

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO
EM FÍSICA**



ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

GUILHERME KUBO RIBEIRO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS
LUMINESCENTES DE COMPOSIÇÃO CaTiO_3 : Pr, La, Al**

**INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS
RIO CLARO - SP**

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Guilherme Kubo Ribeiro

**Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados
luminescentes de composição CaTiO_3 : Pr, La, Al**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP

Ano 2019

R484s Ribeiro, Guilherme Kubo
 Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados
 luminescentes de composição CaTiO_3 : Pr, La, Al /
 Guilherme Kubo Ribeiro. -- Rio Claro, 2019
 67 p. : il., tabs.

 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
 (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio
 Claro
 Orientador: Alexandre Mesquita

 1. Nanomateriais. 2. Perovskita. 3. Fotoluminescência.
 4. Praseodímio. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Guilherme Kubo Ribeiro

**Síntese e caracterização de materiais nanoestruturados
luminescentes de composição CaTiO_3 : Pr, La, Al**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (Orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. José Dirceu Vollet Filho

Conceito: Aprovado

Rio Claro/SP, 14 de Junho de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Wellington e Cristina, por todo amor, dedicação e sacrifício que fizeram para que eu pudesse realizar meus sonhos, proporcionando momentos como esse em que posso demonstrar a honra que é tê-los em minha vida. Sem eles nada seria possível ou faria sentido.

Agradeço ao apoio dos meus familiares, em especial minha avó Kazuco e avô Shiro, por terem me criado com sabedoria, serem minha fonte de motivação e alegria e me ajudado em todos os momentos da minha vida. Tenho muito orgulho de vocês e minha eterna gratidão aos dois.

À minha namorada Suelen pelo amor, inspiração e felicidade. Ao auxílio em diversos momentos na confecção deste trabalho e pela sua companhia em minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alexandre Mesquita, por todo apoio acadêmico/pessoal, por compartilhar seu conhecimento, pela amizade e principalmente por sua paciência.

Agradeço ao pessoal do Laboratório de Materiais Cerâmicos pelo auxílio e companhia durante todo o tempo que estive no laboratório.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron/CNPEM pelas medidas de absorção de XANES.

À Dra. Maria Inês Bernardi pelas medidas das técnicas de DRX e luminescência.

À Manuel Roncon pelas medidas de energia dispersiva.

Ao professor Fábio Simões de Vicente pelas medidas de emissão luminescente.

À Leandro Xavier pelas medidas de espectroscopia Raman.

Aos técnicos do Departamento de Física: André, Geraldo e Leandro pelo auxílio na construção do trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de Financiamento 001.

Às agências de fomento: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2013/12993-4 e nº 2013/07909-4 e Fundunesp pelo apoio financeiro.

RESUMO

O titanato de cálcio CaTiO_3 é um material com estrutura de tipo perovskita que tem sido aplicado como luminóforo. É bem estabelecido que a inserção de íons de terra rara no sítio ocupado pelo Ca^{2+} provoca mudanças significativas nas suas propriedades estruturais e produz efeitos luminescentes na faixa do visível. Entretanto não existem trabalhos reportando a inserção do La^{3+} no sítio do Ca^{2+} no que se refere às características estruturais e luminescentes desses materiais. Portanto, o presente trabalho estuda as propriedades fotoluminescentes apresentadas pela matriz à base de titanato de cálcio dopada com praseodímio, lantânio e alumínio. O material foi sintetizado a partir do método Pechini, que se mostrou um método eficaz na preparação de acordo com a caracterização estrutural realizada. A técnica de difração de raio X permitiu identificar que todas as amostras de CaTiO_3 apresentam-se na fase cristalina com simetria ortorrômbica. Através da espectroscopia de absorção de raio X na borda K do Ti^{4+} constatamos a ocorrência de maior simetria do Ti^{4+} em relação aos átomos ao seu redor quando aumentamos a temperatura de calcinação e que a substituição de íons no sítio do Ca^{2+} não altera essa simetria. Em razão do aumento da concentração dos dopantes, tanto no sítio do Ca^{2+} quanto no sítio do Ti^{4+} , foram observadas alterações nos modos de vibração dos espectros Raman. Constatou-se o aumento da torção entre os octaedros de TiO_6 em relação ao aumento da concentração dos dopantes. Nos espectros de luminescência observou-se que o aumento da densidade de defeitos estruturais aumentou a intensidade de emissão de luz tanto em função da concentração de La^{3+} quanto em função da concentração de Al^{3+} .

Palavras Chave: Nanomateriais, Perovskitas, Fotoluminescência, Praseodímio.

ABSTRACT

The calcium titanate CaTiO_3 is a perovskite structure material which has been used as phosphor. It is well established that the incorporation of rare earth ions in the place occupied by Ca^{2+} cause significant changes in their structural properties and produce luminescent effects in the visible range. However, there are no studies reporting the insertion of La^{3+} on the Ca^{2+} site with respect to structural and luminescent characteristics of these materials. So, this work studies the photoluminescent properties presented by the matrix based on calcium titanate doped with praseodymium, lanthanum and aluminum. The material was synthesized by the Pechini method, which proved an effective method of preparation according to the structural characterization performed. The technique of X-ray diffraction showed that all samples are organized and exhibit orthorhombic symmetry. Using X-ray absorption spectroscopy at the K edge of Ti^{4+} , we found that the occurrence of major symmetry of Ti^{4+} with respect to the neighbor atoms when the calcination temperature was increased and that the substitution of ions Ca^{2+} by Pr^{3+} does not change this symmetry. With the concentration of dopants increasing at the Ca^{2+} and Ti^{4+} sites, changes of the vibration modes in the Raman spectra were observed. It was found an increased torque between the TiO_6 octahedra as a function of the increase in concentration of dopants. In the luminescence spectra, increasing the structural defect density enhanced the light emission intensity as a function of the La^{3+} and Al^{3+} concentrations.

Keywords: Nanomaterials; Perovskite; Photoluminescence; Praseodymium.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da estrutura perovskita ABO_3 . As esferas laranjas no vértice da estrutura ortorrômbica representam os átomos de cálcio, as esferas azuis nos centros da face representam átomos de oxigênio e a esfera verde no centro da estrutura representa o átomo de titânio	15
Figura 2: Diagrama de níveis de energia representando o processo de excitação e emissão de um material hipotético	19
Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando os processos de absorção, fluorescência e fosforescência	20
Figura 4: Esquema representativo do método Pechini para a estrutura perovskita $CaTiO_3$...	22
Figura 5: Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras à base de $CaTiO_3$ dopada com Pr (quantidade fixa em 1%) e variando a concentração de La em 5% e 10%	26
Figura 6: Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras à base de $CaTiO_3$ dopada com Pr (quantidade fixa em 0,2%) e variando a concentração de Al em 0,2%, 1%, 5% e 10%	27
Figura 7: Representação geométrica da difração em sólidos onde os traços vermelhos representam as ondas incidentes e os traços azuis representam as ondas difratadas	29
Figura 8: Representação esquemática do espectro de absorção de raio X e das transições eletrônicas correspondentes às características do espectro.....	32
Figura 9: Difração de raio X para o titanato de cálcio puro (CT) nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C. Temos o material amorfo para a temperatura de 500 °C e apresentando fase cristalina nas temperaturas de 600 e 700 °C. o índices de Miller foram indexados ao picos correspondentes na amostra calcinada à 700 °C.....	36
Figura 10: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com La com 5% e 10% calcinado nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C. Após a dopagem do material com diferentes concentrações de La, as amostras permanecem amorfas à temperatura de 500 °C e apresentam ordenamento estrutural à 700 °C.....	37
Figura 11: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com 1% de Pr (fixo para as duas amostras) e variando a concentração de La em 5% (CL5TP1) e 10% (CL10TP1)	38
Figura 12: Difração de raio X para as amostras contendo titanato de cálcio dopado com praseodímio no sítio do cálcio, variando a quantidade de praseodímio em 0,2% (CP0,2T), 0,5% (CP0,5T) e 1% (CP1T) à temperatura de 700° C.....	39

Figura 13: Difração de raio X para a amostra contendo titanato de cálcio dopada com praseodímio fixo em 0,2% no sítio do cálcio e variando a quantidade de alumínio em 0,2% (CP0,2TA0,2), 1% (CP0,2TA1), 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10) no sítio do titânio; todas as amostras calcinadas à temperatura de 700° C.....	40
Figura 14: (a) Espectro Xanes para a borda K do Ti para amostras de CT puro calcinadas à temperaturas de 400, 500, 600 e 700 ° C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES	43
Figura 15: (a) Espectros XANES na borda K do Ti para amostras CaTiO ₃ :La, Pr em função da concentração: a matriz pura (CT), variando a concentração de La no sítio de Ca em 5% e 10% (CL5T e CL10T), variando a concentração de La no sítio de Ca e com a concentração de Pr fixa em 1% no mesmo sítio (CL5TP1 e CL10TP1), para temperatura de calcinação de 700 °C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES	44
Figura 16: (a) Espectros XANES na borda K do Ti para amostras CaTiO ₃ : Pr, Al em função da concentração, fixa de Pr em 0,2% no sítio do Ca e variando o Al no sítio do Ti em 0,2% (CP0,2TA0,2), em 1% (CP0,2TA1), em 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10), todas à temperatura de calcinação de 700 °C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES	45
Figura 17: Espectros Raman das amostras de CT tratadas termicamente a 500, 600 e 700 °C	47
Figura 18: Espectros Raman para diferentes composições sob a mesma temperatura de 700 °C.....	49
Figura 19: Espectros Raman resultante da inserção de Al no sítio do Ti sob a temperatura de 700 °C.....	50
Figura 20: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado de CL10TP1	51
Figura 21: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado de CL10TP1	51
Figura 22: a) Espectro de fotoluminescência do CT puro para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação	53
Figura 23: a) Espectro de fotoluminescência do CL5T para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação	54

Figura 24: a) Espectro de fotoluminescência do CL10T para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação	54
Figura 25: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com 10% e 5% de La e 1% de Pr para a temperatura de 700 °C	56
Figura 26: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com Pr com as quantidades de 0,2%, 0,5% e 1% para a temperatura de 700 °C.....	57
Figura 27: Espectro de fotoluminescência para o CTA dopado com Pr com a quantidade de 0,2% fixa para diferentes quantidades de Al para a temperatura de 700 °C.....	58
Figura 28: Espectro de fotoluminescência das amostras com diferentes concentrações de dopantes produzidas à temperatura de calcinação de 700 °C	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reagentes utilizados na preparação das amostras	24
Tabela 2: Lista dos códigos utilizados para as composições das amostras sintetizadas	28
Tabela 3: Cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas	41
Tabela 4: Modos Raman e seus comportamentos estruturais correspondentes.....	48

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 PEROVSKITAS	15
2.2 SISTEMAS CaTiO₃:Pr, La, Al	16
2.2.1 TERRAS RARAS	17
2.3 LUMINESCÊNCIA	18
2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS	21
3 OBJETIVOS	23
4 MATERIAIS E METODOLOGIA PARA A SÍNTESE DAS AMOSTRAS	24
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS	24
4.2 SÍNTESES DAS AMOSTRAS	25
5 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	29
5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	29
5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	30
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	32
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	33
6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	34
6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X	34
6.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	34
6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN	34
6.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	34
6.5 ESPECTROSCOPIA DE FOTOLUMINESCÊNCIA	34
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
7.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DA TEMPERATURA	35
7.2 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X	

EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA	42
73 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN EM FUNÇÃO DA COMPOSIÇÃO E TEMPERATURA	48
74 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
75 CARACTERIZAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA E COMPOSIÇÃO	52
8. CONCLUSÃO.....	60
9. REFERÊNCIAS.....	61

1. Introdução

Nos últimos anos tem surgido um grande interesse no desenvolvimento de novos materiais e métodos eficientes buscando ampliar os estudos em nanociência e aplicabilidade da nanotecnologia. A partir da manipulação de átomos e moléculas é possível produzir novos materiais e dispositivos cada vez mais presentes em nosso cotidiano [1-2]. Pode-se classificar como nanomateriais os sistemas que apresentam propriedades físicas e químicas diferentes dos seus equivalentes macroscópicos, como consequência de possuírem dimensões espaciais entre 1 e 100 nanômetros, sendo o grande diferencial desses materiais a potencialização dessas propriedades, preservando ou modificando suas características, proporcionando uma imensa gama de aplicações tecnológicas.

Os estudos voltados a esses materiais variam de acordo com sua aplicação, composição, estrutura, desempenho e a compreensão do fenômeno físico presente [3-5]. Por exemplo, materiais que normalmente são bons condutores de eletricidade, quando em escala nanométrica, podem se tornar isolantes ou vice-versa. O óxido de titânio e o óxido de zinco são largamente utilizados em painéis solares pois tornam-se transparentes quando em escala nanométrica. Essa é uma propriedade muito interessante e desejável para a fabricação, por exemplo, de produtos cosméticos utilizados na proteção da luz solar [6].

Dentre os materiais estudados, os luminóforos possuem propriedades interessantes como a fotoluminescência em temperatura ambiente e possibilidade de aplicação em tubos de raios catódicos, lasers, lâmpadas, concentradores solares, radiologia médica incluindo cintiladores e diodos emissores de luz [7-14]. Titanatos, tungstatos, zirconatos têm sido foco dos estudos em razão de apresentarem fotoluminescência em temperatura ambiente [15]. Atribui-se ao fenômeno de luminescência a influência da estequiometria, do íon dopante e de sua concentração, da matriz hospedeira, da presença de compensadores de carga, da transferência de carga entre a matriz hospedeira e íon terra-rara emissor e o uso de diferentes métodos de síntese.

Desde a publicação dos resultados que relatam emissão vermelha de titanato de cálcio dopado com praseodímio ($\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$), o estudo e desenvolvimento deste material visando aplicações como o luminóforo tem recebido muita atenção [8][16-18]. Muitos esforços têm sido empregados para melhorar as propriedades ópticas deste material, como intensidade de excitação/emissão e decaimento fosforescente [17-22]. Para este propósito, diferentes métodos de síntese, co-dopagem, controle de tamanho de partícula ou tipo de método de calcinação são utilizados [17-22]. A co-dopagem de $\text{CaTiO}_3: \text{Pr}^{3+}$ com Bi^{3+} melhora a excitação UV na faixa

espectral de 370-390 nm [22-23], enquanto o aumento da intensidade de fotoluminescência (FL) de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ também pode ser alcançado pela adição de H_3BO_3 ou B_2O_3 em fluxo [22][24-25]. Cátions Na^+ ou Ag^+ em substituição a Ca^{2+} , cátions trivalentes como Al^{3+} ou cátions divalentes como Mg^{2+} ou Zn^{2+} para substituir Ti^{4+} também foram usados como um método que melhorou a emissão vermelha ou pós-luminescência [17][22]. Esta melhoria é atribuída à formação de centros de aprisionamento relacionados à redução de defeitos de Pr^{3+} devido à compensação de carga e aumento da transferência de energia de CaTiO_3 para Pr^{3+} [10][22][25-26]. Se não houver nenhuma outra compensação de carga, alguns defeitos indesejáveis, como do Ti^{3+} e das vacâncias de oxigênio, podem se formar perto do Pr^{3+} , o que pode contribuir para extinguir a emissão do Pr^{3+} . Assim, cátions monovalentes em substituição a íons Ca^{2+} e cátions trivalentes em substituição a Ti^{4+} são usados para se obter compensação de carga. Por outro lado, a vacância de cálcio pode ser promovida para também alcançar compensação de carga, devido ao fato de que Pr^{3+} é geralmente considerado ocupando o sítio de Ca^{2+} [10].

Tem sido mostrado na literatura que a substituição de íons Pr^{3+} nos sítios ocupados pelo Ca^{2+} no CaTiO_3 causa mudanças nas propriedades estruturais e luminóforas. O aumento do pico de luminescência centrado em 612 nm, próximo do vermelho ideal, está diretamente relacionado com as falhas provocadas na rede, favorecendo a propriedade ótica do material por compensação de carga e a inserção do íon Pr^{3+} influencia na intensidade da emissão devido à transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor.

Portanto este trabalho estuda um destes materiais, a matriz CaTiO_3 sob a substituição de Pr, La e Al nos sítios de cálcio e titânio, para a criação de defeitos que proporcionem um aumento da luminescência. Foram realizadas caracterizações que nos permitiram compreender a influência das diferentes propriedades estruturais na fotoluminescência. Um objetivo adicional proposto foi a utilização de um método de síntese apropriado para a formação do material na escala nanométrica, sendo a intensidade fotoluminescente do Pr^{3+} no CaTiO_3 dependente do método de preparação e composição do material[20][26].

2. Fundamentação Teórica

2.1 Perovskitas

São compostos que apresentam fórmula geral ABO_3 , sendo o átomo A o cátion modificador de rede enquanto que B é o átomo formador de rede. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente, enquanto que o átomo B pode ser trivalente, tetravalente ou pentavalente [27], sendo o raio do cátion A maior que o raio do cátion B. A família de óxidos de perovskita é provavelmente a família de óxidos mais estudada e o interesse em compostos pertencentes a esta família de estruturas cristalinas surge na grande variedade de propriedades apresentadas e na flexibilidade de acomodar quase todos os elementos do sistema periódico [28], o que permite um maior controle das propriedades físicas e químicas do material e a manutenção de sua estrutura básica mesmo apresentando altas concentrações de defeitos. Dada a alta aptidão tecnológica desses compostos, os mesmos podem ser utilizados em memórias não voláteis (RAM) [29-30], sensores de pressão [31], suportes catalíticos [32-33], sensores de gás/chama [34], varistores [35] e materiais fotoluminescentes [36-37]. A cela unitária típica da perovskita pode ser visualizada na figura 1 abaixo.

