativa das transições ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) / ( ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ) diminui em todos os casos. Esses resultados corroboram com os obtidos por DRX, XANES e espectroscopia Raman em que indicaram que o aumento da concentração de Eu<sup>3+</sup> favoreceu a organização estrutural da matriz CT. Conforme discutido anteriormente, com o aumento da concentração do íon terra rara este, pode se distribuir mais homoganeamente na matriz CT e assim favorecer a organização local [167].

O que também se nota de diferente entre os espectros das amostras obtidas por ambos os métodos é um maior desdobramento das linhas de emissão das amostras obtidas pelo HAM em relação às obtidas pelo MPP. Sabe-se que quanto maior o número de divisões observadas no espectro eletrônico de íons terras-raras, menor é a simetria local ao redor destes íons. Este é mais um forte indicativo de que quando o material é obtido pelo HAM o ambiente ocupado pelos íons Eu<sup>3+</sup> é de mais baixa simetria do que quando obtido pelo MPP.

Pode-se observar que os íons Eu<sup>3+</sup> induzem mudanças estruturais no CT que levam a diferentes ambientes químicos ao redor dos íons da terra rara de acordo com o método de síntese empregado, favorecendo o estudo da ordem-desordem da matriz CT. E ainda podemos dizer que o método de síntese empregado afeta fortemente a ordem-desordem dos materiais. O intervalo de concentração de európio estudado mostrou-se eficiente como sonda espectroscópica.

Observou-se a máxima intensidade de emissão FL na amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) obtida em ambos os métodos. A diminuição da intensidade de emissão do íon Eu<sup>3+</sup> observada para as amostras CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas por ambos os métodos, é atribuído a um mecanismo denominado na literatura de “*quenching*” (supressão) de concentração. Ou seja, quando se introduz 3.0% mols de íon Eu<sup>3+</sup> na matriz CT parte da energia absorvida quando essa amostra é excitada, é perdida por transferência de energia não radiativa devido às interações íon-íon ou íon-vacâncias (defeitos gerados pela inserção do dopante na matriz) [170]. Por esse motivo a luminescência é suprimida. Na Figura V.II.13 está presente um esquema ilustrativo do “*quenching*” (supressão) de concentração de Eu<sup>3+</sup> para a amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtida pelo MPP. O mesmo comportamento foi observado para a amostra CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtida pelo HAM, portanto esse mesmo esquema pode ser também utilizado.

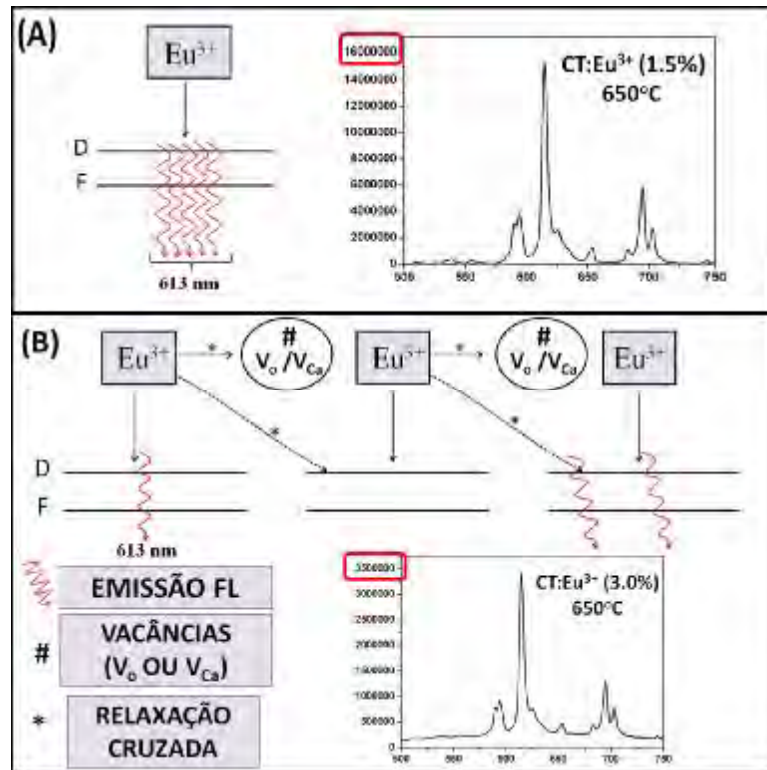


Figura V.II.13 - Representação esquemática do “quenching” (supressão) de concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  para a amostra de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%) obtida pelo MPP.

Em “*perovskitas*” a compensação de carga ocorre pela formação de defeitos que no caso do  $\text{CT:Eu}^{3+}$ , por exemplo, podem ser do tipo vacâncias de Ca ou de oxigênio [154,170]. Portanto, quando o  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa o sítio do  $\text{Ca}^{2+}$  na matriz de CT, temos uma compensação de cargas por intermédio das vacâncias de Ca que são geradas de acordo com as seguintes equações (9-11):

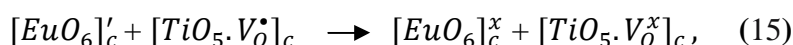
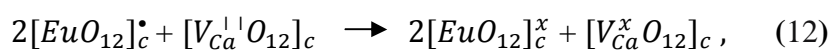


em que  $c$  = cluster complexo.

Vacâncias de cálcio, descritas na equação (11), iriam compensar a carga de dois íons európio. Isto é possível porque os íons európio têm uma carga maior que o cálcio causando mais defeitos (vacâncias) no material.

A diminuição da intensidade FL observada para a amostra de CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtida por ambos os métodos, pode ser atribuído ao “*quenching*” (supressão) de concentração pela perda de energia de forma não radiativa entre os íons Eu<sup>3+</sup> e seus vizinhos ou entre os íons Eu<sup>3+</sup> e as vacâncias que foram geradas.

Observou-se pelas técnicas de espectroscopia Raman e XANES que nas amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM os íons Eu<sup>3+</sup> podem estar ocupando tanto o sítio A (Ca) como também o sítio B (Ti) na matriz CT. Neste sistema, após a introdução dos íons Eu<sup>3+</sup> na matriz CT, podem ser formadas vacâncias de oxigênio entre os clusters [BO<sub>6</sub>] e vacâncias de cálcio entre os clusters [AO<sub>12</sub>] [154,170]. Neste caso, a compensação de carga na rede do CT ocorre segundo as equações (12-16):



em que  $c$  = cluster complexo.

O efeito da temperatura de tratamento térmico na propriedade FL das amostras CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo MPP foi avaliado. Para isso foi escolhida a amostra CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) pois foi a que apresentou a maior intensidade FL em comparação as demais e as temperaturas escolhidas foram a de 450 e 650°C. A Figura V.II.14 ilustra os espectros dessas amostras.

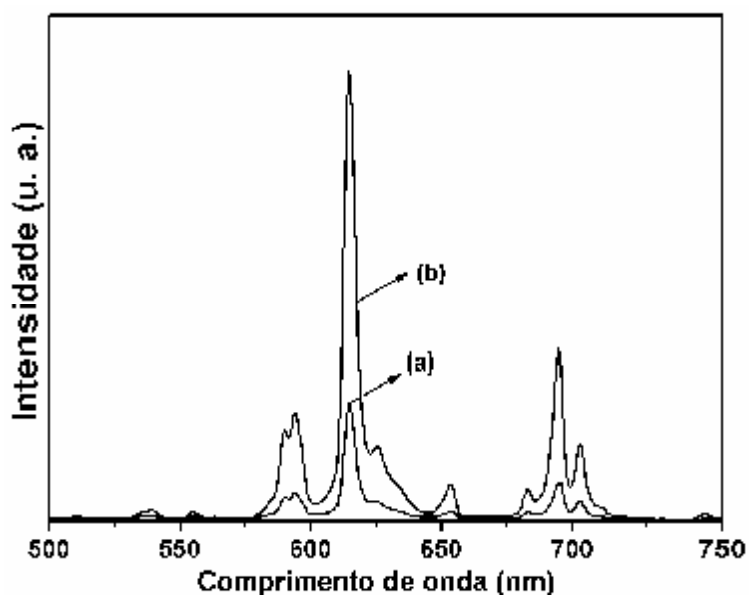


Figura V.II.14 - Espectro de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) obtidas pelo MPP e e tratadas termicamente a (a) 450 e (b) 650°C por 120 min.