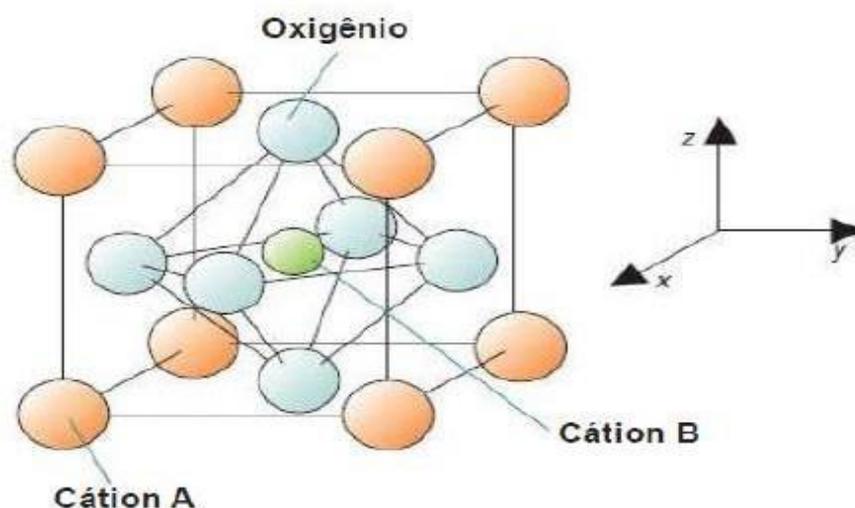


Figura 1: Representação da estrutura perovskita ABO_3 . As esferas laranjas no vértice da estrutura ortorrômbica representam os átomos de cálcio, as esferas azuis nos centros da face representam átomos de oxigênio e a esfera verde no centro da estrutura representa o átomo de titânio [38].

2.2 Sistemas CaTiO₃: Pr, La, Al

A matriz à base de titanato de cálcio (CaTiO₃) é uma solução sólida de estrutura perovskita ABO₃ do tipo ortorrômbica, apresentando grupo espacial Pbnm, que tem sido amplamente estudada tanto pela sua estrutura quanto pelo seu potencial tecnológico [39-40]. Tal perovskita luminófora tem atraído muita atenção, constituindo uma das mais importantes classes de óxidos mistos e muitos estudos têm sido direcionados à sua aplicação em dispositivos eletro-ópticos [40-42]. Esta cerâmica é um semicondutor de banda larga (3,0 – 4,0 eV), não apresenta anisotropia e exibe fotoluminescência na região do visível no estado amorfo a temperatura ambiente [43].

Está bem estabelecido na literatura que a inserção de dopantes, tais como as terras raras, promovem efeitos nas propriedades estruturais e luminóforas das matrizes hospedeiras. Substituições realizadas no sítio do Ca²⁺ podem afetar a simetria desse óxido e criar cátions ou vacâncias de oxigênio que influenciam as bandas de energia significativamente e são os principais determinantes da estrutura eletrônica desses materiais, podendo ser utilizados dopantes como La, Sm e Na [44]. Por exemplo, a substituição de íons Pr³⁺ nos sítios ocupados pelo Ca²⁺ na matriz CaTiO₃, formando o sistema CaTiO₃: Pr que sob excitação de luz ultravioleta, exibe luminescência próximo do vermelho ideal devido à transição ¹D₂→³H₄ típica do praseodímio [10][45-47]. O CaTiO₃ apresenta alta concentração de aglomerados de TiO₅ enquanto que o CaTiO₃ dopado com Pr apresenta baixa concentração desses aglomerados, resultando em um decréscimo de fotoluminescência da matriz dominando a fotoluminescência do Pr [48]. O aumento do pico de luminescência centrado em 612 nm está diretamente relacionado com as falhas provocadas na rede, favorecendo a propriedade ótica do material por compensação de carga e a inserção do Pr³⁺ influencia na intensidade da emissão devido à transferência de carga entre a matriz hospedeira e o íon terra-rara emissor. A luminescência de perovskitas cerâmicas dopadas com terras raras tornou-se atrativa nos últimos tempos pela possibilidade de aplicação tecnológica como um “*display*” [49].

2.2.1 Terras raras

São os elementos pertencentes ao grupo dos metais lantanídeos, além de escândio e ítrio, os quais possuem importância tecnológica. O consumo de ácido sulfúrico pode ser utilizado como parâmetro de desenvolvimento industrial de um país, analogamente, o consumo de terras raras (TR) está associado a uma medida do desenvolvimento de uma nação em tecnologia de ponta [50]. Os íons de terras raras são usados para dopar óxidos do tipo “*perovskita*” para investigar centros de energias locais [51-52] e também para provocar mudanças no comportamento óptico dos mesmos [53]. Os espectros de emissão e excitação dos íons de terras raras têm sido extensivamente estudados fazendo com que esses elementos motivem o interesse na sua utilização como dopante. Como geralmente esses elementos ocorrem no estado de oxidação 3+, possuindo raios iônicos bastante próximos, as terras raras sempre são encontradas simultaneamente em seus minerais (isto é, um mineral contendo terra rara sempre apresenta misturas desses elementos, sejam leves ou pesadas). Essas características similares quanto ao tamanho dos íons e ao estado trivalente, em particular no caso dos lantanídeos, são decorrentes das configurações eletrônicas, que assumem a forma $[Xe] 6s^2, 4f^n, 5d^x$ com $0 \leq n \leq 14$ e $x = 1$ para La, Ce, Gd e Lu ($x = 0$ para os demais), no caso dos átomos neutros no estado fundamental. Assim, a formação de íons trivalentes é facilmente visualizada pela perda dos elétrons $6s^2$ e $5d^1$, no caso de La, Ce, Gd e Lu, ou da perda dos elétrons $6s^2$ e um elétron $4f^n$, no caso dos demais, dando origem a cátions com uma distribuição do tipo $[Xe] 4f^{n-1}$ [54].

O preenchimento dos orbitais $4f$ promove um fenômeno conhecido como contração lantanídica, própria dos lantanídeos, consistindo na diminuição dos raios atômicos e iônicos com o aumento do número atômico, efeito contrário ao esperado nas demais famílias. O preenchimento dos orbitais $4f$, que possuem baixa capacidade de blindagem e são de natureza interna (isto é, seu máximo de distribuição radial ocorre mais internamente em relação aos orbitais $5s$, $5p$ e $6s$), resulta em um aumento da carga efetiva sobre os elétrons da configuração fechada $[Xe]$. Isso ocorre pois o aumento da repulsão intereletrônica é largamente superado pelo aumento da carga nuclear, o que resulta numa diminuição contínua dos raios atômicos e iônicos dos lantanídeos e fazendo com que os mesmos se comportem quimicamente de maneira muito similar [54]. O elemento utilizado neste trabalho, Pr^{3+} , é bem conhecido pela sua eficiente emissão entre as regiões do azul e do vermelho visível, de acordo com a matriz hospedeira, sua concentração e condições de excitação [55].

2.3 Luminescência

A definição de luminescência é a de um material (seja sólido, líquido, gasoso, orgânico ou inorgânico) [56] que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética (luz) à partir de estados eletrônicos excitados [57-58]. Um esquema de material fotoluminescente pode ser considerado consistindo de uma matriz hospedeira e o centro luminescente, também chamado de ativador. O processo de luminescência inicia com a radiação de excitação sendo absorvida pelo ativador e levando-o ao estado excitado. O estado excitado retorna ao estado fundamental emitindo radiação. Pode ocorrer um processo não radiativo no caso em que a energia do estado excitado é transmitida para a rede em forma de energia térmica (fônons) [15].

Na figura 2 são representados, para um material hipotético, os processos de excitação e emissão entre estados de energia pertencentes à banda de condução e valência [59], sendo E_0 o estado fundamental e de E_1 a E_5 os estados excitados. Na ausência de uma energia de excitação apenas o estado fundamental é ocupado enquanto que após a excitação o estado E_5 passa a ser ocupado. Os intervalos de energia entre os estados adjacentes E_2 a E_6 são pequenos ao passo que os níveis excitados E_1 e E_2 possuem um intervalo maior de energia. Quando o intervalo entre um estado excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, pode ocorrer um decaimento não radiativo pela emissão de fônon (aumentando o estado vibracional da rede) enquanto que o decaimento radiativo, resultando na emissão de um fóton, ocorre apenas quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando um elétron é excitado para o nível E_5 , o elétron atinge o nível E_2 por perda de energia. Este elétron decai radiativamente para o estado E_1 ou fundamental E_0 em consequência do intervalo entre E_1 e E_2 estar acima desse valor crítico.

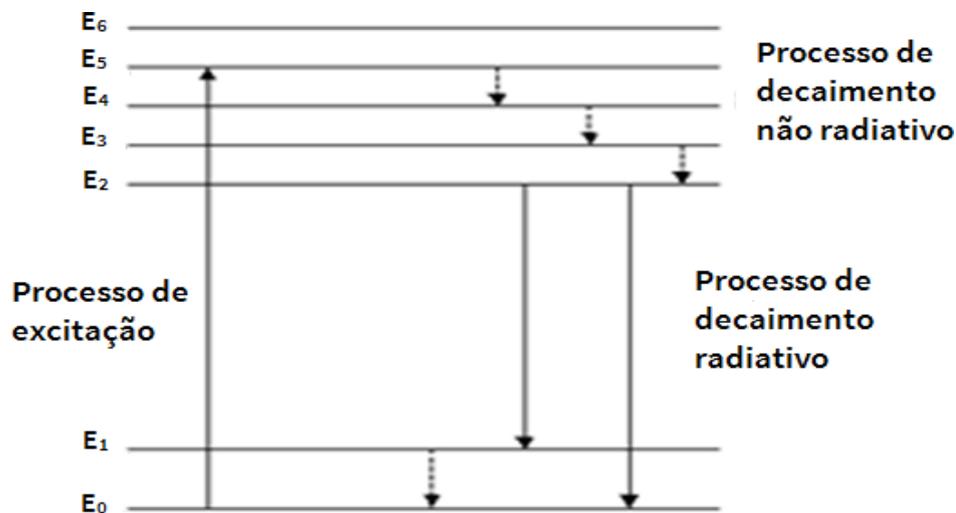


Figura 2: Diagrama de níveis de energia representando o processo de excitação e emissão de um material hipotético [15].

A luminescência pode ser separada em duas categorias dependendo da natureza do estado excitado: fluorescência e fosforescência [60]. A figura 3 abaixo ilustra os modos de decaimento de um elétron após encontrar-se no estado fundamental S_0 e absorver energia, ocorrendo a promoção para estados excitados (S_1 ou S_2). O retorno do elétron após a absorção de energia para o estado fundamental pode ser de forma não radiativa pelo processo de conversão interna, em que a energia é transferida para a rede na forma de fonôns, ou o processo pode envolver emissão de fótons através da fluorescência ou fosforescência. A fluorescência consiste na emissão de luz à partir de um estado excitado no qual o elétron excitado não muda a orientação de spin, continuando desemparelhado (singleto \rightarrow singleto ou tripleto \rightarrow tripleto). Consequentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton. A fosforescência ocorre quando há uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), no qual o elétron excitado muda a orientação de spin ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no orbital fundamental, levando um tempo maior para o decaimento. Para a fluorescência temos um tempo de vida na escala de nanossegundo enquanto que para a fosforescência a taxa de emissão é lenta, estando o tempo de vida compreendido entre milissegundos e segundos. Os dois processos estão representados abaixo através do diagrama de Jablonski [57][60]:

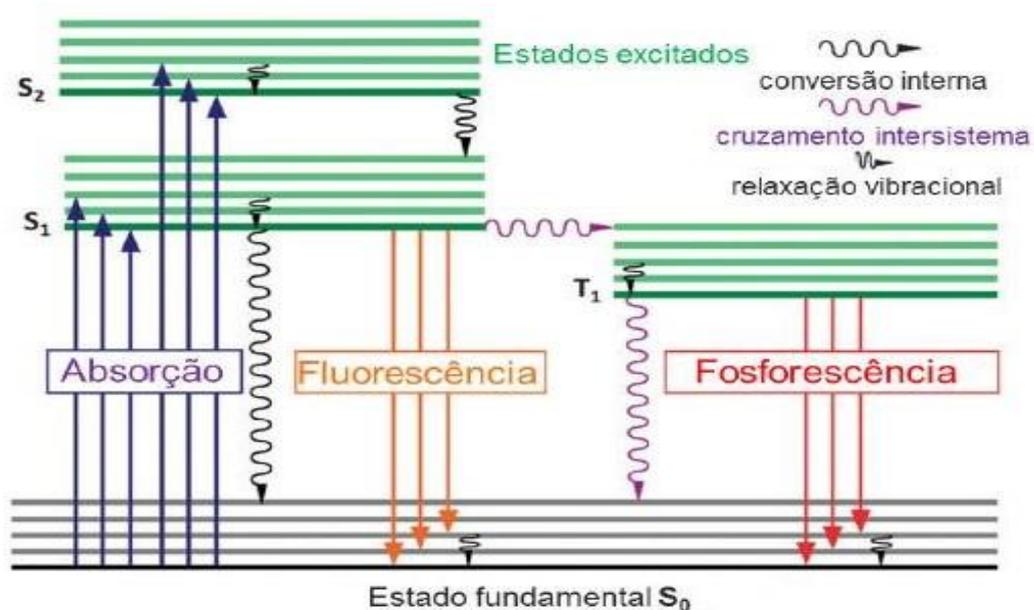


Figura 3: Diagrama de Jablonski simplificado ilustrando os processos de absorção, fluorescência e fosforescência [60].

Para a fosforescência temos que o retorno ao estado fundamental é através do cruzamento intersistema. O cruzamento intersistema ocorre através da transição não radiativa do estado excitado singlete S_1 para o estado excitado tripleto T_1 e vice-versa. Quando a molécula retorna do estado T_1 para o estado fundamental S_0 , ela pode emitir energia em comprimentos de onda maiores, caracterizando a fosforescência. A transição $T_1 \rightarrow S_0$ é uma transição proibida por spin, mas ainda assim pode ser observada por causa do acoplamento spin-órbita [60].

2.4 Método dos precursores poliméricos

Para a síntese de titanato de cálcio (CT) tem-se utilizado diferentes métodos porém a reação de estado sólido entre TiO_2 e CaCO_3 ou CaO demonstrou-se desvantajosa por uso de altas temperaturas de processamento e contaminação por impurezas com uma distribuição não uniforme de tamanhos de partículas [61]. Com a finalidade de atenuar esses problemas outros métodos têm sido relatados, sendo utilizado nesse trabalho o método dos precursores poliméricos. Esta rota química foi proposta por Pechini para a fabricação dos materiais na forma de pó [62]. O método consiste em formar uma cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação. No processo chamado quelação, os grupos nitratos, carbonatos ou acetatos dos sais são trocados por grupos citratos em uma solução aquosa através de um ácido carboxílico, em geral ácido cítrico (agente quelante), formando um citrato metálico. A esta solução é adicionado um álcool, como o etilenoglicol (agente polimerizante). Como resultado de sucessivas reações entre o grupo hidroxila alcoólico e o grupo ácido carboxílico, ocorre a formação de uma cadeia orgânica, onde os íons estão distribuídos aleatoriamente, por meio da reação de esterificação.

Após a formação do material, essa resina polimérica sofre um tratamento térmico entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ e $400\text{ }^\circ\text{C}$ para a pirólise, eliminando material orgânico e água. Assim, durante o processo de calcinação, os íons presentes no material são oxidados para a formação da fase desejada. O processo dos precursores poliméricos mostra-se vantajoso em relação a outros métodos, pois permite alto controle estequiométrico, por ser um processo de simples execução, possuir baixo custo e não necessitar de nenhum tipo de atmosfera especial ou vácuo para sua realização [63]. A figura 4 ilustra o processo do método Pechini para o composto CaTiO_3 , o citrato metálico resultante da complexação do ácido cítrico com metais (a) e poliéster após reação de esterificação do citrato com etilenoglicol (b). As esferas azuis representam os átomos de Ti, as brancas os átomos de H, as vermelhas os átomos de O, as cinzas os átomos de C e as verdes os átomos de Ca.

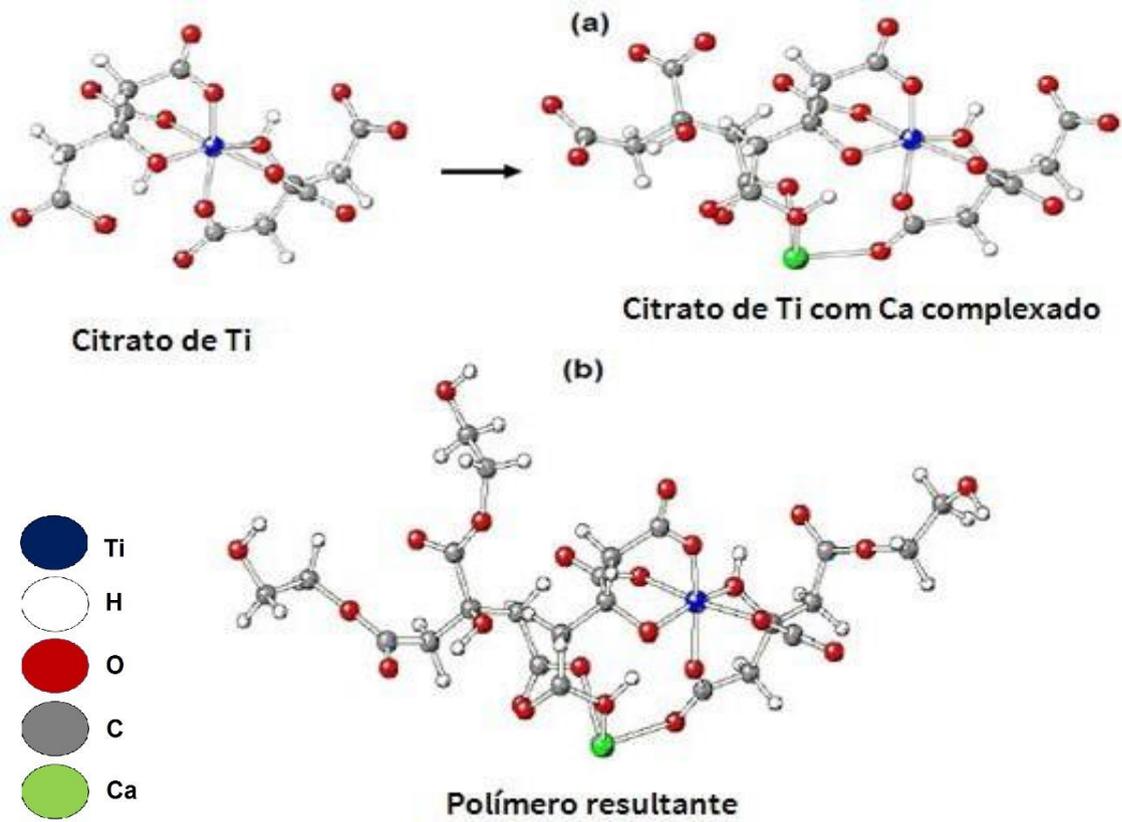


Figura 4: Esquema representativo do método Pechini para a estrutura perovskita CaTiO_3 [63].

3. Objetivos

Este trabalho de mestrado teve como principal objetivo a obtenção de amostras do sistema CaTiO_3 dopado com Pr, La e Al em diferentes sítios e concentrações. A partir desse material caracterizar suas propriedades estruturais e fotoluminescentes e correlacionar com a inserção dos dopantes. Para as caracterizações estruturais foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raios X (XANES), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoluminescência. Para atingir esse objetivo, as amostras nanoestruturadas foram obtidas através do método dos precursores poliméricos. Além disso foram avaliadas a viabilidade para a síntese dos materiais em escala nanométrica pelo método dos precursores poliméricos.

4. Materiais e metodologia

4.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados para a preparação e dopagem das amostras estão apresentados na tabela 1:

Tabela 1 - Reagentes utilizados na preparação das amostras.

Reagente	Fórmula	Pureza	Procedência
Etilenoglicol puro	HOCH ₂ CH ₂ OH	Max impureza 0,5%	Synth
Ácido cítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	Synth
Ácido nítrico	HNO ₃	65%	Vetec Aldrich
Óxido de praseodímio	Pr(NO ₃) ₃	99,9%	Alfa Aesar
Nitrato de lantânio	La(NO ₃) ₃ . 6H ₂ O	99%	Vetec
Nitrato de cálcio	CaN ₂ O ₆ . 4 H ₂ O	≥ 99%	Aldrich
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	98%	Aldrich
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	98%	Vetec

4.2 Sínteses das amostras

As amostras de CaTiO_3 : Pr, La, Al foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos (MPP), uma variante do método Pechini. Esse método tem-se mostrado um processo adequado para a síntese dos materiais pois são reportados maiores efeitos luminescentes do CaTiO_3 : Pr em escala nanométrica e com os elementos constituintes desorganizados na amostra [10]. No processo de síntese, o citrato de titânio foi obtido pela dissolução do isopropóxido de titânio (IV) em solução aquosa de ácido cítrico, sob agitação e temperatura próxima a $70\text{ }^\circ\text{C}$. Após a homogeneização da solução de citrato de Ti, CaCO_3 foi adicionado lentamente e, posteriormente, foi adicionado $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, foi adicionado o precursor do íon terra rara de interesse, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, previamente em ácido nítrico para sua dissolução aumentando assim o pH da solução final. A fim de promover a polimerização do citrato, através da reação de poliesterificação, foi adicionado etilenoglicol e a solução foi mantida em agitação. A razão em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada como 60/40 (razão em massa). Nitrato de cálcio tetrahidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, isopropóxido de titânio $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$, óxido de praseodímio Pr_2O_3 , nitrato de lantânio hexahidratado etilenoglicol $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, nitrato de alumínio nonahidratado $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ foram utilizados como materiais. A resina polimérica obtida foi calcinada a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h para obtenção do “*puff*”¹ e o retorno das amostras à temperatura ambiente se deu pela inércia do forno. O material livre de matéria orgânica foi desaglomerado e submetido a tratamento térmico a 500 , 600 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. As figuras 5 e 6 representam fluxogramas apresentando de forma sucinta o processo de síntese das amostras.

¹ Espuma resultante da resina pirolisada à $400\text{ }^\circ\text{C}$.

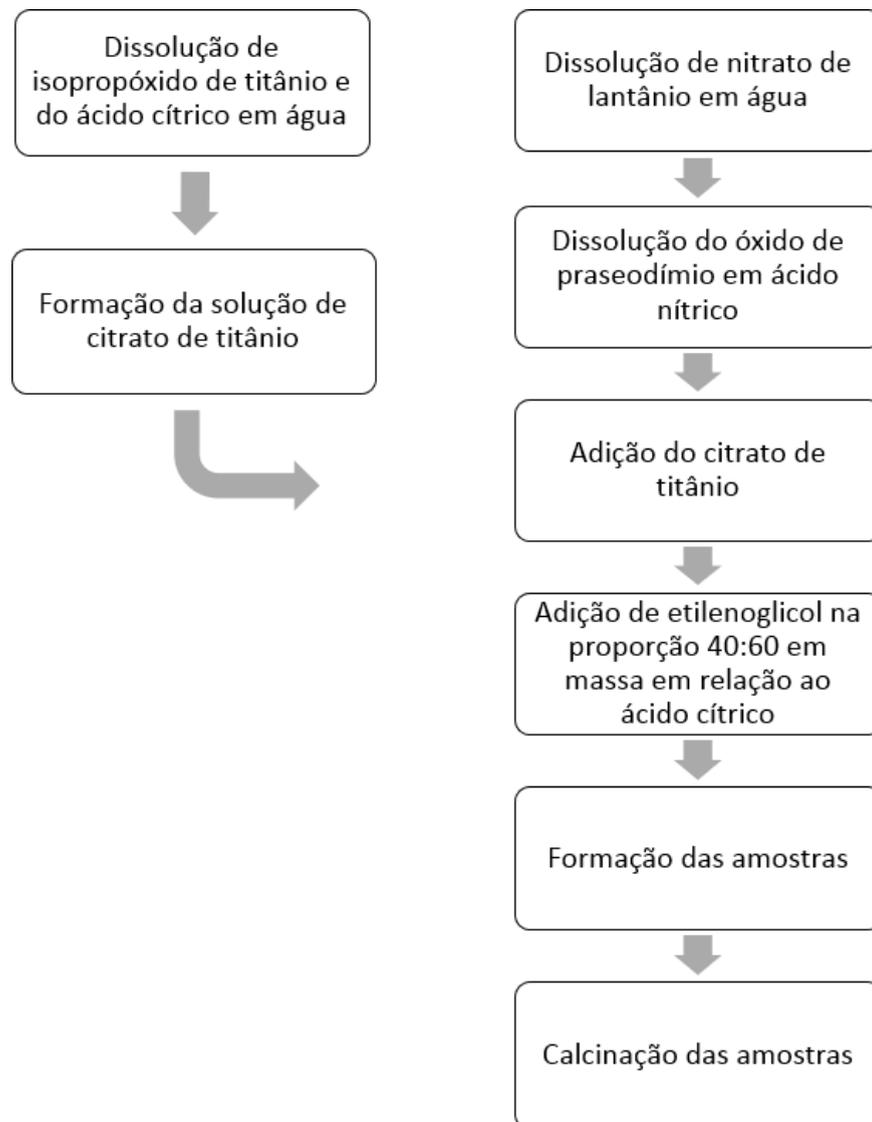


Figura 5: Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras à base de CaTiO_3 dopada com Pr (quantidade fixa em 1%) e variando a concentração de La em 5% e 10%.

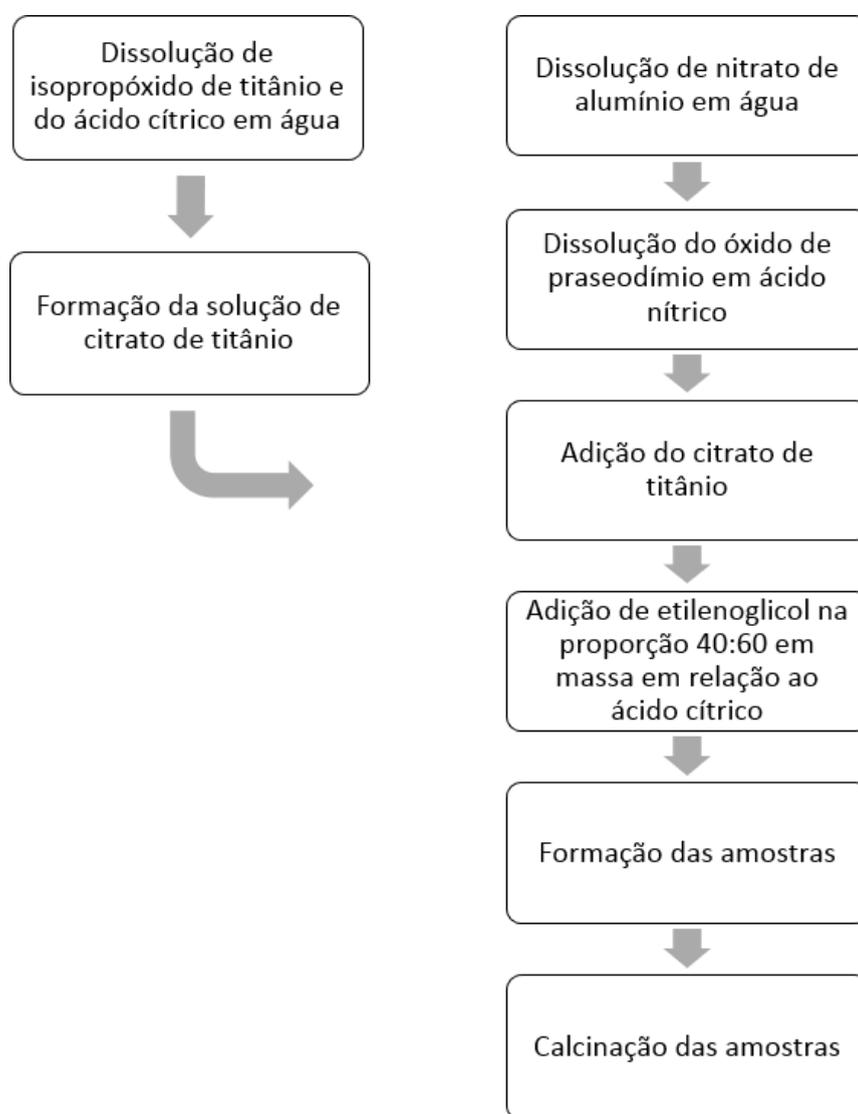


Figura 6: Fluxograma ilustrando o processo de síntese das amostras à base de CaTiO_3 dopada com Pr (quantidade fixa em 0,2%) e variando a concentração de Al em 0,2%, 1%, 5% e 10%.

Assim foram preparadas amostras dos sistemas $\text{Ca}_{0,99-1,50x}\text{La}_x\text{Pr}_{0,01}\text{TiO}_3$ (CaTiO_3 : Pr, La) e $\text{Ca}_{0,99}\text{Pr}_{0,01}\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ (CaTiO_3 : Pr, Al). Para as amostras CaTiO_3 : Pr, La, foram preparadas amostras sem a adição de Pr e com $x = 0,00$ CT, $x = 0,05$ (CL5T) e $x = 0,10$ (CL10T). Foram também preparadas amostras com Pr (1%) $x = 0,05$ (CL5TP1) e $x = 0,10$ (CL10TP1). Preparamos amostras variando Pr, $\text{Ca}_{1-x}\text{Pr}_x\text{TiO}_3$ (CaTiO_3 : Pr) com $x = 0,002$ (CP0,2T), $x = 0,005$ (CP0,5T) e $x = 0,01$ (CP1T). Por fim fixamos a quantidade de Pr em 0,2% e produzimos amostras com $\text{Ca}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-y}\text{Al}_y\text{O}_3$ com $y = 0,002$ (CP0,2TA0,2), $y = 0,01$ (CP0,2TA1), $y = 0,05$ (CP0,2TA5) e $y = 0,10$ (CP0,2TA10) à temperatura de 700 °C.

Tabela 2 - Lista dos códigos utilizados para as composições das amostras sintetizadas.

Código Utilizado	Amostras
CT	CaTiO ₃
CL5T; CL10T	Ca _{0,99-1,5x} La _x TiO ₃ x = 0,05 e x = 0,1
CL5TP1; CL10TP1	Ca _{0,99-1,5x} La _x Pr _{0,01} TiO ₃ x = 0,05 e x = 0,1
CP0,2T; CP0,5T; CP1T	Ca _{0,99-1,5x} Pr _x TiO ₃ x = 0,002; x = 0,005; x = 0,01
CP0,2TA0,2; CP0,2TA1; CP0,2TA5; CP0,2TA10	Ca _{0,998} Pr _{0,002} Ti _{1-y} Al _y O ₃ y = 0,002, y = 0,01; y = 0,05 e y = 0,1

5. Técnicas Experimentais

5.1 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica de caracterização estrutural importante e presente na ciência dos materiais. Através da interação de radiação eletromagnética com pequeno comprimento de onda (da ordem do espaçamento atômico dos sólidos) com a matéria são produzidos padrões de difração que possibilitam identificação e caracterização de materiais. Podemos assim obter dados do arranjo dos átomos através do fenômeno de interferência construtiva e destrutiva regida pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância entre planos atômicos de uma célula unitária e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado. Na equação (1) temos que a diferença de fase entre as duas ondas é $2(d\sin\theta)$; quando a diferença de fase for múltiplo inteiro λ , ocorrerá interferência construtiva e difração máxima para n inteiro. Na figura 7 é mostrado o esquema de difração de Bragg considerando os planos formados por átomos ordenados.

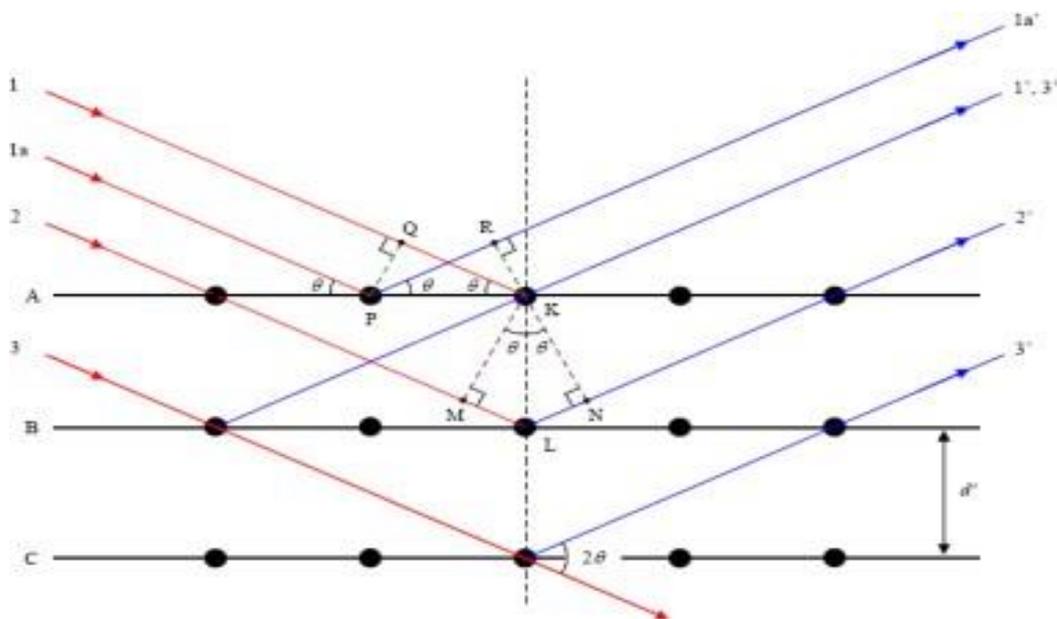


Figura 7: Representação geométrica da difração em sólidos onde os traços vermelhos representam as ondas incidentes e os traços azuis representam as ondas difratadas [64].

Na figura 7 os feixes em vermelho representam o raio X incidindo na amostra, indicados como 1, 1a,2 e 3, e após a interação com a matéria temos a emissão de onda eletromagnética representado por 1a', 1'3',2' e 3'. A, B e C são os planos cristalinos formados pela ordenação dos átomos, também denominados planos interatômicos.

5.2 Espectroscopia de absorção de Raio X

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é conhecida desde 1920, mas apenas em 1970 foi formulada a teoria pelos cientistas Sayers, Stern e Lytle [65-67], que permanece aceita até hoje. Representa a relação entre o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raio X em função da energia da radiação incidente. Quando um material é atravessado por um feixe de fótons de raios X, a intensidade do raio incidente I_0 , decresce dependendo das características de absorção do material irradiado. Esse decréscimo dI para um dado material é dado por:

$$dI = -\mu(E)I dx \quad (2)$$

onde dx é a trajetória da radiação que atravessa o material. Integrando a equação acima sobre a espessura total x , obtém-se a lei de Beer-Lambert:

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (3)$$

onde I é a intensidade transmitida pela amostra.