Observa-se um aumento da intensidade FL do íon  $\text{Eu}^{3+}$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nas mais baixas temperaturas a matriz CT apresenta uma alta concentração de defeitos, portanto, a luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é prejudicada porque possivelmente parte da energia absorvida pelo íon após a excitação da amostra é perdida por transferência de energia não radiativa devido à interação íon-íon e/ou íon-defeito. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a incidência de defeitos diminui e a luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é favorecida. O mesmo efeito foi observado para as demais amostras obtidas pelo MPP.

### V.II.4.3 - Tempo de vida

O tempo de vida é o tempo que o sistema demora em retornar do estado excitado  $^5\text{D}_0$  para o estado fundamental  $^7\text{F}_2$ . Os espectros de decaimento da luminescência para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas por ambos os métodos foram obtidos em temperatura ambiente com comprimento de emissão e de excitação fixados em 613nm e 394nm, respectivamente.

A figura V.II.15 ilustra as curvas de decaimento da luminescência para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min.

Neste sistema, o perfil de decaimento da intensidade de fluorescência não pôde ser ajustado por uma função exponencial simples sendo necessário o ajuste por uma função exponencial dupla (equação V.II.5.3.1):

$$y = y_0 + A_1 \exp^{-t/\tau_1} + A_2 \exp^{-t/\tau_2} \quad (\text{V.II.5.3.1})$$

em que, o eixo  $y$  representa a intensidade do sinal (u.a.) e o eixo  $x$  representa o tempo ( $\mu\text{s}$ ),  $A_1$  e  $A_2$  são as amplitudes do sinal e  $\tau_1$  e  $\tau_2$  são os tempos de decaimento da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  [171-174]. Os valores das constantes bem como do tempo de decaimento das amostras estão ilustrados na tabela V.II.6.

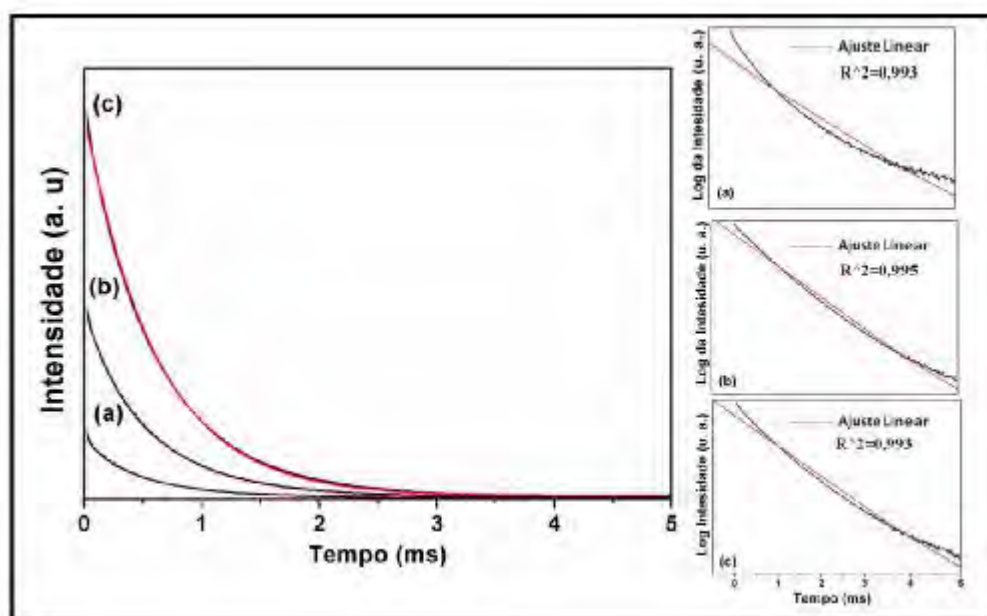


Figura V.II.15 – Curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de  $\text{CT:Eu}^{3+}$  obtidas pelo HAM em  $140^\circ\text{C}$  por 8 min. As figuras (a), (b) e (c) mostram o ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as amostras (a)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (0.75%), (b)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c)  $\text{CT:Eu}^{3+}$  (3.0%).

*Stouwdam* e colaboradores [174] atribuem que o ajuste das curvas de decaimento utilizando uma função biexponencial seja característica de uma distribuição heterogênea dos íons terra rara na matriz hospedeira. Pelo perfil das curvas fica claro que dois processos governam a luminescência das amostras obtidas pelo HAM sendo este é mais um sinal de que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  podem ocupar dois sítios de simetria diferentes na matriz CT. Portanto, por intermédio das análises de Raman, XANES, FL e Tempo de vida, é possível dizer que quando as amostras são obtidas pelo HAM os íons  $\text{Eu}^{3+}$  tenham sido incorporados nos dois sítios A(Ca) e B(Ti) da matriz de CT.

No caso de decaimento com múltiplas exponenciais, a média do tempo de vida ( $\tau_{av}$ ), é proporcional a área total abaixo da curva de decaimento [171], definida por (equação V.II.5.3.2):

$$\tau_{av} = (A_1 + A_2) + (A_1\tau_1 + A_2\tau_2) \quad (\text{V.II.5.3.2})$$

O significado físico da média do tempo de vida é o valor médio dos tempos de vida da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  quando este ocupa diferentes ambientes na amostra.

A Figura V.II.16 ilustra as curvas de decaimento para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de CT: $\text{Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP. Neste sistema, o perfil de decaimento pôde ser ajustado por uma função exponencial simples (equação V.II.5.3.4).

$$y = y_0 + A_1 \exp(-t/\tau_1) \quad (\text{V.II.5.3.4})$$

Yu e colaboradores [175] atribuíram que as curvas de decaimento são bem ajustadas com a função monoexponencial quando se tem uma distribuição homogênea dos íons na rede hospedeira.

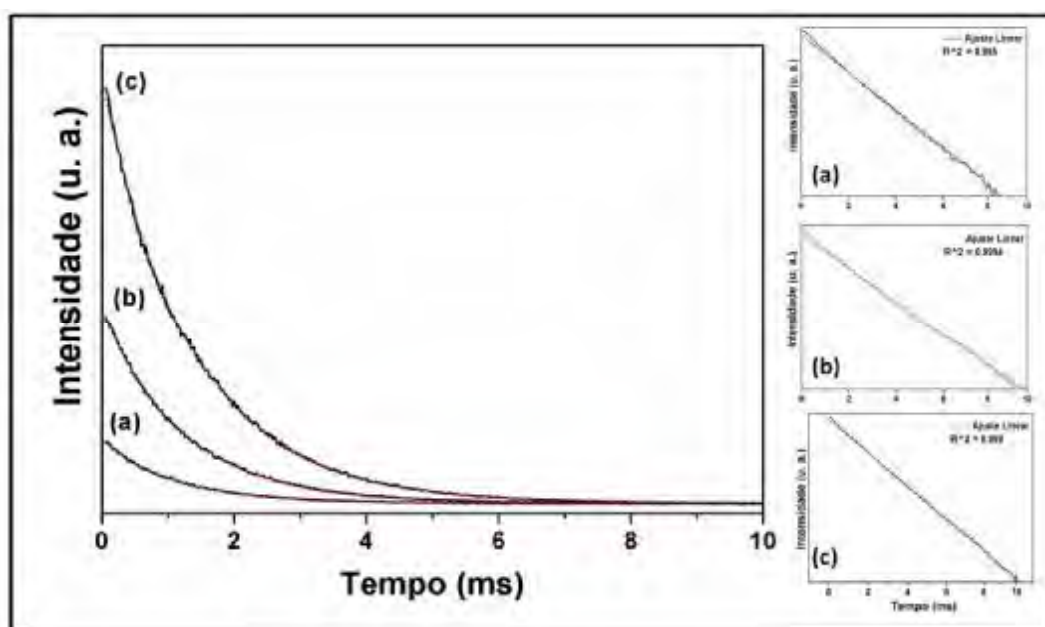


Figura V.II.16 – Curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras de CT: $\text{Eu}^{3+}$  obtidas pelo MPP e tratadas termicamente a  $650^\circ\text{C}$  por 120min. As figuras (a), (b) e (c) mostram o ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as amostras (a) CT: $\text{Eu}^{3+}$  (0.75%), (b) CT: $\text{Eu}^{3+}$  (1.5%) e (c) CT: $\text{Eu}^{3+}$  (3.0%).

Pelo perfil das curvas obtidas fica claro que somente um processo governa a luminescência das amostras obtidas pelo MPP, este é mais um indicativo de que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios de mesma simetria na matriz CT. Fundamentado nas análises de Raman, XANES, FL e Tempo de vida, podemos dizer que neste sistema o íon  $\text{Eu}^{3+}$  foi incorporado somente no sítio A da matriz de CT.

Tabela V.II.6 – Valores do tempo de vida da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  das amostras obtidas por ambos os métodos.

	AMOSTRAS		Tempo de Vida (ms)	$\tau_{av}$ (ms)
HAM	CT: $\text{Eu}^{3+}$ (0.75%)	$A_1 = 5,5 \cdot 10^4$	$\tau_1 = 0,20$	$\tau = 0,20$
		$A_2 = 1,3 \cdot 10^5$	$\tau_2 = 0,79$	

	CT:Eu <sup>3+</sup> (1.5%)	A <sub>1</sub> = 6,5.10 <sup>4</sup> A <sub>2</sub> = 1,5.10 <sup>5</sup>	τ <sub>1</sub> = 0,23 τ <sub>2</sub> = 0,80	τ = 0,73
	CT:Eu <sup>3+</sup> (3.0%)	A <sub>1</sub> = 7,9.10 <sup>4</sup> A <sub>2</sub> = 1,3.10 <sup>5</sup>	τ <sub>1</sub> = 0,36 τ <sub>2</sub> = 0,89	τ = 0,80
<b>MPP</b>	CT:Eu <sup>3+</sup> (0.75%)	A <sub>1</sub> = 6,5.10 <sup>3</sup>	τ = 1,10	
	CT:Eu <sup>3+</sup> (1.5%)	A <sub>1</sub> = 2,0.10 <sup>4</sup>	τ = 1,19	
	CT:Eu <sup>3+</sup> (3.0%)	A <sub>1</sub> = 4,3.10 <sup>4</sup>	τ = 1,35	

Analisando os valores dos tempos de vidas das amostras obtidas por ambos os métodos verificamos que com o aumento da concentração do íon Eu<sup>3+</sup> ocorre um aumento do tempo de vida. Comparando os valores dos tempos de vida das amostras obtidas pelo HAM com os das amostras obtidas pelo MPP nota-se um expressivo aumento para aquelas obtidas pelo MPP. O aumento do tempo de vida é atribuído a uma diminuição de defeitos, bem como da presença de maior cristalinidade na amostra [171].

### *V.II.5 - Caracterização Morfológica*

A Figura V.II.17 ilustra imagens de MEV-FEG das amostras de CT puro e de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min.



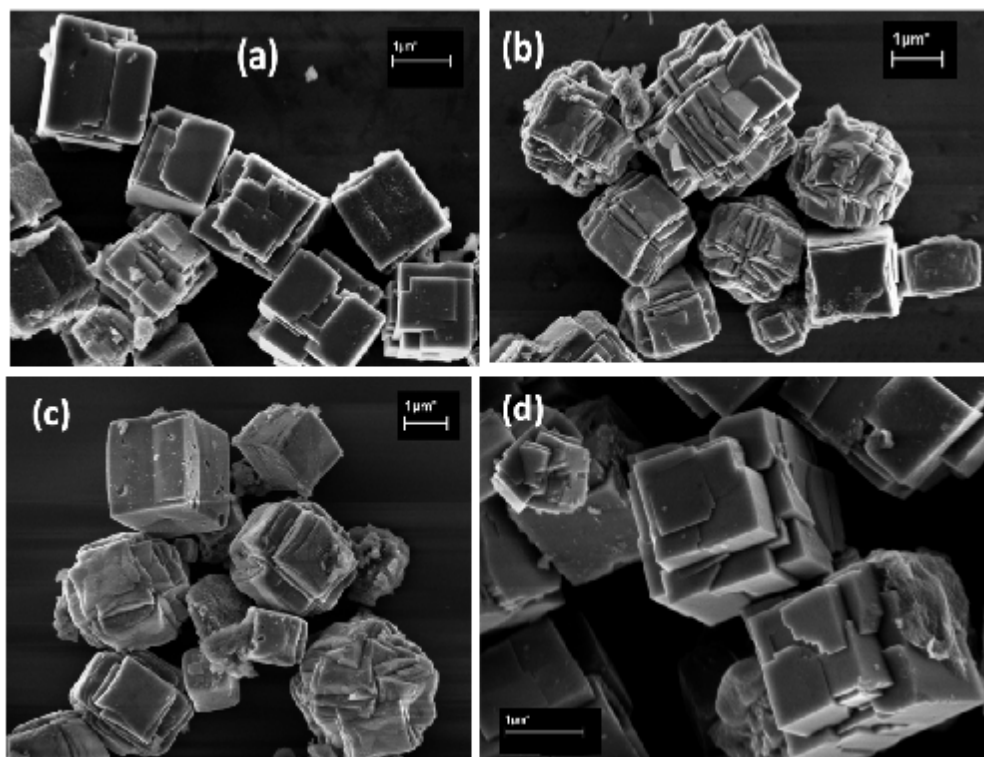


Figura V.II.17 - Micrografias de MEV-FEG para amostras (a) CT puro, (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%), (d) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo HAM em 140°C por 8 min.

Nestas imagens foi possível observar para as amostras CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) (Figura V.II.18 (b)) e CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) (Figura V.II.18 (c)) que os íons Eu<sup>3+</sup> provocaram uma mudança na morfologia em comparação a amostra de CT pura (Figura V.II.8 (a)). Na amostra CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) (Figura V.II.18 (d)) a morfologia é semelhante a observada para a amostra pura (Figura V.II.8 (a)). As mudanças observadas podem ser decorrentes de uma maior concentração de defeitos que são reduzidos quando se insere uma maior concentração do dopante na matriz CT. Esses dados corroboram com os resultados obtidos por XRD, Raman e UV-Vis.

Na Figura V.II.18 estão ilustradas as micrografias de MEV-FEG das amostras de CT puro e CT:Eu<sup>3+</sup> obtidos e pelo MPP e tratadas termicamente a 450 e 650°C por 120 min respectivamente. Uma análise das micrografias revela que as partículas das amostras (a) CT puro, (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%) tratadas termicamente a 450°C possuem formas bastante irregulares e apresentam um elevado grau de aglomeração. Por intermédio destas micrografias pode-se observar que com aumento da concentração de európio e da temperatura de tratamento térmico ocorre uma melhor definição da forma das partículas. Assim como observado para as amostras puras de CT puras obtidas por este método, todas as amostras seguem uma mesma tendência no que se refere à morfologia dos grãos. O formato dos grãos é

esférico para todas as amostras e o mecanismo de crescimento das partículas ocorre via coalescência, pois na imagem da Figura V.II.20(d) é clara a formação de “pescoços”.