O espectro de absorção de raios x fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação de elétrons localizados em níveis $1s$ ou $2p$ através da absorção de raios X. O espectro XAS pode ser dividido em três regiões principais:

1. Região de pré-borda (*pre-edge*): Refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas variações na intensidade no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;
2. Borda de absorção (*edge*): Região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor.

3. Transições para o estado do contínuo: Corresponde a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregada para o fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

3.1 Região do XANES (*X-ray absorption near edge structure*): Compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. No espectro XANES o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem de distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristalóquímicas do átomo absorvedor como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

3.2. Região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*): A absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [68].

A figura 8 mostra o espectro de absorção de raio X indicando a transição eletrônica associada a cada região :

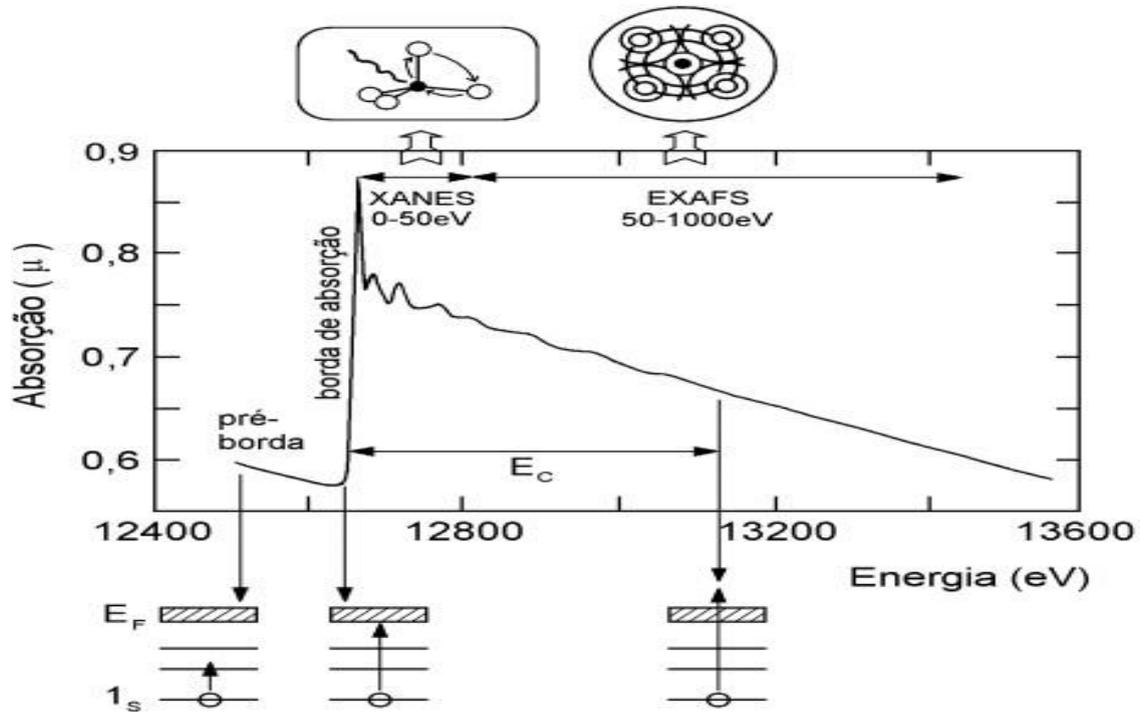


Figura 8: Representação esquemática do espectro de absorção de raio X e das transições eletrônicas correspondentes às características do espectro [68].

5.3 Espectroscopia Raman

Baseada no efeito Raman, em que ocorre um espalhamento inelástico da luz pela matéria, onde parte da luz espalhada tem uma frequência diferente da radiação que foi incidida inicialmente [69].

O espectro Raman é formado quando um feixe de luz monocromático atinge a amostra fazendo com que moléculas sofram uma alteração em sua polarizabilidade molecular enquanto vibram. Portanto a espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização (não destrutiva) que fornece informação estrutural e dos modos vibracionais do material estudado considerando a vibração da matéria de acordo com a energia cedida [69]. Enquanto que a difração de Raio X estuda a simetria estática do material temos a espectroscopia Raman como uma sonda, estudando a dinâmica do cristal [70].

5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica permite a determinação de uma imagem superficial da amostra através de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro que incide sobre a superfície da amostra e transmite o sinal coletado para uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente. Possui alto poder de resolução e capacidade de formar imagens tridimensionais das amostras, permitindo a distinção do relevo da superfície devido à diferença de contraste observada na tela.

6. Caracterização das amostras

6.1 Difração de raios X

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para caracterizar as amostras obtidas em temperaturas de calcinação com composições diferentes, todas em forma de pó, possibilitando o estudo da estrutura cristalina a longa distância podendo assim ser determinados os parâmetros de rede e tamanhos dos cristalitos. A técnica de difração de raios x foi empregada utilizando um difratômetro de pó Rigaku Ultima 4 (radiação Cu-K α , $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) e um detector por cintilação. Os dados foram obtidos com passo de $0,02^\circ$ no intervalo de 20° a 80° .

6.2 Espectroscopia de absorção de Raio X

Obtivemos os espectros de absorção de raios-X das amostras CaTiO $_3$: La, Pr na borda K do átomo de Ti (linha D04B-XAS2) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Espectros XANES (do inglês *X-ray absorption near edge structure*) foram medidos entre 4910 e 5200 eV (energia correspondente à borda K do Ti).

6.3 Espectroscopia Raman

Para a espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro Monovista CRS da S&I. As amostras foram irradiadas com um raio laser focalizado com um microscópio Olympus.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Sigma com sistema Oxford de análise química qualitativa e quantitativa.

6.5 Espectroscopia de fotoluminescência

As amostras produzidas foram submetidas à espectroscopia de fotoluminescência, em temperatura ambiente, com a finalidade de avaliar suas propriedades ópticas. Para essa caracterização foi utilizado um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec monochromator e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 com um laser de Kr (Coherent Innova) com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm.

7. Resultados e discussão

A seguir são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raios X, espectroscopia de absorção de raio X, espectroscopia Raman, MEV e fotoluminescência. Em seguida será feita uma discussão com base na análise dos dados, realizados com o auxílio de programa computacional.

7.1 Caracterização estrutural por difração de raio X em função da composição e da temperatura

As figuras abaixo mostram os difratogramas das amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C para as composições produzidas. Os difratogramas mostram que o nível de desorganização estrutural diminui de acordo com o aumento da temperatura, portanto o material encontra-se amorfo em 500 °C e cristalino a 600 °C e 700 °C. Na Figura 9 observa-se que no difratograma da amostra calcinada com temperatura de 500 °C não é possível a localização dos picos dos planos cristalográficos, característica apresentada quando a amostra encontra-se no estado amorfo. Com o aumento da temperatura para 600 °C e 700 °C verificam-se os picos da matriz hospedeira à base de CaTiO_3 nos difratogramas, correspondente a uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm [42], exibindo picos nítidos característicos de materiais cristalinos estruturalmente ordenados [71]. Os picos de difração correspondentes à esse grupo espacial foram indexados na Figura 9 (JCPDS card N° 22-0153) [47].

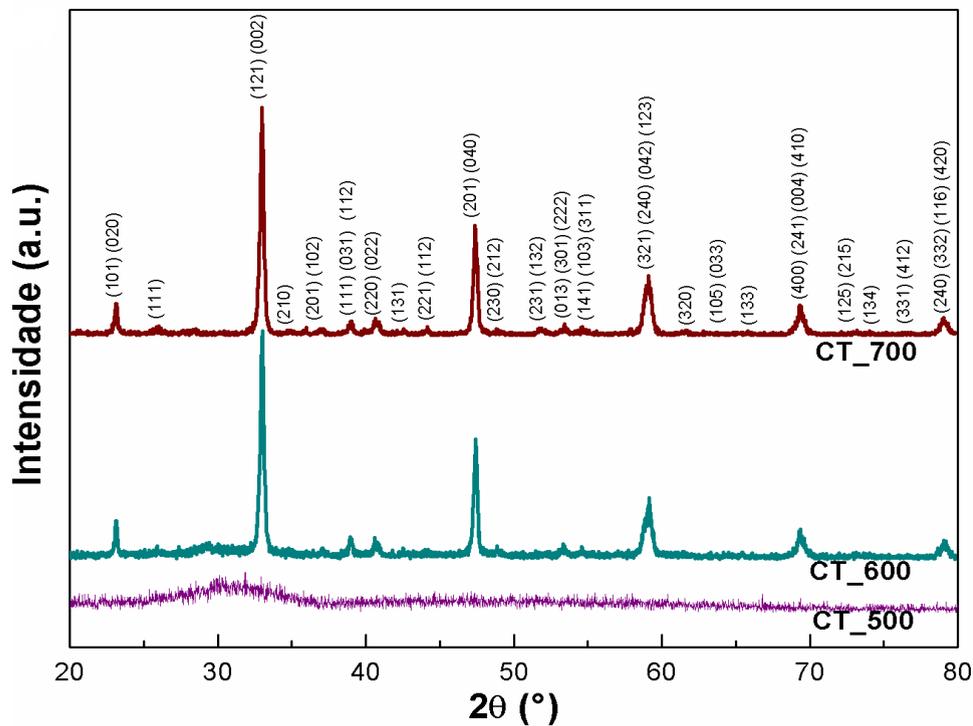


Figura 9: Difração de raio X para o titanato de cálcio puro (CT) nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C. Temos o material amorfo para a temperatura de 500 °C e apresentando fase cristalina nas temperaturas de 600 e 700 °C. Os índices de Miller foram indexados aos picos correspondentes na amostra calcinada à 700 °C.

Na figura 10 apresentamos o difratograma de raio X para as amostras em que a matriz passa por dopagem com duas concentrações distintas de La. Foram realizadas substituições no sítio do Ca por La em concentrações de 5% e 10%, constatando posteriormente que o material encontra-se cristalino na temperatura de 600 °C e 700 °C com os picos correspondentes da matriz e amorfo em 500 °C. Elementos como CaCO_3 e outras combinações de Ca, Ti e O podem aparecer como segunda fase, enquanto que a não ocorrência de segunda fase indica que os dopantes ocuparam seus sítios propostos [72] alcançando a proposta de substituição no sítio de Ca. As substituições no sítio do Ca podem afetar a simetria desse óxido e criar cátions ou vacâncias de oxigênio que influenciam as bandas de energia significativamente e são os principais determinantes da estrutura eletrônica desses materiais [73].

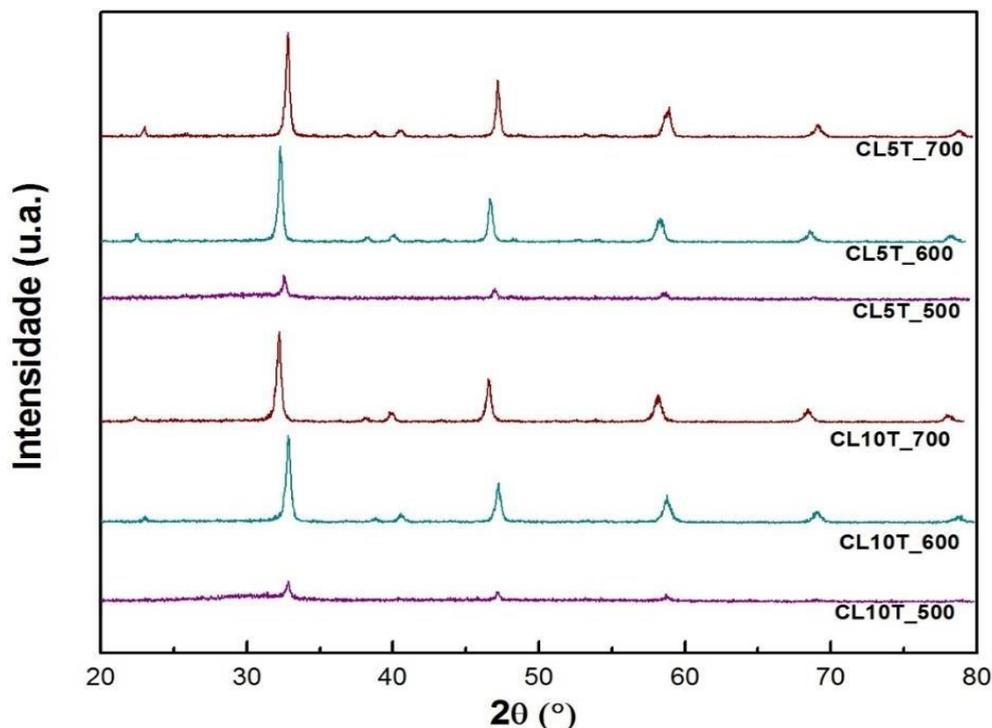


Figura 10: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com La com 5% e 10% calcinado nas temperaturas 500 °C, 600 °C e 700 °C. Após a dopagem do material com diferentes concentrações de La, as amostras permanecem amorfas à temperatura de 500 °C e apresentam ordenamento estrutural à 700 °C.

Para obter os resultados apresentados na figura 11 foram realizadas substituições de La e Pr no sítio do cálcio simultaneamente. A concentração de Pr foi mantida constante em 1% para as amostras, ao passo que a inserção do La foram realizadas nas concentrações de 5% e 10%. Observa-se que a substituição de dois elementos no sítio do Ca, mesmo em concentrações diferentes, em nada altera sua temperatura para alcançar o estado cristalino enquanto que o material continua a apresentar estado amorfo para a temperatura de 500 °C. Na matriz à base de titanato de cálcio pode ocorrer a substituição do Ca²⁺ por que o raio iônico da terra rara quase coincide com o do Ca²⁺. O raio iônico do Pr³⁺ em coordenação 12 e 6 (número correspondente a quantidade de átomos de oxigênio vizinhos) são 1,30 e 0,99 Å, respectivamente, enquanto que o raio iônico do Ca²⁺ de coordenação 12 é 1,34 Å e o raio iônico do Ti⁴⁺ de coordenação 6 é 0,605 Å [10]. Portanto, como as amostras foram preparadas considerando estequiometricamente a fórmula Ca_{0,99-1,5x}La_xPr_{0,01}TiO₃, os íons de Pr³⁺ preferencialmente ocupam os sítios de Ca ao invés dos sítios de Ti por causa do raio iônico similar.

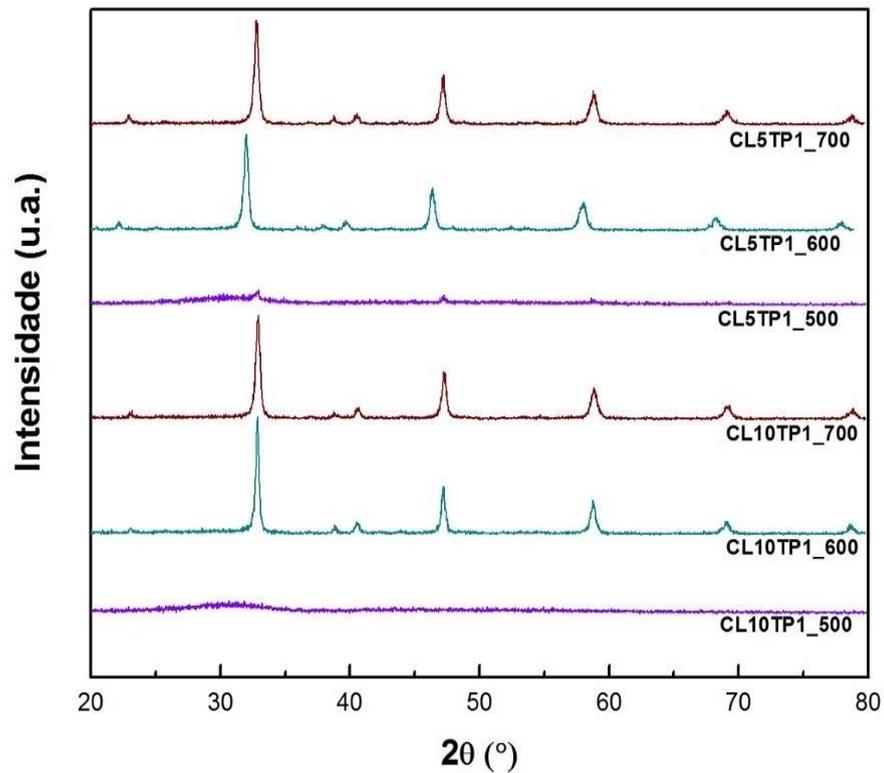


Figura 11: Difração de raio X para o titanato de cálcio dopado com 1% de Pr (fixo para as duas amostras) e variando a concentração de La em 5% (CL5TP1) e 10% (CL10TP1).

Na figura 12 são mostrados os difratogramas das amostras produzidas variando a concentração de Pr. São apresentados apenas os difratogramas de amostras calcinadas na temperatura de 700 °C para três diferentes concentrações de Pr. Foram produzidas e analisadas amostras diminuindo-se a concentração do íon terra-rara para 0,5 %, 0,2% e com a concentração inicial de 1% de Pr :

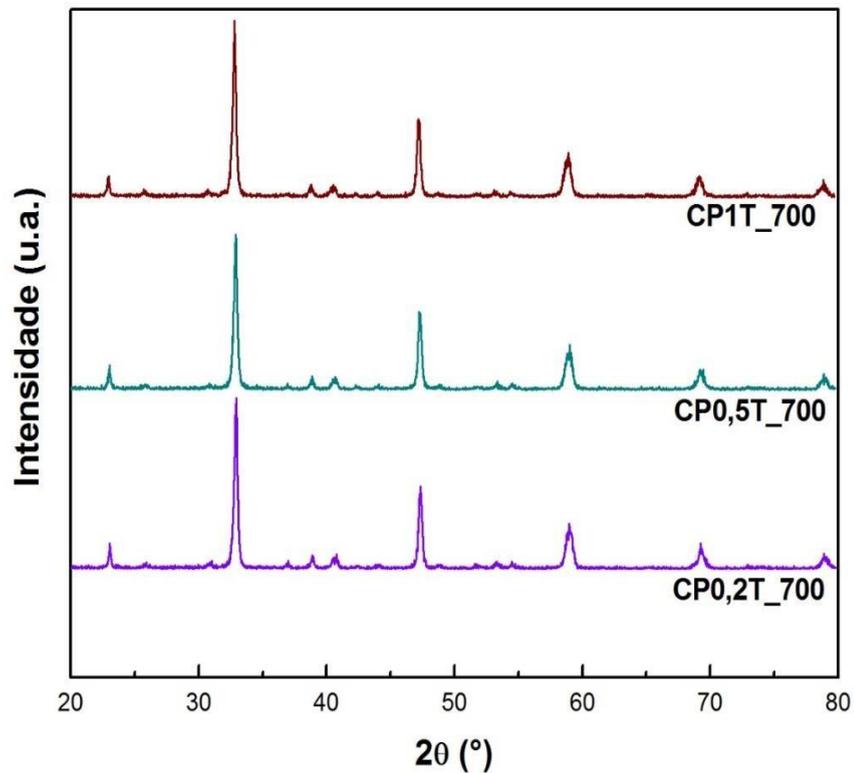


Figura 12: Difração de raio X para as amostras contendo titanato de cálcio dopado com praseodímio no sítio do cálcio, variando a quantidade de praseodímio em 0,2% (CP0,2T), 0,5% (CP0,5T) e 1% (CP1T) à temperatura de 700° C.

A figura 13 exhibe os difratogramas para as amostras CaTiO₃: Pr, Al, amostras produzidas com dopagem simultânea dos sítios A e B da matriz. É observado que não há formação de segunda fase garantindo que houve a substituição de Pr no sítio do cálcio e Al no sítio do titânio, segundo a literatura correspondendo a uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbnm [41]. A formação de segunda fase seria observada se algum pico de um plano cristalográfico não correspondente com a amostra fosse observado na figura de DRX, indicando a formação de outro composto. A técnica foi empregada em temperatura ambiente para todas as amostras.

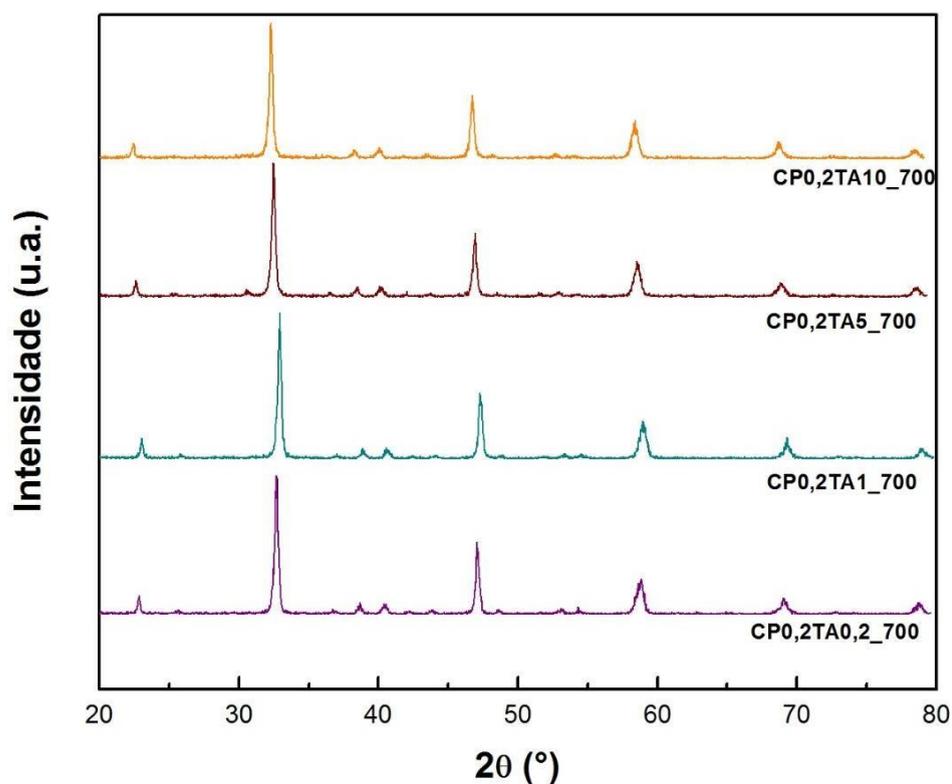


Figura 13: Difração de raio X para a amostra contendo titanato de cálcio dopada com praseodímio fixo em 0,2% no sítio do cálcio e variando a quantidade de alumínio em 0,2% (CP0,2TA0,2), 1% (CP0,2TA1), 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10) no sítio do titânio; todas as amostras calcinadas à temperatura de 700° C.

A tabela 3 mostra os parâmetros de rede calculados utilizando método dos mínimos quadrados para as amostras calcinadas à 700 °C. Para as amostras com La e Pr observa-se um aumento do volume e dos parâmetros a , b e c em relação à matriz pura. Esse acréscimo é consistente com a presença da vacância do cátion que pode induzir uma expansão da rede em vista de minimizar repulsões aniônicas nas vizinhanças da vacância [47].

Tabela 3 - Cálculo dos parâmetros de rede das amostras sintetizadas.

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å³)
CT	5,3966(5)	5,4053(5)	7,6355(5)	222,72(4)
CL5T	5,4079(5)	5,4134(5)	7,6491(5)	223,93(4)
CL10T	5,4107(5)	5,4196(5)	7,6579(5)	224,56(4)
CL5TP1	5,4108(5)	5,4139(5)	7,6518(5)	224,15(4)
CL10TP1	5,4129(5)	5,4193(5)	7,6539(5)	224,52(4)
CP0,2TA10	5,4709(5)	5,5536(5)	7,7942(5)	236,80(4)
CP0,2TA5	5,4268(5)	5,4588(5)	7,6968(5)	228,00(4)
CP0,2TA1	5,4430(5)	5,4845(5)	7,7286(5)	230,71(4)
CP0,2TA0,2	5,4059(5)	5,4077(5)	7,6480(5)	223,57(4)

7.2 Caracterização por espectroscopia de absorção de raio X em função da composição e temperatura

Para estudar o efeito da incorporação de Pr, La e Al na estrutura de titanato de cálcio foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção de raio X (XANES) na borda K do átomo de titânio no intervalo entre 4910 e 5200 eV. O espectro XANES fornece informação sobre a coordenação da simetria e valência dos íons incorporados ao sólido. A energia da borda de absorção muda de acordo com a valência do íon absorvedor, uma vez que a energia de ligação dos elétrons ligados aumenta à medida que a valência aumenta. Os espectros de XANES foram obtidos de amostras produzidas com diferentes temperaturas de calcinação para a matriz de CT, para amostras calcinadas na temperatura de 700 °C com diferentes composições contendo La e Pr (1% fixo) na matriz e para as amostras com inserção de Pr (0,2% fixo) no sítio do Ca e diferentes concentrações de Al no sítio do Ti.

De acordo com Vedrinskii *et al*, a origem física do pico característico na pré borda entre 4964 e 4966 eV é relatada por transições quadrupolares de orbitais moleculares tipo t_{2g} localizados no átomo absorvedor [74]. A origem física do pico na pré borda entre 4966 e 4970 eV (mostrada com mais detalhe nas figuras 14, 15 e 16 abaixo) é a transição do íon elétron 1s metálico para o estado d não preenchido. Esta transição eletrônica é normalmente permitida por uma mistura de estados p em torno de átomos de oxigênio para estados d não preenchidos de átomos de titânio [74-75]. A região da pré borda entre 4970 e 4975 está relacionada com a transição do elétron 1s do Ti para o estado desocupado 3d originado tipo e_g orbital molecular de TiO_6 poliédrico próximos dos átomos de Ti absorvedores que são fracamente afetados pelo potencial do núcleo da vacância [74]. As características acima da borda de absorção são relatadas para transições eletrônicas e a estrutura atômica do segundo e terceiro vizinho do átomo de Ti em uma distância maior que 8 angstroms desse átomo [76-77].

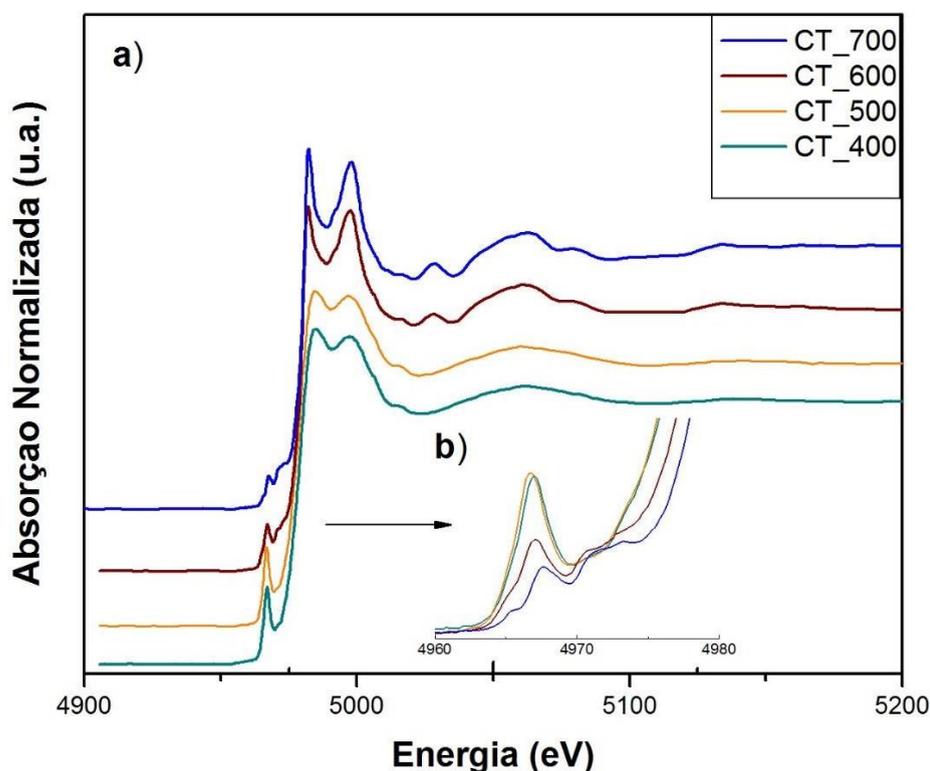


Figura 14: (a) Espectro XANES para a borda K do Ti para amostras de titanato de cálcio puro calcinadas à temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES.

Na Figura 14 acima são mostrados os espectros XANES para a matriz (CT puro) nas temperaturas 400, 500, 600 e 700 °C. A região de pré-borda da camada K para alguns óxidos de metais de transição é caracterizada por transições de vários eV antes da borda de absorção [74]. Quanto maior for a intensidade destes picos, maior a indicação de que o ambiente local do átomo de Ti é não centrossimétrico, o qual distorce a configuração octaédrica [63]. A intensidade também tem sido atribuída a clusters de coordenação de cinco átomos O (TiO_5) aglomerados [63]. A análise do resultado apresentado na figura 14 mostra a região de pré borda do átomo de titânio e pode-se concluir que no estado amorfo o material encontra-se desorganizado formando o sistema TiO_5 enquanto que ao elevar a temperatura é observada uma maior simetria em torno do átomo de titânio formando o sistema TiO_6 .

Os espectros de XANES em função da concentração de La e Pr para amostras calcinadas a 700 °C são apresentadas na Figura 15. Nesta figura verifica-se que a inserção de dopantes (Pr e La) no sítio do Ca assemelha-se com o espectro da matriz pura (CT),

apresentando fase cristalina segundo o DRX, mostrando que a dopagem de La no sítio do Ca não altera a simetria ao redor do átomo de titânio.

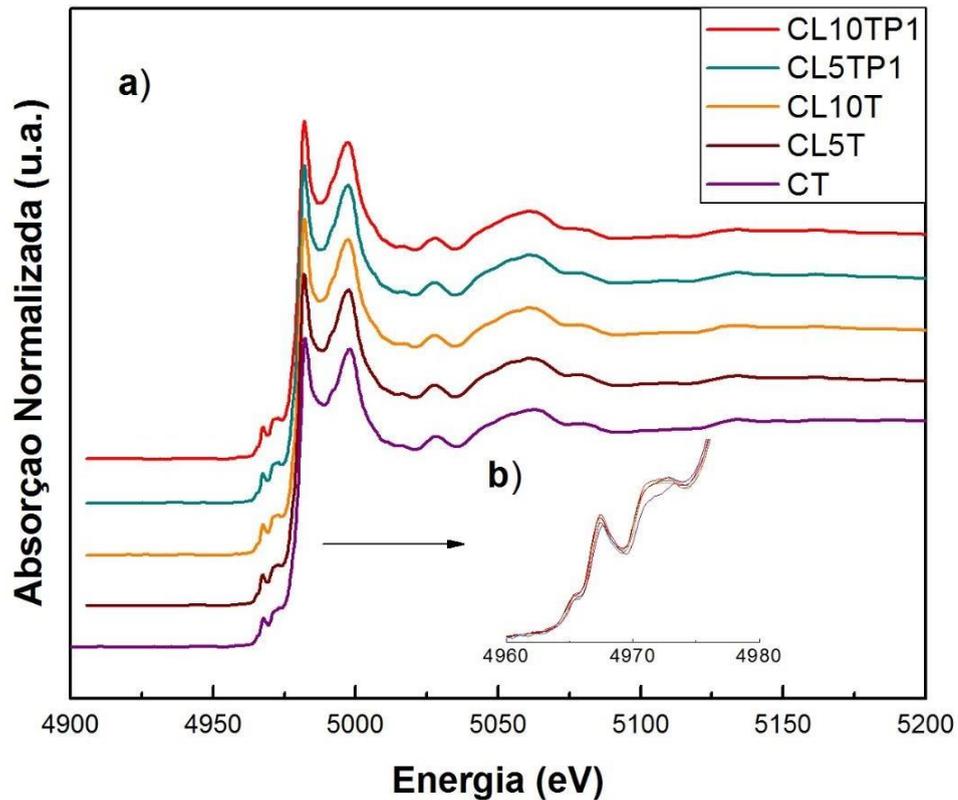


Figura 15: (a) Espectros XANES na borda K do Ti para amostras $\text{CaTiO}_3:\text{La}$, Pr em função da concentração: a matriz pura (CT), variando a concentração de La no sítio de Ca em 5% e 10% (CL5T e CL10T), variando a concentração de La no sítio de Ca e com a concentração de Pr fixa em 1% no mesmo sítio (CL5TP1 e CL10TP1), para temperatura de calcinação de 700 °C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES.

Para as amostras sintetizadas com a dopagem do sítio A da matriz CT com quantidade fixa de Pr^{3+} em 0,2% e variando a quantidade de Al^{3+} no sítio B apresentada na figura 16, é observado o mesmo comportamento na região na pré borda da amostra de CT puro na fase cristalina. A dopagem no sítio do Ti com Al não altera a simetria do cristal nas concentrações com 0,2% (CP0,2TA0,2) e 1% (CP0,2TA1), com a concentração para 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10) a intensidade do pico na pré borda aumenta, indicando uma menor simetria em torno do Ti.

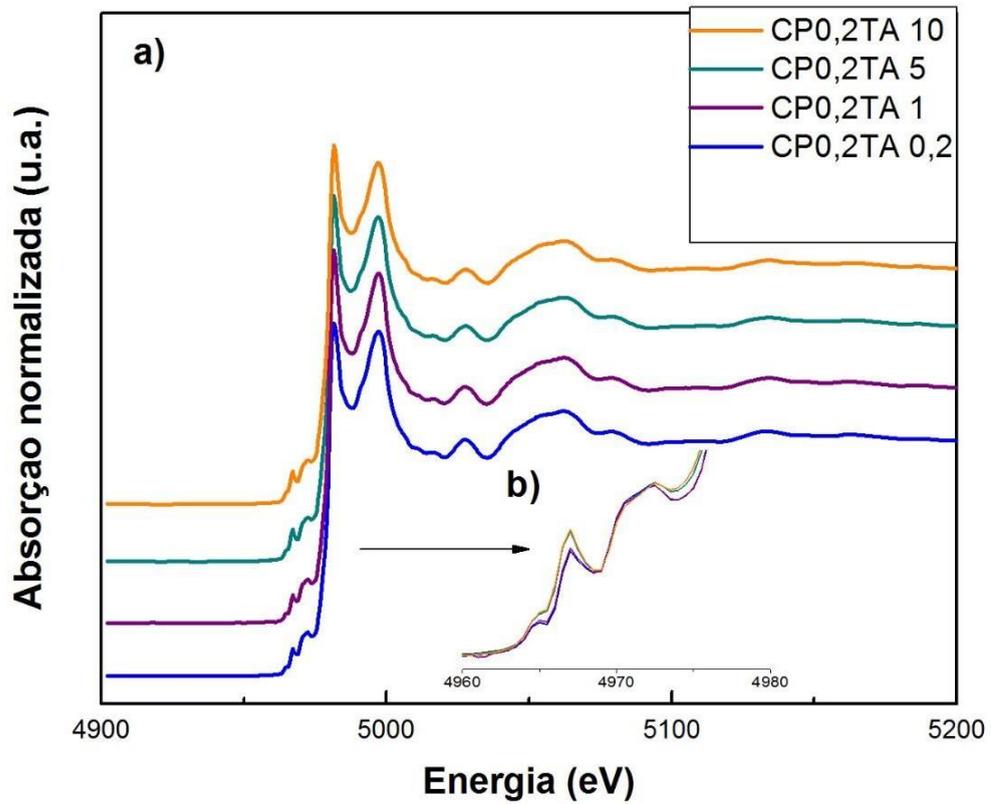


Figura 16: (a) Espectros XANES na borda K do Ti para amostras CaTiO_3 : Pr, Al em função da concentração, fixa de Pr em 0,2% no sítio do Ca e variando o Al no sítio do Ti em 0,2% (CP0,2TA0,2), em 1% (CP0,2TA1), em 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10), todas à temperatura de calcinação de 700 °C; (b) detalhe do intervalo de energia entre 4960 e 4980 exibindo a região de pré borda dos espectros XANES.