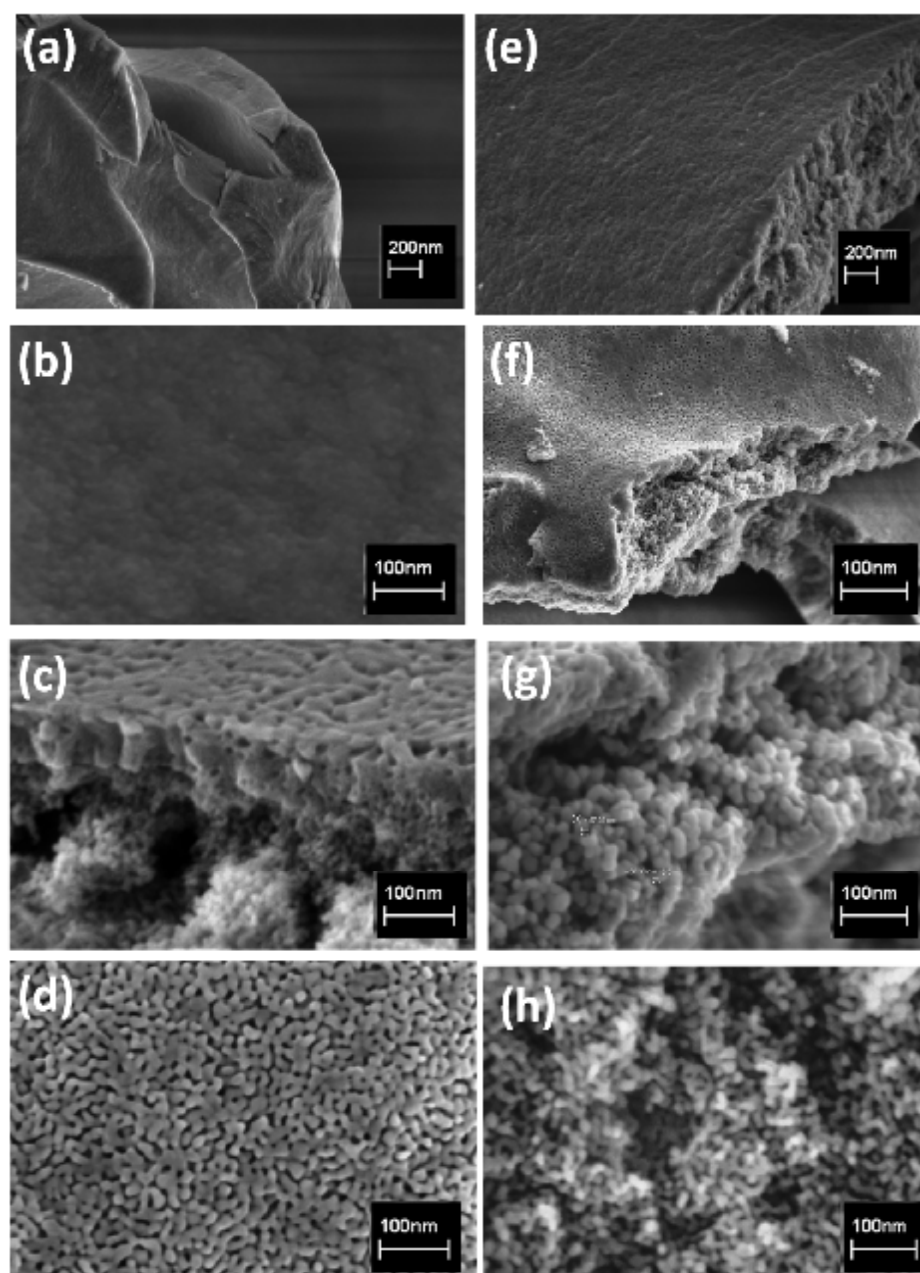


Figura V.II.18- Micrografias de MEV-FEG para amostras (a) CT puro, (b) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (c) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%), (d) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo MPP em 450°C 120 min e para as amostras (e) CT puro, (f) CT:Eu<sup>3+</sup> (0.75%), (g) CT:Eu<sup>3+</sup> (1.5%) e (h) CT:Eu<sup>3+</sup> (3.0%) obtidas pelo MPP em 650°C por 120 min.

## VI - CONCLUSÕES

Os pós cerâmicos de CT e CT:Eu<sup>3+</sup> foram obtidos com sucesso pelo HAM e pelo MPP. O uso do HAM mostrou-se eficiente em virtude de permitir uma forte diminuição na temperatura e no tempo de síntese. As caracterizações realizadas por DRX, espectroscopia

Raman, UV-Vis, FL e XANES mostraram que os pós de CT obtidos pelo MPP e tratados termicamente a 400, 450, 500 e 550°C e pelo HAM em 140°C por 4 min apresentaram desordem estrutural de longo, médio e curto alcance. Pelo MPP foi possível obter o pó de CT com ordem estrutural em 600°C. O aumento da temperatura de tratamento térmico para os pós obtidos pelo MPP e o do tempo de síntese para os obtidos pelo HAM foram favoráveis a organização estrutural dos mesmos.

Os resultados de XANES indicaram que os defeitos estruturais, concernentes ao composto CT obtido por ambos os métodos e estruturalmente desordenados, estão relacionados a vacâncias complexas de oxigênio adivindas do formador e do modificador de rede. Esses defeitos foram identificados como responsáveis pelo comportamento de emissão FL. O CT obtido por ambos os métodos quando desordenado estruturalmente apresentou emissão de banda larga com máxima contribuição na região do vermelho e à medida que o material apresenta ordem estrutural a contribuição máxima passou a ser na região do verde e do azul do espectro eletromagnético.

Os pós de CT:Eu<sup>3+</sup> foram obtidos pelo HAM em 140°C por 8 min e pelo MPP com cocentração de 3.0% de európio em 400°C por 120 min. Os resultados de DRX, Raman e XANES indicaram que a inserção do íon Eu<sup>3+</sup> favoreceu a formação da fase CT pelo MPP com uma redução de 200°C em relação à obtenção de CT puro por esse mesmo método. As análises de XANES da borda K do titânio e do cálcio mostraram que a inserção do dopante causa mudanças significativas na ordem-desordem local dos clusters [TiO<sub>6</sub>] e [CaO<sub>12</sub>] da matriz CT. Para as amostras de CT:Eu<sup>3+</sup> obtidas pelo HAM as técnicas de Raman, XANES, FL e tempo de vida mostraram que os íons Eu<sup>3+</sup> são possivelmente incorporados nos sítios A(Ca) e B(Ti) da matriz CT enquanto que para as amostras obtidas pelo MPP a incorporação dos íons terra rara ocorrem possivelmente somente no sítio A. O uso do HAM possibilitou o desenvolvimento de uma nova rota de síntese de pós fotoluminescentes de CT:Eu<sup>3+</sup> de forma inovadora fazendo uso de baixas temperaturas, curtos tempos de síntese bem como de baixas concentrações do dopante. Neste contexto, o HAM abre um novo caminho rumo a uma abordagem mais sustentável e ecológica para sínteses químicas. O intervalo de concentração de európio estudado foi suficiente para desempenhar o papel de sonda espectroscópica da ordem-desordem da matriz CT.

## VII – Etapas Futuras

- Realizar estudos de ressonância paramagnética de elétrons (RPE) para a melhor compreensão dos defeitos gerados pelas vacâncias no CT.