7.3 Caracterização por espectroscopia Raman em função da composição e temperatura

A espectroscopia Raman é uma técnica bem conhecida e aplicada para estimar o grau de desordem estrutural nos materiais [69]. Na Figura 17 empregou-se a técnica em amostras de CT puro calcinado à temperatura de 500, 600 e 700 °C. Segundo a literatura são reportados 24 modos ativos para a estrutura ortorrômbica com quatro moléculas em sua matriz e grupo espacial Pbnm. Entretanto, muitos desses modos não podem ser detectados por causa de sua baixa polarizabilidade e nove modos Raman (identificados como P₁, P₂, P₃, P₄, P₅, P₆, P₇, P₈, P₉ na Figura 17) podem ser detectados no espectro nas amostras de CT puro, em concordância com vários estudos [42][78-80].

Para o modo de Raman em 160 cm⁻¹ é relatada a vibração da rede do CaTiO₃ (vibração do Ca ligado ao grupo TiO₃ (Ca-TiO₃)). Os modos de vibração em 184, 227, 248, 290 e 340 cm⁻¹ são relacionados à flexão entre as ligações de O-Ti-O, causada pelo fenômeno de torção entre TiO₆-α-TiO₆ adjacentes (α é o ângulo de rotação entre dois TiO₆ adjacentes) [78]. As vibrações em 473 e 499 cm⁻¹ são atribuídas do modo de torção do Ti-O₆ e em 636 cm⁻¹ o modo Raman ocorre a vibração simétrica de alongamento do TiO₆ [78-80]. Além dos nove modos de Raman, cinco modos adicionais indicados por asterisco foram observados na amostra de CT puro. O modo presente em 120 cm⁻¹ não é comumente ativo no espalhamento Raman de primeira ordem em uma estrutura perovskita ortorrômbica [79], sendo relatado como uma perturbação da simetria do cristal perfeito por grãos na fronteira ou processos de segunda ordem e pode ser relatado ao modo da rede de CaTiO₃ [79].

Além disso, o modo em 539 cm⁻¹ pode ser atribuído ao modo de torção Ti-O, e também pode ser interpretado como um sinal da estrutura desordenada por um aumento nas inclinações entre octaedros de titânio [79]. Observa-se também a presença dos modos em 393 e 811 cm⁻¹, assim como em outros compostos perovskitas, e estes dois modos são características do sítio B em perovskitas complexas [80-81]. Os modos de Raman em 539 e 811 cm⁻¹ estão relacionados com movimentos do oxigênio que podem ser representados como uma expansão e contração assimétrica e simétrica dos octaedros TiO₆, respectivamente [80-81]. Não são observados modos característicos do titanato de cálcio cristalino para as amostras calcinadas à 500 °C, resultado consistente com a difração de raio X que apresenta fase amorfa para essa amostra. Com o aumento da temperatura para 600 e 700 °C, os modos Raman descritos são observados em concordância com os resultados da difração de raio X.

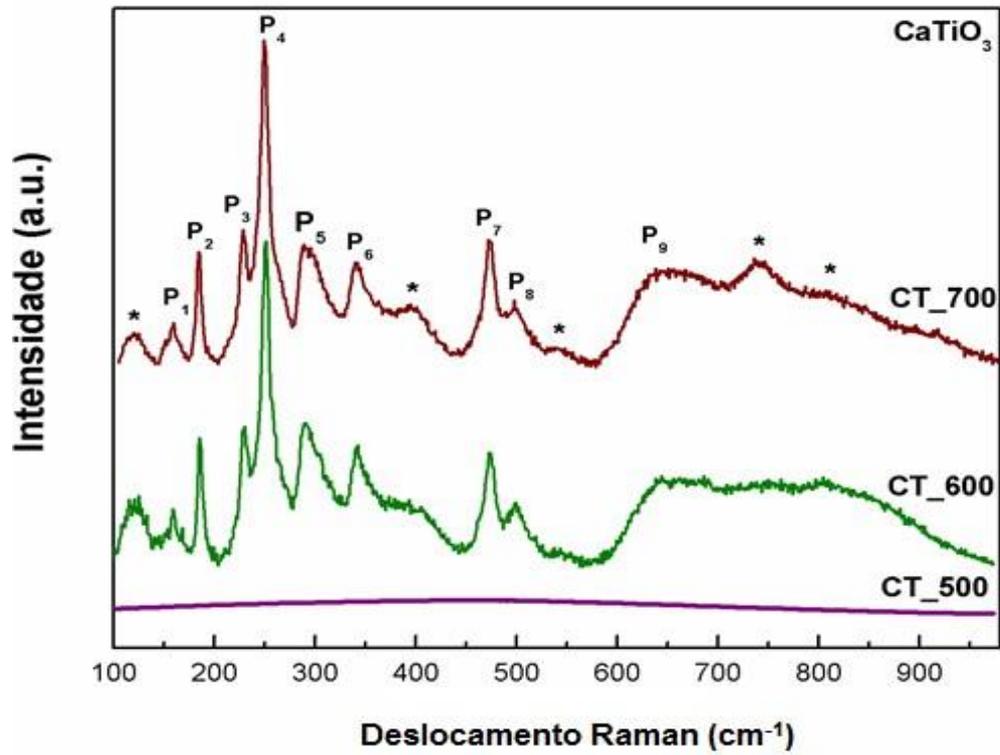


Figura 17: Espectros Raman das amostras de titanato de cálcio (CT) puro tratadas termicamente a 500, 600 e 700 °C.

A seguir na tabela 4 são listados os modos Raman identificados e suas correspondentes características.

Tabela 4 - Modos Raman e seus comportamentos estruturais correspondentes para a amostra de CT puro:

Pontos	Característica	Modo Raman
P ₁	Estiramento Ca-TiO ₃ Vibração do Ca ligado ao grupo TiO ₃	160 cm ⁻¹
P ₂ -P ₆	Torção das ligações O-Ti-O	184, 227, 248, 290, 340 cm ⁻¹
P ₇ -P ₈	Torção de Ti-O ₆	473, 499 cm ⁻¹
P ₉	Vibração simétrica de alongamento do Ti-O	636 cm ⁻¹
*	Perturbação da simetria do cristal	120 cm ⁻¹
*	Altera os modos vibracionais do Ti pela alteração da rede	393 cm ⁻¹
*	Torção de Ti-O ₆ , sinal de desordem estrutural devido ao aumento de defeitos entre octaedros de titânio	539 cm ⁻¹
*	Modo característico do sítio B em perovskitas ; movimento assimétrico e simétrico dos octaedros TiO ₆	811 cm ⁻¹

Na Figura 18 são mostrados os espectros da espectroscopia Raman para amostras calcinadas na temperatura de 700 °C e para amostras com a inserção de La e Pr. À medida que o conteúdo de La e Pr aumenta, o modo rotulado P₁ e o modo posicionado em 120 cm⁻¹ no espectro do CT se deslocam para números de onda mais baixos (a intensidade do modo em 120 cm⁻¹ também aumenta). Ambos os modos são atribuídos ao modo de rede CaTiO₃, como afirmado anteriormente. Um aumento da intensidade dos modos Raman em 539 e 811 cm⁻¹, como os íons La⁺³ e Pr⁺³ são incorporados à rede CT, também é observado. Estas diferenças de posição e intensidade são indicações de quebra de simetria ao longo de aglomerados de TiO₆ e CaO₁₂, que é principalmente causada por desordem nos modificadores de rede devido a aglomerados de CaO₁₂ distorcidos e/ou vacâncias de Ca⁺² [42][78]. Além disso, não foram observadas alterações nos modos P₂, P₃, P₄, P₅, P₆ e P₉ com o aumento do conteúdo de La e Pr. Como dito anteriormente, esses modos estão associados à flexão O-Ti-O ou ao estiramento simétrico de Ti-O. Este resultado é consistente com os espectros de absorção de raio X, que não mostraram um aumento da desordem em torno dos átomos de Ti com a adição de íons La e Pr.

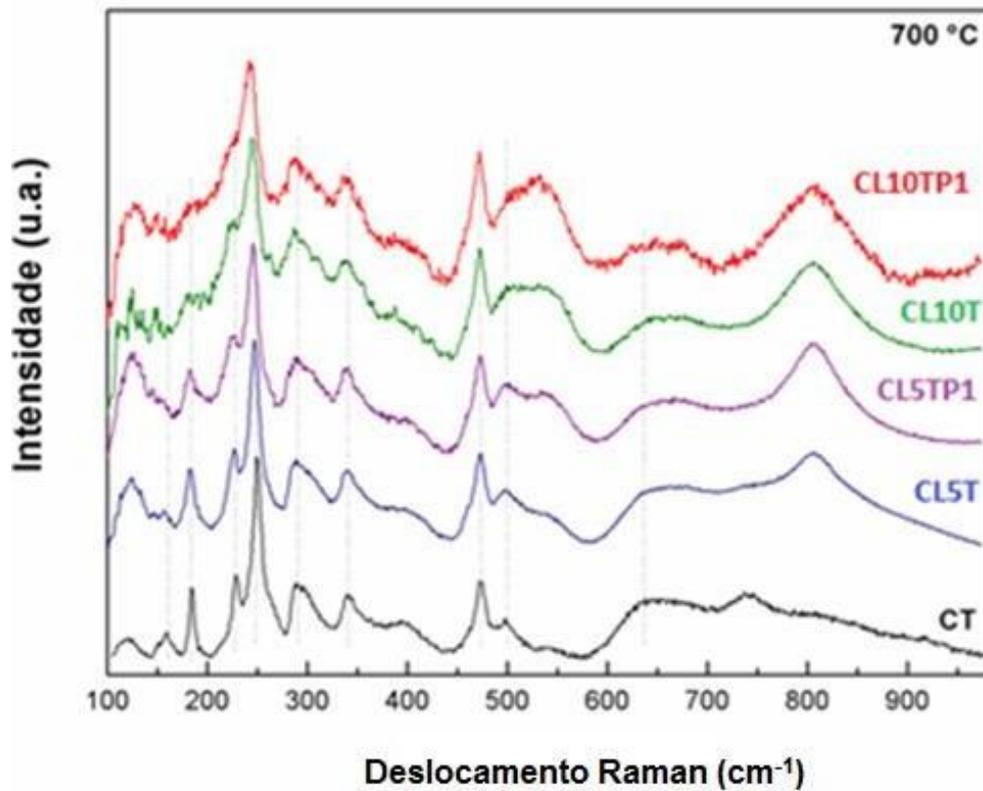


Figura 18: Espectros Raman para diferentes composições sob a mesma temperatura de 700 °C.

Com o aumento da concentração de La e Pr, observa-se um aumento da intensidade dos modos Raman em 120, 539 e 811 cm^{-1} . Essas diferenças de posição e intensidade é um indicativo de ruptura de simetria ao longo de clusters TiO_6 e CaO_{12} , que é causada principalmente devido a clusters CaO_{12} distorcidos e/ou vacâncias de Ca^{2+} [42][78].

Na figura 19 são apresentados os resultados das composições com substituição no sítio do Ca por Pr com concentração fixa em 0,2% e variando as concentrações de Al no sítio do Ti em 0,2% (CP0,2TA0,2), 1% (CP0,2TA1), 5% (CP0,2TA5) e 10% (CP0,2TA10). Observamos que a inserção de vacâncias nos sítios A ou B provocam a mesma alteração nos modos vibracionais com o aumento da concentração de Al ou La.

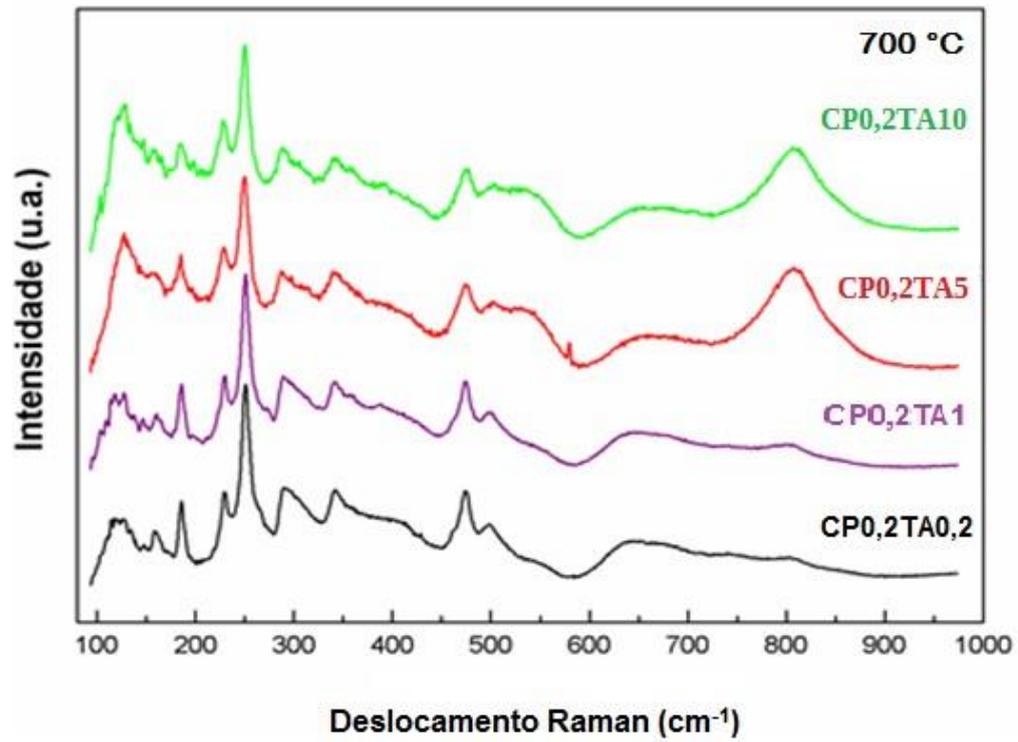


Figura 19: Espectros Raman resultante da inserção de Al no sítio do Ti sob a temperatura de 700 °C.

7.4 Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas figuras 20 e 21 são mostradas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em duas amostras com composição CL10TP1 que mostram a morfologia do pó formado, apresentando grãos em escala nanométrica, confirmando a viabilidade do método Pechini para fabricação de cerâmicas nanoestruturadas. O tamanho médio da partícula observado foi estimado como inferior a 50 nm.

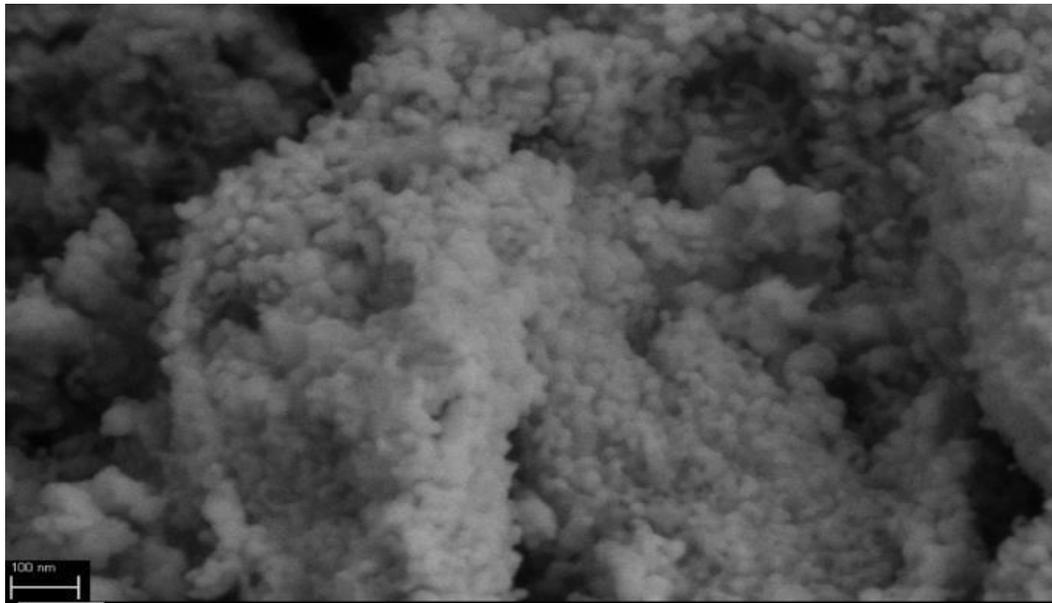


Figura 20: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado CL10TP1.