- Realizar síntese de pós de CT:Eu<sup>3+</sup> pelo HAM em maiores tempos para avaliar a influência do tempo sobre a organização estrutural dos mesmo;
- Fixar a temperatura de tratamento de térmico e variar o tempo para a obtenção dos pós de CT e CT:Eu<sup>3+</sup> pelo MPP para avaliar a organização estrutural e a propriedade FL dos mesmo;
- Realizar cálculos teóricos no CT:Eu<sup>3+</sup> para modelar e estudar possíveis modificações no sistema.
- Obter filmes finos de CT:Eu<sup>3+</sup> é um novo desafio;

#### Referências

1 ROSE, V. G. *Das krystallo-chemische mineral system*. Leipzig German: Bavarian State Library, 1852.

2 LINES, M. E.; GLAS, A. M. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. Oxford: Clarendon Press, 1977.

- 3 DAWER, M.; RABE, K. M.; SCOTT, J. F. Physics of thin-film ferroelectric oxides. *Reviews of Modern Physics*, v. 77, n. 4, p. 1083-1130, 2005.
- 4 SETTER, N. et al. Ferroelectric thin films: review of materials, properties, and applications. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 5, p. 051606-051606-46, 2006.
- 5 ZHU, K. J. et al. Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties. *Ceramics International*, v. 35, n. 5, p. 1947-1951, 2009.
- 6 ROKOTOVELO, G. et al. Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and NO molecules on a BaTiO<sub>3</sub> (001) surface. *Surface Science*, v. 603, n. 9, p. 1221-1228, 2009.
- 7 VIPARELLI, P. et al. Catalyst based on BaZrO<sub>3</sub> systems for the production of syngas by partial oxidation of methane. *Applied Catalysis A: General*, v. 280, n. 2, p. 225-232, 2005.
- 8 NERI, G. et al. Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 126, n. 1, p. 258-265, 2007.
- 9 CHUNG, S. Y.; KIN, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behavior in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nature Materials*, v. 3, n. 11, p. 774-778, 2004.
- 10 LONGO, V. M. et al. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO<sub>3</sub>: joint experimental and theoretical study. *Acta Materialia*, v. 56, n. 10, p. 2191-2201, 2008.
- 11 MOREIRA, M. L. et al. Synthesis of fine micro-sized BaZrO<sub>3</sub> powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. *Crystal Growth and Design*, v. 9, n. 2, p. 833-839, 2009.
- 12 CHO, W. S.; HAMADA, E. Planar defects and luminescence of BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized by a polymerized complex method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 26, n.1/2, p. 78-82, 1998.
- 13 CHO, W. S.; HAMADA, E.; TAKAYANAGI, K. Stacking faults in BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized from organic precursor. *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 7, p. 3000-3002, 1997.
- 14 COHEN, R. E. Origin of ferroelectricity in perovskite oxides. *Nature*, v. 358, n. 6382, p. 136-138, 1992.
- 15 MOREIRA, M. L. et al. Photoluminescent behavior of SrZrO<sub>3</sub> multilayer thin films. *Chemical Physics Letters*, v. 473, n. 4/6, p. 293-298, 2009.
- 16 BILC, D. I.; SINGH, D. J. Frustration of tilts and A-site driven ferroelectricity in KNbO<sub>3</sub>-LiNbO<sub>3</sub> alloys. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 14, p. 147602-147606, 2006.
- 17 REANEY, I. M. et al. On the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectrics. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, v. 81, n. 2, p. 501-510, 2001.

- 18 ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, n. 14, p. 2653-2659, 2003.
- 19 KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J.; CHAKOUMAKOS, B. C. Phase transitions in perovskite at elevated temperatures – a powder neutron diffraction study. *Journal Physics Condensed Materials*, v. 11, p. 1479-1488, 1999.
- 20 WEBSTER, T. J. et al. Increased osteoblast adhesion on titanium-coated hydroxylapatite that forms CaTiO<sub>3</sub>. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 67, n. 3, p. 975-980, 2003.
- 21 LAZARO, S. de et al. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier. *Applied Physics Letters*, v. 90, n. 11, p. 111904-111904-3, 2007.
- 22 MI, G. et al. Microstructural investigation of CaTiO<sub>3</sub> formed mechanochemically by dry grinding of a CaOTiO<sub>2</sub> mixture. *Powder Technology*, v. 104, n. 1, p. 75-79, 1999.
- 23 MIZOGUGHI, H. et al. Decomposition of water by a CaTiO<sub>3</sub> photocatalyst under UV light irradiation. *Materials Research Bulletin*, v. 37, n. 15, p. 2401-2406, 2002.
- 24 FIGUEIREDO, A. T. de et al. Blue-green and red photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>:Sm. *Journal of Luminescence*, v. 126, n. 2, p. 403-407, 2007.
- 25 FIGUEIREDO, A. T. de et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, 2006.
- 26 SUVOROV, D. et al. Microstructural characterization of CaTiO<sub>3</sub>-NdAlO<sub>3</sub> based ceramics. *Korean Journal Crystallography*, v. 11, n. 4, p. 195-199, 2000.
- 27 KIM, J. S. et al. Crystal structure and microwave dielectric properties of CaTiO<sub>3</sub>-(Li<sub>1/2</sub>)TiO<sub>3</sub>-(Ln<sub>1/3</sub>Nd<sub>1/3</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln=La, Dy) ceramics. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 38, p. 5633-5673, 1999.
- 28 SUVOROV, D. et al. CaTiO<sub>3</sub>-based ceramics: microstructural development and dielectric properties. *Acta Chimica Slovenica*, v. 48, p. 87-99, 2001.
- 29 YOSHIDA, M. et al. Structure and dielectric properties of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>. *Japanese Journal Applied Physics*, v. 36, p. 6818-6823, 1997.
- 30 KIM, I. S. et al. Dielectric properties of a site deficient perovskite-type lanthanum-calcium titanium oxide solution system [(1-x)La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3</sub>-xCaTiO<sub>3</sub> (0.1<x<.96)]. *Materials Research Bulletin*, v. 30, p. 307-316, 1995.
- 31 KIM, W. S.; YOON, K. H.; KIM, E. S. Microwave dielectric properties and far infrared refractivity characteristics of the CaTiO<sub>3</sub>-Li<sub>1/2-3x</sub>Sm<sub>1/2+x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics. *Journal of the American Chemical Society*, v. 83, p. 2327-2329, 2000.

- 32 LEMANOV, V. V. et al. Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  as an incipient ferroelectric. *Solid State Communication*, v. 110, n. 11, p. 611-614, 1999.
- 33 WANG, Y. X. et al. First-principles study on the tendency to ferroelectricity of  $\text{CaTiO}_3$ . *Solid State Communication*, v. 117, n. 8, p. 461-464, 2001.
- 34 DIALLO, P. T. et al. Improvement of the performances of  $\text{Pr}^{3+}$  in  $\text{CaTiO}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 323/324, p. 218-222, 2001.
- 35 DERE'N, P. J. et al. Upconversion emission in  $\text{CaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$  nanocrystals. *Journal Luminescence*, v. 128, n. 5-6, p. 797-799, 2008.
- 36 DERE'N, P. J. et al. Synthesis and spectroscopic properties of  $\text{CaTiO}_3$  nanocrystals doped with  $\text{Pr}^{3+}$  ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 45, p. 595-599, 2008.
- 37 PINEL, E.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R. What makes the luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$  different in  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$ . *Journal of Alloys and Compounds*, v. 380, p. 225-229, 2008.
- 38 BOUTINAUD, P.; PINEL, E.; MAHIOU, R. Luminescence and afterglow in  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  films deposited by spray pyrolysis. *Optical Materials*, v. 30, n. 7, p. 1033-1038, 2008.
- 39 KAY, H. F.; BAILEY, P. C. Structure and properties of  $\text{CaTiO}_3$ . *Acta Crystallography*, v. 10, n. 3, p. 219-226, 1957.
- 40 EVANS, I. R. et al. Variable temperature in situ X-ray diffraction of mechanically active synthesis of calcium titanate,  $\text{CaTiO}_3$ . *Material Research Bulletin*, v. 38, p. 1203-1213, 2003.
- 41 PFAFF, G. Synthesis of calcium titanate powders by the sol-gel process. *Chemistry of Materials*, v. 6, n. 1, p. 58-62, 1994.
- 42 ZHANG, X. et al. The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanoparticles prepared by a co-precipitation technique. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 181, n. 3, p. 393-398, 2008.
- 43 MUTHURAMAN, M. et al. Sintering, microstructural and dilatometric studies of combustion synthesized synroc phases. *Material Research Bulletin*, v. 31, n. 9, p. 1375-1381, 1996.
- 44 KUTTY, T. R. N.; VIVEKANANDAN, R.; MURUGARAJI, P. Precipitation of rutile and anatase ( $\text{TiO}_2$ ) fine powders and their conversion to  $\text{MTiO}_3$  (M=Ba, Sr, Ca) by the hydrothermal method. *Material Chemistry and Physics*, v. 19, n. 6, p. 533-546, 1988.
- 45 KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Material Research Bulletin*, v. 27, n. 12, p. 1393-1405, 1992.
- 46 VOLANTI, D. P. et al. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructures processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 459, n. 1-2, p. 537-542, 2008.

- 47 MOREIRA, M. L. et al. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 16, p. 5381-5387, 2008.
- 48 WEIAN, S. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> under various conditions. *Material Chemistry and Physics*, v. 97, n. 2-3, p. 481-487, 2006.
- 49 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (North Adams) M. P. Pechini. *Method of preparation lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. US 3330697, 11 July 1967.
- 50 KAKIHAMA, M. Sol-gel preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 6, n. 1, p. 7-55, 1996.
- 51 SALMI, T.; NYHOLM, P. Kinetic model for the increase of reaction order during polyesterification. *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, n. 12, p. 1487-1493, 2004.
- 52 SIMOES, A. Z. et al. Strain behavior of lanthanum modified BiFeO<sub>3</sub> thin films prepared via soft chemical method. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 10, p. 104115-104115-6, 2008.
- 53 MOTTA, F. V.; MARQUES, A. P. A.; ESCOTE, M. T. Preparation and characterizations of Ba<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub> by complex polymerization method (CPM). *Journal of Alloys and Compounds*, v. 465, n. 1-2, p. 452-457, 2008.
- 54 SIMOES, A. Z. et al. Structure and ferro/piezoelectric properties of SrBi<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>15</sub> films deposited on TiO<sub>2</sub> buffer layer. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 477, n. 1-2, p. 608-615, 2009.
- 55 LEAL, S. H. et al. Structural transition on Pb<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> produced by chemical method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 475, n. 1-2, p. 940-945, 2009.
- 56 MACARIO, L. R. et al. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO<sub>3</sub> microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *Crystal Engineering Communication*, v. 12, p. 3612-3619, 2010.
- 57 MA, Y. et al. Synthesis of tetragonal BaTiO<sub>3</sub> by microwave heating and conventional heating. *Chemistry of Materials*, v. 9, n. 12, p. 3023-3031, 1997.
- 58 SUN, W. A. et al. Preparation of fine tetragonal barium titanate powder by a microwave-hydrothermal process. *Journal of American Chemistry Society*, v. 89, n. 1, p. 118-123, 2006.
- 59 KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K.; KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. *Material Chemistry and Physics*, v. 61, n. 1, p. 50-54, 1999.
- 60 RAO, K. J. et al. Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry of Materials*, v. 11, n. 4, p. 882-895, 1999.



- 61 HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M.; KAPPE, C. O. Nonthermal microwave effects revisited: on the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 73, n. 1, p. 36-47, 2008.
- 62 CONNER, W. C.; TOMPSETT, G. A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 7, p. 2110-2118, 2008.
- 63 KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 43, n. 46, p. 6250-6284, 2004.
- 64 DALLINGER, D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis in water as solvent. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 6, p. 2563-2591, 2007.
- 65 HUANG, W.; ROCHERT, R. The physics of heating by time-dependent fields: microwaves and water revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 32, p. 9909-9913, 2008.
- 66 GODINHO, M. et al. Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods. *Crystal Growth and Desing*, v. 8, n. 2, p. 384-386, 2008.
- 67 KOMARNENI, S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave-hydrothermal and microwave-solvothermal methods. *Current Science*, v. 85, n. 12, p. 1730-1734, 2003.
- 68 THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, v. 30, n. 9, p. 1055-1071, 1999.
- 69 VOLANTI, D. P. *Estudo do grau de ordem-desordem no SrBi<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> pela influência do íon Eu<sup>3+</sup> e tratamento térmico por micro-ondas*. 2007. 94 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 70 GABRIEL, C. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. *Chemical Society Reviews*, v. 27, n. 3, p. 213-223, 1998.
- 71 NEAS, E. D. C. et al. *In introduction to microwave sample preparation: theory and practice*. Washington, DC: American Chemical Society, 1998.
- 72 KANG, S. O.; PARK, B. H.; KIM, Y. I. Growth mechanism of fish-scale-shaped barium titanate nanostructures through soft chemical reaction. *Crystal Growth and Desing*, v. 8, n. 9, p. 3180-3186, 2008.
- 73 MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: an experimental and theoretical insight. *Acta Materialia*, v. 57, n. 17, p. 5174-5185, 2009.
- 74 BERCH, A. et al. The promise and challenge of solid-state lighting. *Physics Today*, v. 54, n. 1, p. 42-47, 2001.
- 75 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.

- 76 ALARCON, J.; BLASSE, G. On the factors determining the titanate luminescence in solids. *Physica Status Solid A*, v. 135, n. 2, p. 627-631, 1993.
- 77 BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent materials*. Berlin: Springer, 1994.
- 78 BOUMA, B.; BLASSE, G. Dependence of luminescence of titanates on their crystal-structure. *Journal Physics Chemistry Solids*, v. 56, n. 2, p. 261-265, 1995.
- 79 LEITE, E. R. et al. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. *Journal of Materials Science*, v. 38, n. 6, p. 1175-1178, 2003.
- 80 LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ : photoluminescent properties and structural disorder. *Physical Reviews B: Condensed Matter and Materials Physics*, v. 69, n. 12, p. 12115-12117, 2004.
- 81 LONGO, V. M. *Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas  $SrTiO_3$  e  $SrZrO_3$  com ordem e desordem estrutural*. 2008. 132 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 82 MILANEZ, K. D. *Measurement of photoluminescence*. New York: Academic Press, 1982.
- 83 PINHEIRO, C. D. *Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes*. 2003. 88 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.
- 84 SEM, A.; PRAMANIK, P. A chemical synthetic route for the preparation of finegrained metal tungstate powders (M=Ca, Co, Ni, Cu, Zn). *Journal of the European Ceramic Society*, v. 21, n. 6, p. 745-750, 2001.
- 85 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of instrumental analysis*. Belmont: Thomson, 2007.
- 86 QIU, Y. et al. Dynamic process of self-trapped polaron in photoexcited  $SrTiO_3$ . *Physics Letters A*, v. 372, n. 16, p. 2920-2924, 2008.
- 87 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 88 WRIGHT, H. K.; EDWARDS, G. V. *Photoluminescence research progress*. New York: Nova Science, 2008.
- 89 PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disorder  $ABO_3$  perovskites. *Applied Physics Letters*, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.
- 90 LEITE, E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wide band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Advanced Materials for Optics and Electronics*, v. 10, n. 6, p. 235-240, 2000.
- 91 LEITE, E. R. et al. Photoluminescence of nanostructured  $PbTiO_3$  processed by high-energy mechanical milling. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 15, p. 2148-2150, 2001.