Figura 21: Imagem obtida por MEV do pó nanoestruturado de CL10TP1.

75 Caracterização da luminescência em função da temperatura e composição

Na sequência são apresentados os espectros de fotoluminescência para as diferentes composições e temperaturas de calcinação. Na figura 22 mostra-se o espectro do CaTiO_3 puro para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C e observa-se o efeito da temperatura de calcinação de 500 °C para a fotoluminescência, ocorrendo emissão em toda a faixa da luz visível, em decorrência do material apresentar-se com alta densidade de defeitos e a perda desta característica quando o material apresenta-se cristalino (vide Figura 9, como mostram os resultados de DRX). À medida que a temperatura de calcinação aumenta e a composição de CT cristaliza, a intensidade de FL diminui significativamente. Esse comportamento também foi observado por Lazaro *et al.* para amostras de CT; esses autores decompueram a curva fotoluminescente para amostras distorcidas completamente em três componentes que representam diferentes tipos de transições eletrônicas que estão ligadas a um arranjo estrutural específico [75]. Tais transições eletrônicas seriam devido à existência de níveis eletrônicos no gap de um material, que são possíveis devido a desordem estrutural. Esses autores propõem que a fotoluminescência é afetada não apenas pela desordem estrutural da rede, mas também por desordem estrutural no modificador de rede devido às trocas de carga entre clusters de Ca-O_{11} e Ca-O_{12} (ou TiO_5 e TiO_6) e níveis intermediários no gap [75]. Nossas medidas de absorção de raio X revelaram desordem estrutural, bem como a possível presença de TiO_5 para temperaturas de calcinação mais baixas.

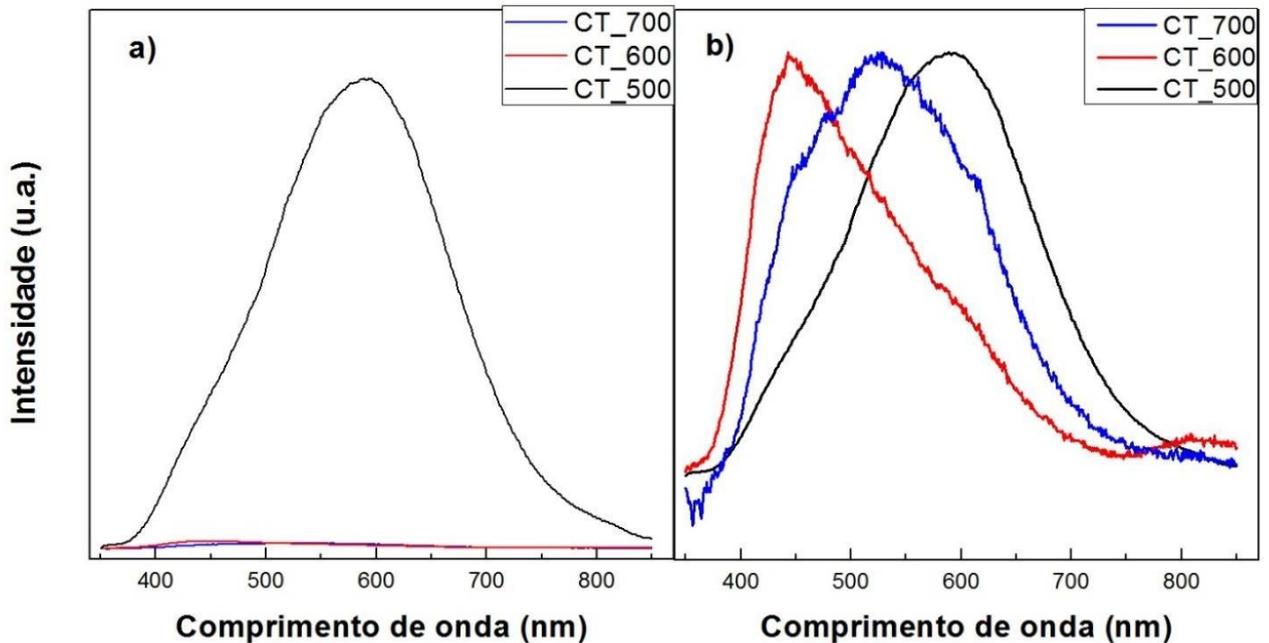


Figura 22: a) Espectro de fotoluminescência do CT puro para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação.

Nas figuras 23 e 24, representadas abaixo, são mostrados espectros de fotoluminescência para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C de composição CL5T e CL10T, respectivamente, em que foram inseridas quantidades de 5% de La (CL5T) e 10% de La (CL10T) no sítio do Ca. Com a adição de La, substituindo o Ca, com a finalidade de promover defeitos estruturais, observamos que os efeitos fotoluminescentes assemelham-se com a da matriz pura, apresentando fotoluminescência na fase amorfa e a ausência desse efeito quando o material apresenta fase cristalina.

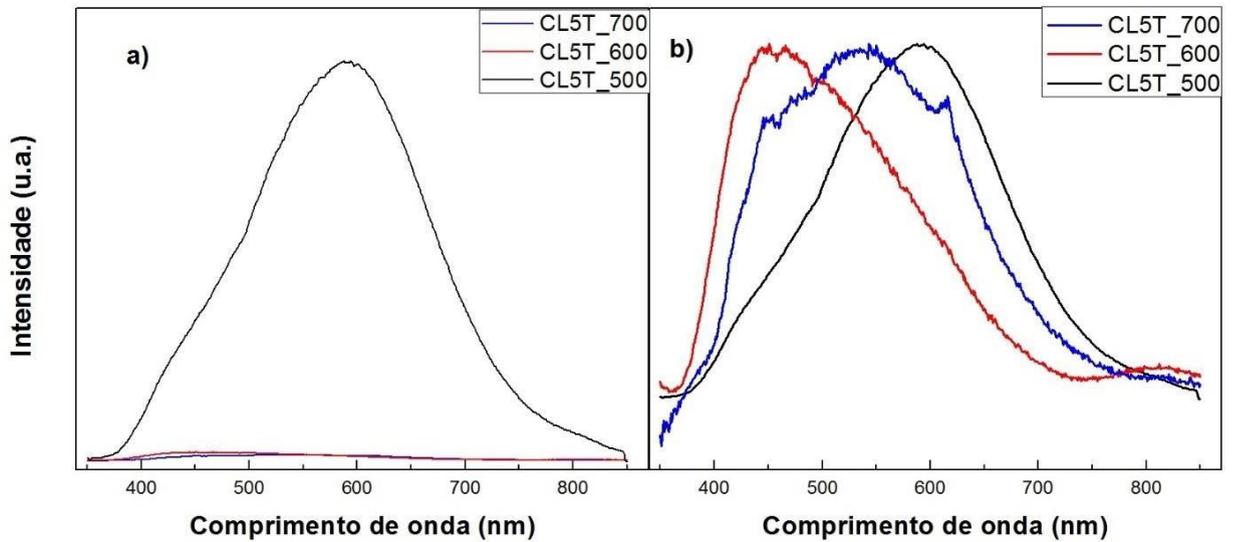


Figura 23: a) Espectro de fotoluminescência do CL5T para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação.

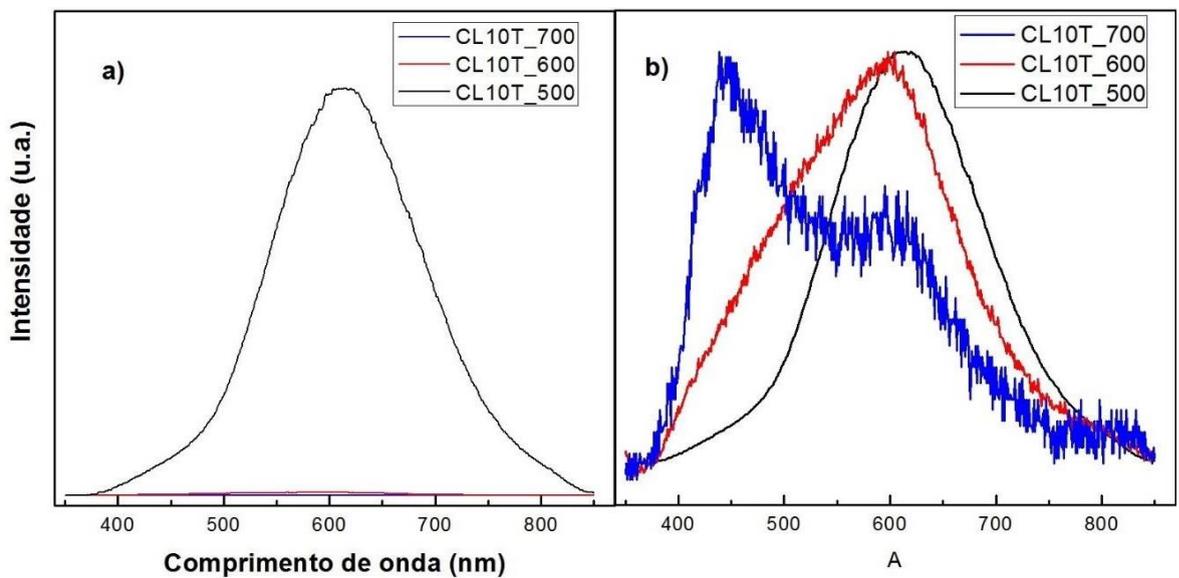


Figura 24: a) Espectro de fotoluminescência do CL10T para as temperaturas de 500 °C, 600 °C e 700 °C e b) espectros normalizados apresentando deslocamentos dos picos para diferentes comprimentos de onda em diferentes temperaturas de calcinação.

Quando é inserido Pr nas amostras observa-se a emissão característica dessa terra rara no vermelho devido as transições eletrônicas na camada f [49]. A figura 25 mostra espectros de fotoluminescência para as amostras CL5TP1 e CL10TP1 à temperatura de calcinação de

700 °C. Constata-se a emissão centralizada próxima de 612 nm com o material na forma cristalina, verificando também que com o aumento da concentração de La a intensidade de emissão é aumentada. A origem deste pico é bem conhecida e atribuída à transição de $4f - 4f$ do estado excitado 1D_2 para o estado fundamental 3H_4 de íons Pr^{+3} [8][81-83]. Alguns picos de baixa intensidade também são observados nessas curvas de fotoluminescência. As oscilações 705 e 820 nm estão relacionadas às transições $^1D_2 \rightarrow ^3H_5$ e $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$, respectivamente [82]. As oscilações que são observadas na região verde azulada em torno de 500 nm (que não são observadas para o composto $CaTiO_3: Pr$) podem ser atribuídas à presença de uma fase rica em La, por exemplo, a perovskita $La_{2/3}TiO_3$ [83].

De acordo com Fujiwara *et al.* em um estudo comparando redes de $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $BaTiO_3$, com a incorporação de Pr^{3+} substituindo Ca^{+2} no $CaTiO_3$ pode ser emitida luz vermelha intensa, sem adição de quaisquer íon ou processo de síntese que melhore a fotoluminescência, uma vez que o próprio $CaTiO_3$ tem uma estrutura cristalina distorcida devido a defeitos nos octaedros de Ti [45]. Como demonstrado com as medidas de Raman, ocorre desordem na estrutura por um aumento nas inclinações de clusters de octaedro de titânio, sendo maior quando aumenta a concentração de La. Assim, o aumento na intensidade das curvas de fotoluminescência para amostras $CaTiO_3: Pr, La$ está associada com a desordem na rede do $CaTiO_3$ causada pelo efeito da incorporação de La.

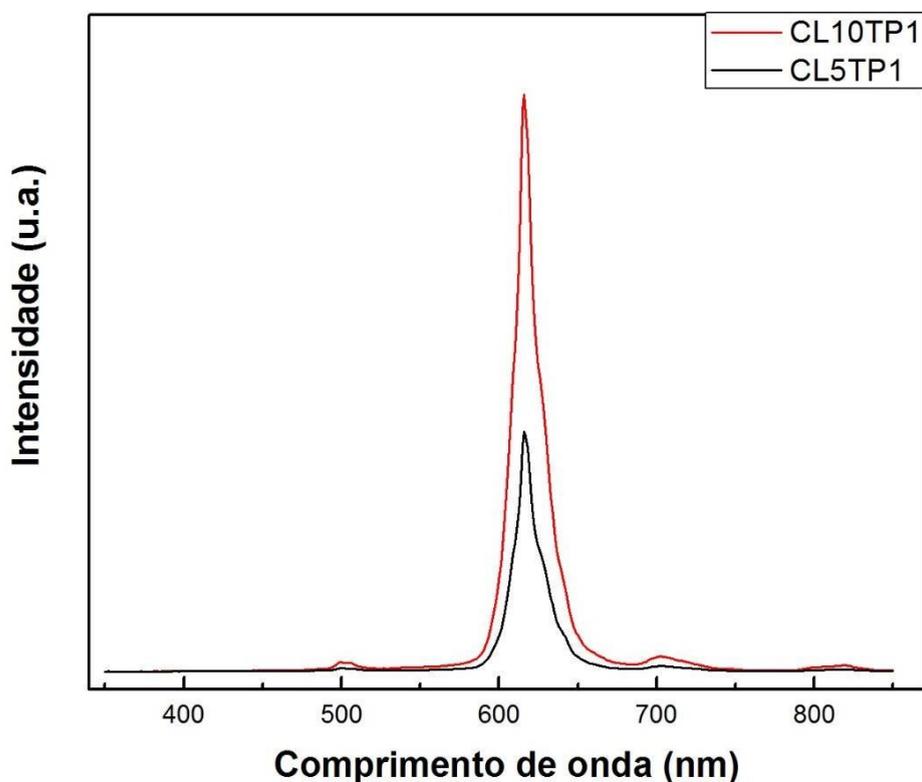


Figura 25: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com 10% e 5% de La e 1% de Pr para a temperatura de 700 °C.

Na figura 26 observa-se o aumento da intensidade com a diminuição da concentração do íon dopante, ocorrendo a diminuição dos efeitos de supressão da luminescência. Uma diminuição na eficiência de luminescência pode ocorrer devido a várias causas, podemos citar quando impurezas são adicionadas ao luminóforo, quando a concentração da substância luminescente é aumentada, quando a substância luminescente é aquecida ou quando a substância é exposta à radiação infravermelha ou a um campo elétrico. Como resultado de tais causas, a probabilidade de transições não radiativas das moléculas luminescentes do estado excitado para o estado fundamental aumenta em comparação com a probabilidade de transições radiativas. No caso da luminescência de luminóforos, a supressão da luminescência é devida à recombinação não radiativa de portadores de carga com centros de extinção, que podem ser defeitos do cristal ou átomos de impureza. A supressão da luminescência é geralmente indesejável e portanto requisitos muito altos são impostos à pureza das substâncias luminescentes [84].

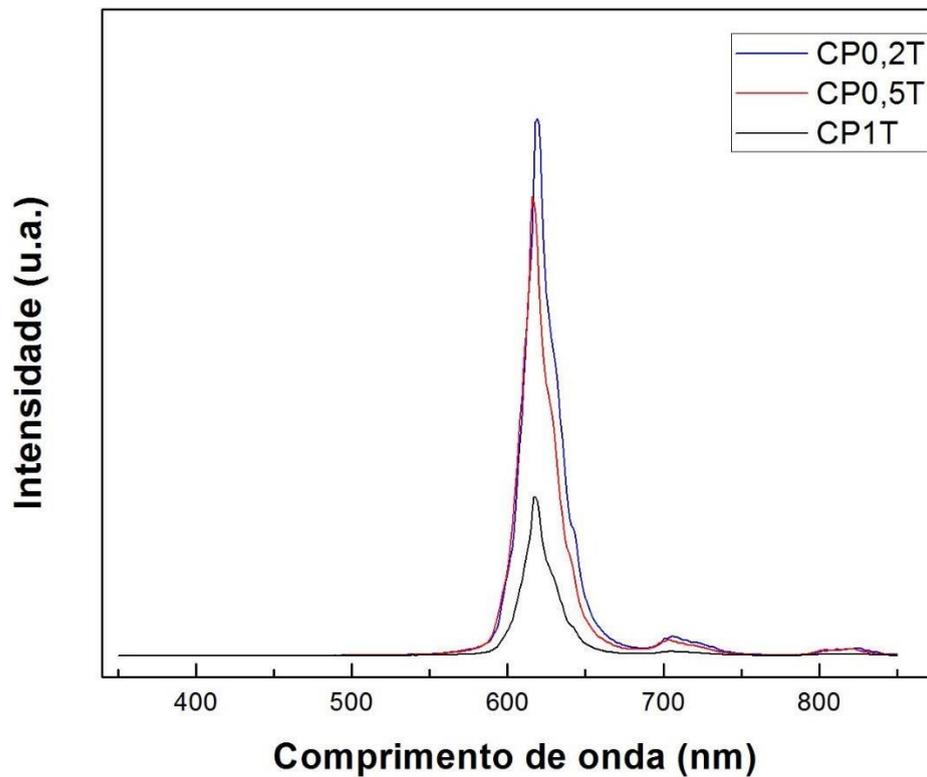


Figura 26: Espectro de fotoluminescência para o CT dopado com Pr com as quantidades de 0,2%, 0,5% e 1% para a temperatura de 700 °C.

A figura 27 apresenta a fotoluminescência para amostras dopadas com diferentes concentrações de Al com Pr fixo a 0,2%. Consta-se que com as concentrações de 0,2% de Al e 0,2% de Pr obtém-se as maiores intensidades da emissão fotoluminescente; isto está associado a uma compensação de carga já que a concentração de dopantes são semelhantes para essa amostra.