- 92 ORHAN, E. et al. Combined experimental and theoretical study to understand the , photoluminescence of  $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ . *The Journal Physics Chemistry B*, v. 108, n. 26, p. 9221-9227, 2004.
- 93 LIU, L. F. et al. Synthesis, characterization, photoluminescence and ferroelectric properties of  $\text{PbTiO}_3$  Nanotube arrays. *Materials Science Engineering B*, v. 149, n. 1, p. 41-46, 2008.
- 94 ANICETE-SANTOS, M. et al. Contribution of structural order-disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zircon titanate powders. *Journal of Luminescence*, v. 127, n. 2, p. 689-695, 2007.
- 95 FARGES, F.; BROWN, G. E.; REHR, J. J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: comparison between theory and experiment. *Physical Review B*, v. 56, n. 4, p. 1809-1819, 1997.
- 96 MILANEZ, J. et al. The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the  $\text{CaTiO}_3$ . *Journal Applied Physics*, v. 106, n. 4, p. 043526-043526-7, 2009.
- 97 KHOLLAM, Y. B. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized  $\text{BaTiO}_3$  powders. *Materials Chemistry and Physics*, v. 71, n. 3, p. 304-308, 2001.
- 98 DUNBAR, T. D. et al. Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: dopant site occupancy. *The Journal Physics Chemistry B*, v. 108, p. 908-917, 2004.
- 99 BLOCK, B. A.; WESSELS, W. Photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 1, p. 25-28, 1994.
- 100 SANTOS, T. S. *Emissão de luz em matrizes policristalinas de  $\text{H}_3\text{BO}_3$* . 2008. 99 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2008.
- 101 MONTEIRO, J. E. *Estudo das propriedades espectroscópicas de matrizes de urânio dopadas com európio*. 2007. 80 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- 102 ROSA, I. L. V. *Estudo da transferência de energia entre  $\text{Ce}^3$  e  $\text{Tb}^3$  em zeólitas. Propriedades luminescentes dos complexos  $[\text{Eu}(\text{phen})_2]^{3+}$ ,  $[\text{Eu}(\text{bpy})_2]^{3+}$  suportados nas zeólitas  $\text{NH}_4\text{Y}$* . 1995. 112 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1995.
- 103 ROSA, I. L. V. *Európio como sonda estrutural das cavidades das zeólitas Y*. 1991. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1991.

- 104 CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 174, n. 26, p. 283-299, 1998.
- 105 CICILLINI, S. A. *Síntese de óxidos, oxossais e polímeros de terras raras através do método Pechini. Propriedades fotofísicas*. 2000. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Paulo, Ribeirão Preto, 2000.
- 106 LOURENÇO, A. V. S. *Síntese, caracterização e estudo das propriedades luminescentes de organofosfonatos de terras raras*. 2002. 65 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.
- 107 CANHAM, L. Gaining light from silicone. *Nature*, v. 408, n. 6811, p. 411-412, 2000.
- 108 BLASSE, G.; BRILL, A. Characteristic luminescence. *Philips Technical Review*, v. 31, n. 10, p. 304-334, 1970.
- 109 JUDD, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. *Physical Reviews*, v. 127, n. 3, p. 750-761, 1962.
- 110 OFELT, G. S. Intensities of crystal spectra of rare-earth ions. *Journal of Chemical Physics*, v. 37, n. 3, p. 511-520, 1962.
- 111 VECHT, A. et al. New electron excited light emitting material. *Journal of Vacuum Science & Technology*, v. B12, p. 181-184, 1993.
- 112 YANG, H. K. et al. Luminescent characteristics of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  thin films prepared by pulsed laser deposition method with various substrates. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 5062-5066, 2009.
- 113 YANG, H. K. et al. Photoluminescence characteristics of Li-doped  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  thin films grown on Si (100) substrate by PLD. *Thin Solid Films*, v. 518, p. 6219-6222, 2010.
- 114 YUAN, X. et al. The effect of calcium concentration on the photoluminescence of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  films prepared by the sol-gel method. *Optical Materials*, v. 31, p. 1248-1251, 2009.
- 115 WANG, W. et al. Enhanced photoluminescence of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphor films deposited on  $\text{SiO}_2$  buffered Si substrates. *Thin Solid Films*, v. 517, p. 3398-3401, 2009.
- 116 BOUTINAUD, P. et al. Structural characterization and luminescent properties of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  thin films deposited by radio frequency sputtering. *Thin Solid Films*, v. 515, p. 2316-2321, 2006.
- 117 FU, J. et al. Highly luminescent red light phosphor  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  under near-ultraviolet excitation. *Journal of Luminescence*, v. 130, p. 231-235, 2010.
- 118 SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química inorgânica*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2003.

- 119 FERRARO, J. R.; NAKAMOTO, K. BROWN, C. W. *Introductory raman spectroscopy*. Amsterdam: Academic Press, 2003.
- 120 CULLITY, B. D.; STOCK, R. *Elements of X-ray diffraction*. New Jersey: Prentice Hall, 2001.
- 121 CALLISTER, W. D. *Materials science and engineering: an introduction*. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- 122 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
- 123 FINGLER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography*, v. 27, n. 6, p. 892-900, 1994.
- 124 PAIVA-SANTOS, C. O. *Aplicações do método de Rietveld*. 2000. 125 f. Tese (Livre Docência) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2000.
- 125 SMITH, G. D.; DENT, G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Chichester: John Wiley & Sons, 2005.
- 126 HIRATA, T.; ISHIOKA, K.; KITAJIMA, M. Vibrational spectroscopy and x-ray diffraction of perovskite compounds  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{TiO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}; x \leq 1$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, v. 24, n. 2, p. 353-359, 1996.
- 127 MALIBERT, C. et al. Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN): comparison with simple perovskites  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Materials*, v. 9, n. 35, p. 7485-7500, 1997.
- 128 ZHENG, H. et al. Raman spectroscopy of  $\text{CaTiO}_3$ -based perovskite solidsolutions. *Journal of Materials Research*, v. 19, n. 2, p. 488-495, 2004.
- 129 CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, structural refinement and optical behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders: a comparative study of processing in different furnaces. *Chemical Engineering Journal*, v. 143, n. 1-3, p. 299-307, 2008.
- 130 QIN, S. et al. Micro-Raman study of perovskites in the  $\text{CaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  system. *Journal of Chemical Society: Dalton Transactions*, v. 19, p. 3751-3755, 2002.
- 131 PONTES, F. M. et al. Characterization of  $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$  thin films obtained by a soft chemical spin-coating technique. *Journal Applied Physics*, v. 96, n. 8, p. 4386-4391, 2004.
- 132 DURAN, P. et al. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  from (Ba, Ti)-polymeric organic precursors. *Journal of European Ceramic Society*, v. 22, n. 6, p. 797-807, 2002.
- 133 ZELEZNY, V. et al. Temperature dependence of infrared-active phonons in  $\text{CaTiO}_3$ : a combined spectroscopy and first-principles study. *Physics Review B*, v. 66, p. 224303-224338, 2002.

- 134 LI, Y.; QIN, S.; SEIFERT, F. Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: the  $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 180, n. 3, p. 824-833, 2007.
- 135 EVANS, I. R. et al. Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanizally activated synthesis of calcium titanate,  $\text{CaTiO}_3$ . *Material Research Bulletin*, v. 38, n. 7, p. 1203-1213, 2003.
- 136 BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Laser induced raman scattering in calcium titanate. *Solid State Communication*, v. 44, n. 6, p. 815-818, 1982.
- 137 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Physical Review B: Solid State*, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 138 PAN, Y. et al. Synthesis and red luminescence of  $\text{Pr}^{3+}$ -doped  $\text{CaTiO}_3$  nanophosphor from polymer precursor. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 174, n. 1, p. 69-73, 2003.
- 139 ENG, H. W. et al. Investigations of the electronic structure of  $d^0$  transition metal oxides belonging to the perovskite family. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 175, n. 1, p. 94-109, 2003.
- 140 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense visible photoluminescence in  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 011901-011903, 2007.
- 141 LONGO, V. M. et al. Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered  $\text{SrZrO}_3$  powders. *Applied Physics Letters*, v. 90, p. 091906-091906-8, 2007.
- 142 MOREIRA, M. L. et al. Photoluminescence of barium titanate and barium zirconate in multilayer disordered thin films at room temperature. *The Journal Physics Chemistry A*, v. 112, n. 38, p. 8938-8942, 2008.
- 143 YAMAMOTO, T.; MIZOGUCHI, T.; TANAKA, I. Core-hole effect on dipolar and quadrupolar transitions of  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  at TiK edge. *Physical Review B: Condensed Mater and Materials Physics*, v. 71, n. 24, p. 1-4, 2005.
- 144 VEDRINSKII, R. V. et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. *Journal of Physics: Condensed Materials*, v. 10, n. 42, p. 9561-9580, 1998.
- 145 RAVEL, B.; STERN, E. A. Temperature and polarization dependent XANES measurements on single crystal  $\text{PbTiO}_3$ . *Journal the Physique IV*, v. 7, n. C2, p. 1223-1224, 1997.
- 146 ITIE, J. P. et al. X-ray absorption spectroscopy on titanate perovskites at the TiK edge. *Hydraulic Press Research*, v. 26, n. 4, p. 325-330, 2006.
- 147 RAVEL, B. et al. X-ray absorption edge separation using diffraction anomalous fine structure. *Physical Review B: Condensed Mater and Materials Physics*, v. 60, n. 2, p. 778-785, 1999.

- 148 SHUVAEVA, V. et al. Ti off-center displacements in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  studied by EXAFS. *Physical Review B: Condensed Mater and Materials Physics*, v. 62, n. 5, p. 2969-2972, 2000.
- 149 SHUVAEVA, V. et al. Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ . *Physical Review B: Condensed Mater and Materials Physics*, v. 71, n. 17, p. 174114-174114-8, 2005.
- 150 STEWART, S. J. et al. Influence of N-doping on the structure and electronic properties of titania nanoparticle photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 33, p. 16482-16486, 2006.
- 151 KRÖGER, F. A. et al. *Solid state physics*. 3rd ed. New York: Academic Press, 1956. p. 307.
- 152 MOREIRA, M. L. *Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada a desordem*. 2010. 135 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 153 YIN, J.; ZOU, Z. G.; YE, J. H. Possible role of lattice dynamics in the photocatalytic activity of  $\text{BaM}_{1/3}\text{N}_{2/3}\text{O}_3$  (M=N I, Zn;N+Nb,Ta). *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 26, p. 8888-8893, 2004.
- 154 DUNBAR, T. D. et al. Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: dopant site occupancy. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p. 908-917, 2004.
- 155 FIGUEIREDO, A. T. et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, 2006.
- 156 YAMAMOTO, H.; OKAMOTO, S.; KOBAYASHI, H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications. *Journal of Luminescence*, v. 100, n. 1-4, p. 325-332, 2002.
- 157 BLOCK, B. A.; WESSELS, B. W. Photoluminescence properties of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{BaTiO}_3$  thin films. *Applied Physics Letters*, v. 65, n. 23, p. 25-27, 1994.
- 158 OKAMOTO, S.; YAMAMOTO, H. Emission from  $\text{BaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  controlled by ionic radius of added trivalent ion. *Journal Applied Physics*, v. 91, n. 8, p. 5492-5494, 2002.
- 159 MAKOVEC, D.; SAMARDZIJA, Z.; KOLAR, D. Solid solubility of cerium in  $\text{BaTiO}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 123, n. 1, p. 30-38, 1996.
- 160 OHNUMA, K. et al. Occupational sites of Sm in  $\text{BaTiO}_3$  analyzed by rietveld method and EXAFS. *Ferroelectrics*, v. 332, p. 7-11, 2006.
- 161 ARAUJO, J. P. et al. Erbium implantation in strontium titanate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, v. 192, n. 4, p. 317-322, 2002.

- 162 LONGO, V. M. et al. On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nano structures under UV light. A structural and electronic understanding. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, n. 27, p. 7566-7579, 2010.
- 163 ZHANG, X. et al. Enhancement of the red emission in  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  by addition of rare earth oxides. *Chemical Physics Letters*, v. 434, n. 3, p. 237-240, 2007.
- 164 MA, Q. et al. Novel class of aeschynite structure  $\text{LaNbTiO}_6$ -based orange-red phosphors via a modified combustion approach. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 44, p. 12693-12699, 2007.
- 165 MACARIO, L. R. *Efeito das terras raras nas propriedades ópticas da  $\text{BaMO}_3$  ( $M=\text{Zr}, \text{Ti}$ )*. 2010. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- 166 NASSAR, E. J. et al. Eu(III) incorporation in sol-gel aluminium-yttrium matrix by nonhydrolytic route. *Journal of Luminescence*, v. 111, n. 3, p. 159-166, 2005.
- 167 GASPAROTTO, G. *Luminescência e propriedades estruturais de  $\text{LiTaO}_3$  nanoestruturado dopado com Európio(III) ou Európio(III) e Magnésio*. 2007. 120 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.
- 168 CONSTANTINO, V. R. L.; BIZETO, M. A.; BRITO, H. F. Photoluminescence study of layered niobates intercalated with  $\text{Eu}^{3+}$  ions. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 278, n. 1-2, p. 142-148, 1998.
- 169 ROSA, I. L. V. et al. Synthesis and photoluminescence study of  $\text{La}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{O}_3$  coating on nanometric  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *Material Research Bulletin*, v. 41, n. 10, p. 1791-1797, 2006.
- 170 MAZZO, T. M. et al.  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$  obtained by microwave assisted hydrothermal method: a photoluminescent approach. *Optical Materials*, v. 32, n. 9, p. 990-997, 2010.
- 171 SINGH, N. S. et al. Luminescence, lifetime and quantum yield studies of  $\text{YVO}_4:\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}=\text{Dy}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ ) nanoparticles: concentration and annealing effects. *Chemical Physics Letters*, v. 237, n. 4-6, p. 237-242, 2009.
- 172 SINGH, N. S. et al. Lifetime and quantum yield studies of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{GdVO}_4$  nanoparticles: concentration and annealing effect. *Journal of Applied Physics*, v. 105, p. 064303-064309, 2009.
- 173 YAIPHABA, N. et al. Luminescence, lifetime, and quantum yield studies of redispersible  $\text{Eu}^{3+}$  - doped  $\text{GdPO}_4$  crystalline nanoneedles: core-shell and concentration effects. *Journal of Applied Physics*, v. 107, p. 034301/2-034301/9, 2010.
- 174 STOUWDAM, J. W.; VAN VEGGEL, F. C. J. M. Near-infrared emission of redispersible  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ , and  $\text{Ho}^{3+}$  doped  $\text{LaF}_3$  nanoparticles. *Nano Letters*, v. 2, n. 7, p. 733-737, 2002.



175 YU, M. et al. Fabrication, patterning and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{A}(\text{A}=\text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+})$  phosphor films via sol-gel soft lithography. *Chemical Materials*, v. 14, n. 5, p. 2224-2231, 2002.

---