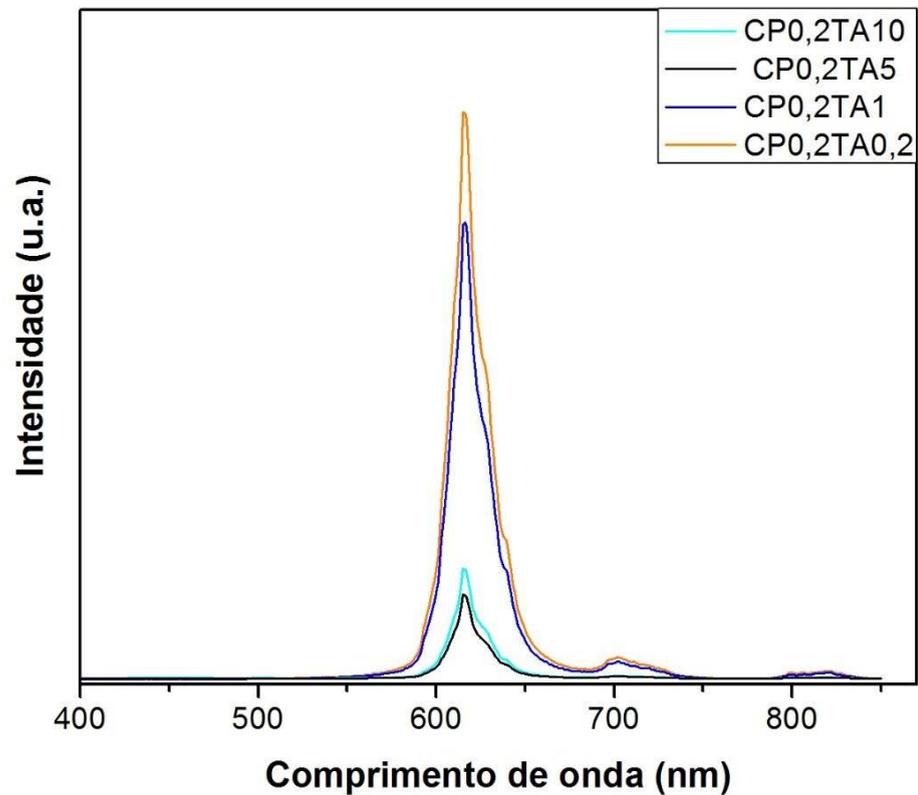


Figura 27: Espectro de fotoluminescência para o CTA dopado com Pr com a quantidade de 0,2% fixa para diferentes quantidades de Al para a temperatura de 700 °C.

Na figura 28 são comparadas as emissões para diferentes concentrações de Pr, La e Al, todas sob a mesma temperatura de 700 °C. Observa-se desde a não ocorrência de fotoluminescência para as amostras de CT puro e a matriz dopada com 5% e 10% de La até a formação do pico característico do Pr após sua inserção na matriz. Constatamos o aumento do efeito fotoluminescente relacionando-o com a presença de defeitos na rede devido a dopagem nos sítios de Ca e Ti e temos que a diminuição da concentração do Pr, inicialmente de 1% para 0,2%, favoreceu o aumento da intensidade do pico próximo do comprimento de onda compreendido no vermelho.

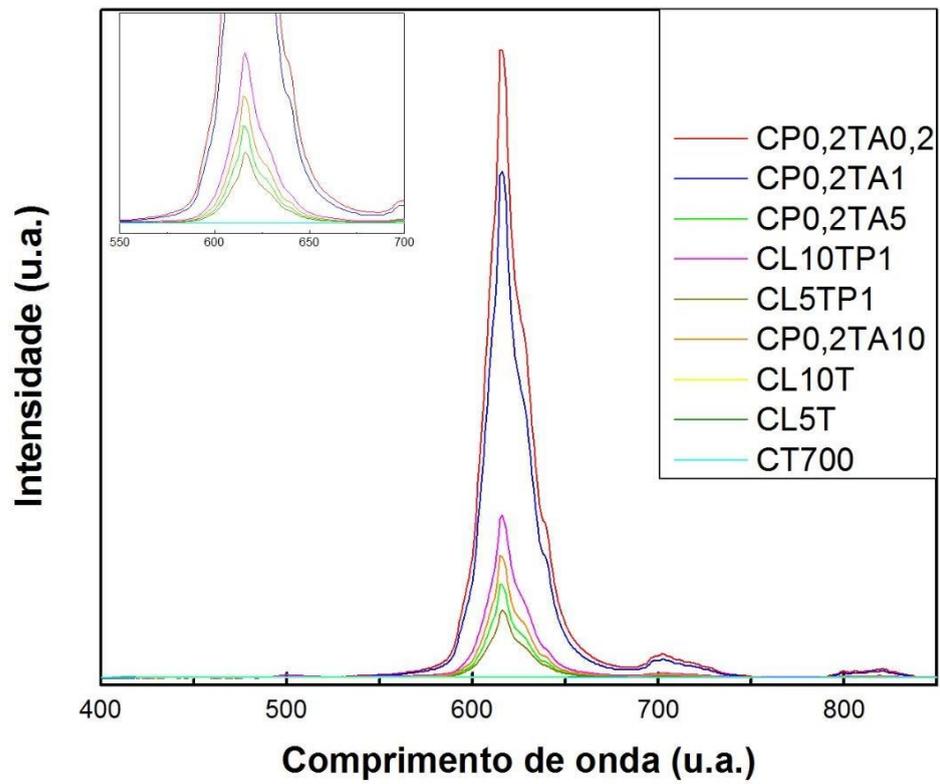


Figura 28: Espectro de fotoluminescência das amostras com diferentes concentrações de dopantes produzidas à temperatura de calcinação de 700 °C.

8. Conclusão

O presente trabalho teve como objetivo verificar propriedades estruturais das amostras de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr},\text{La},\text{Al}$ sintetizadas pelo método Pechini e avaliar o efeito de composição e da temperatura de calcinação na fotoluminescência destes sistemas. O método Pechini mostrou-se favorável à formação dos materiais, pois além de ser simples, rápido e permitir um controle estequiométrico das amostras, produziu material cristalino na fase característica do titanato de cálcio. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu a visualização da morfologia das nanopartículas das amostras. Constatamos que o aumento da densidade de defeitos estruturais e a formação do material na forma cristalina favorece ao aumento dos efeitos fotoluminescentes.

Foram realizadas medidas de fotoluminescência que mostraram um estreitamento da emissão centrada em 612 nm típica da transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ dos íons Pr^{3+} e houve um aumento na intensidade do pico resultante, devido à diminuição da concentração de Pr^{3+} e inserção de íons nos sítios da matriz. Este acréscimo na intensidade está relacionado à desordem causada pela incorporação de La ou Al na estrutura e diminuição da concentração do íon terra rara. Pelas medidas de XANES estudamos propriedades estruturais e constatamos que o Ti torna-se simétrico em relação aos átomos de O com o aumento da temperatura de calcinação e a substituição de dopantes no sítio do Ca não causa alteração nesta simetria. Com os dados da espectroscopia Raman verificou-se o aumento da intensidade dos picos relacionados à torção dos octaedros de TiO_6 em razão do aumento da concentração de La.

Os resultados de luminescência para as amostras sintetizadas e estudadas corroboram com a literatura, que defeitos no arranjo molecular do material provocam acréscimos na intensidade de emissão do CaTiO_3 dopado com impurezas.

A composição que apresentou a maior intensidade de luminescência foi a amostra CT0,2TA0,2 à temperatura de 700 °C onde há incorporação de dopantes no sítios de Ca e Ti simultaneamente.

9. Referências

1. PSUJA, P.; HRENIK, D.; STREK, W. Rare-Earth Doped Nanocrystalline Phosphors for Field Emission Displays. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, p. 7, (2007).
2. NASROLLAHZADEH, M.; SAJADI, S. M.; SAJJADI, M. Chapter 4 - Applications of Nanotechnology in Daily Life. 1. ed. [s.l.] **Elsevier Ltd.**, 2019. v. 28, (2019)
3. BAMBA, D. et al. Synthesis and characterization of TiO₂/C nanomaterials: Applications in water treatment. **Physica Status Solidi**, v. 2511, n. 11, p. 2503–2511, (2015).
4. BARRETO, J. A. et al. Nanomaterials: Applications in Cancer Imaging and Therapy. **Advanced Materials.**, v. 23, p. H18–H40, (2011).
5. BLUM, A. P. et al. Stimuli-Responsive Nanomaterials for Biomedical Applications. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137 (6), p. 2140–2154, (2015).
6. SMIJS T.G.; PAVEL S. Titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreens: focus on their safety and effectiveness. **Nanotechnology, Science and Applications**, p. 95–112, vol 4, (2011).
7. C.S. LEWIS, H.Q. LIU, J.Y. HAN, L. WANG, S.Y. YUE, N.A. BRENNAN, S.S. WONG, Probing charge transfer in a novel class of luminescent perovskite-based heterostructures composed of quantum dots bound to Re-activated CaTiO₃ phosphors, **Nanoscale** 8, 2129-2142, (2016).
8. M. HARADA, K. SAKURAI, K. SAITOH, S. KISHIMOTO, Fast signal processing of yttrium–aluminum–perovskite: Ce detector for synchrotron x-ray experiments, **Review of Scientific Instruments**, 72; 4308 – 4311, (2011).
9. T.M. MAZZO, L.M.R. OLIVEIRA, L.R. MACARIO, W. AVANSI, R.S. ANDRE, I.L.V. ROSA, J.A. VARELA, E. LONGO, Photoluminescence properties of CaTiO₃:Eu³⁺ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method, **Materials Chemistry and Physics**, 145. 141-150, (2014).
10. X. ZHANG, J. ZHANG, X. ZHANG, L. CHEN, Y. LUO, X. WANG, Enhancement of the red emission in CaTiO₃:Pr³⁺ by addition of rare earth oxides, **Chemical Physics Letters**, 434. 237-240, (2007).
11. S. YOON, E.H. OTAL, A.E. MAEGLI, L. KARVONEN, S.K. MATAM, S. RIEGG, S.G. EBBINGHAUS, J.C. FALLAS, H. HAGEMANN, B. WALFORT, S. POKRANT, A. WEIDENKAFF, Improved photoluminescence and afterglow of CaTiO₃:Pr³⁺ by ammonia treatment, **Optical Materials Express** 3, 248-259, (2013).
12. H. ZHONG, X.P. LI, R.S. SHEN, J.S. ZHANG, J.S. SUN, H.Y. ZHONG, L.H. CHENG,

- Y. TIAN, B.J. CHEN, Spectral and thermal properties of Dy³⁺-doped NaGdTiO₄ phosphors, **Journal of Alloys and Compounds**. 517, 170-175, (2012).
13. L.L. NOTO, S.K.K. SHAAT, D. POELMAN, M.S. DHLAMINI, B.M. MOTHUDI, H.C. SWART, Cathodoluminescence mapping and thermoluminescence of Pr³⁺ doped in a CaTiO₃/CaGa₂O₄ composite phosphor, **Ceramics International** 42, 9779-9784, (2016).
14. TSAO, J. Y. et al. Solid-state lighting: an energy-economics perspective. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 35, p. 354001, (2010).
15. LUCENA, P. R. et al. Photoluminescence in disordered materials. **Cerâmica**, v. 50, p. 138–144, (2004).
16. A. VECHT, D.W. SMITH, S.S. CHADHA, C.S. GIBBONS, New electron excited light emitting materials. **Journal of Vacuum, Science Technology B** 12, 781, (1994).
17. T. LI, M. SHENA, L. FANGA, F. ZHENG, X. WU, Effect of Ca deficiencies on the photoluminescence of CaTiO₃: Pr³⁺. **Journal of Alloys and Compounds** 474; 330 – 333, (2009).
18. P. BOUTINAUD, E. CAVALLI, R. MAHIOU, Photon conversion in Bi₃C/Pr₃C-codoped CaTiO₃. **Journal of Physics: Condensed Matter** 24; 295502. (2012).
19. ZHANG, X., et al., The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in CaTiO₃:Pr³⁺ nanoparticles prepared by a coprecipitation technique. **Journal of Solid-State Chemistry**, 181: p. 393–398 (2008).
20. ZHANG, X. et al. Size manipulated photoluminescence and phosphorescence in CaTiO₃:Pr³⁺ nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 49, p. 18044–18048, (2007).
21. YOON, S., et al., Improved persistent luminescence of CaTiO₃: Pr by fluorine substitution and thermochemical treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, 613: p. 338–343, (2014).
22. KAUR, J., et al., Review of the preparation, characterization, and luminescence properties of Pr³⁺-doped CaTiO₃ phosphors. **Research on Chemical Intermediates**. 41: p. 3597–3621, (2015).
23. ROYCE, M.R. AND S. MATSUDA, in **United States Patent: United States**. p. 5,656,094, (1997).
24. TANG, J., et al., Preparation and Al³⁺ enhanced photoluminescence properties of CaTiO₃:Pr³⁺. **Materials Letters** 60, p. 326, (2006).
25. Zhang, X., et al., Enhancement of red fluorescence and afterglow in CaTiO₃: Pr³⁺ by addition of Lu₂O₃. **Journal of Luminescence**. 122–123: p. 958, (2007).
26. DIALLO, P. T. et al. Improvement of the optical performances of Pr³⁺ in CaTiO₃. **Journal**

- of **Alloys and Compounds**, v. 324, p. 218–222, (2001).
27. JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric ceramics**. London: Academic Press, (1971).
28. JOHANSSON, M. **Crystallography and Chemistry of Perovskites**. July (2005).
29. 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).
30. 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).
31. 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).
32. ROKOTOVELO, G. et al. Adsorption of CO, CO₂ and NO molecules on a BaTiO₃ (001) surface. **Surface Science**, v. 603, n. 9, p. 1221-1228, (2009).
33. VIPARELLI, P. et al. Catalyst based on BaZrO₃ systems for the production of syngas by partial oxidation of methane. **Applied Catalysis A: General**, v. 280, n. 2, p. 225-232, (2005).
34. NERI, G. et al. Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO₃ nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 126, n. 1, p. 258-265, (2007).
35. CHUNG, S. Y.; KIN, I. D.; KANG, S. J. L. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. **Nature Materials**, v. 3, n. 11, p. 774-778, (2004).
36. LONGO, V. M. et al. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2191-2201, (2008).
37. CHO, W. S.; HAMADA, E.; TAKAYANAGI, K. Stacking faults in BaTiO₃ particles synthesized from organic precursor. **Journal of Applied Physics**, v. 81, n. 7, p. 3000-3002, (1997).
38. DA SILVA, L. F. Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanoestruturado. **Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais**, Universidade de São Paulo, p. 98, (2009).
39. LEWIS, C. S. et al. Probing charge transfer in a novel class of luminescent perovskite-based heterostructures composed of quantum dots bound to Re-activated CaTiO₃ phosphors. **Nanoscale**, v. 8, n. 4, p. 2129–2142, (2016).

40. MARÍ, B. et al. Red emitting MTiO_3 ($M = \text{Ca}$ or Sr) phosphors doped with Eu^{3+} or Pr^{3+} with some cations as co-dopants. **Displays**, v. 34, n. 4, p. 346–351, (2013).
41. 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).
42. MAZZO, T. M. et al. Photoluminescence properties of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 145, n. 1–2, p. 141–150, (2014).
43. GONÇALVES, R. F. et al. Fotoluminescência e adsorção de CO_2 em nanopartículas de CaTiO_3 dopadas com lantânio. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 862–865, (2004).
44. GONÇALVES, R. F. et al. Synthesis of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 using polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods: A comparative study. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, p. 12841–12848, (2015).
45. FUJIWARA, R. et al. Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr^{3+} -doped CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 phosphors by peak fitting. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 3, p. 231–237, (2009).
46. YOON, S. et al. Improved photoluminescence and afterglow of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ by ammonia treatment. **Optical Materials Express**, v. 3, n. 2, p. 248, (2013).
47. RIBEIRO, G. K. et al. Short-range structure and photoluminescent properties of the $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$, La phosphor. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 688, p. 497–503, (2016).
48. MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174–5185, (2009).
49. PEREIRA, S. C. et al. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. **Cerâmica (São Paulo)**, v. 60, n. 353, p. 77–82, (2014).
50. SERRA, P. C. DE S. F. O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753–760, (2014).
51. KHOLLAM, Y. B. et al. Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO_3 powders. **Materials Chemistry and Physics**, v. 71, n. 3, p. 304–308, (2001).
52. 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).
53. BLOCK, B. A.; WESSELS, W. Photoluminescence properties of Er^{3+} -doped BaTiO_3 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 1, p. 25–28, (1994).
54. SERRA, O. A.; DE LIMA, J. F.; DE SOUSA FILHO, P. C. A luz e as Terras Raras.

- Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 1, p. 242–266, (2015).
55. DIALLO, P. T. et al. Red Luminescence in Pr³⁺ Doped Calcium Titanates. **Physica Status Solidi (a)**, v. 160, n. 1, p. 255–263, 1997.
56. MILANEZ, K. D. **Measurement of photoluminescence**. New York: Academic Press, 1982.
57. VALEUR, B. **Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-Vch, 399 P. (2001).
58. BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. (1994).
59. KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley & Sons, (1976)
60. MARTINS, VINICIUS; RONCONI, C. M. Redes de Coordenação : Planejamento , Síntese , Topologia e Propriedades Fotofísicas. **Revista Virtual de Química**, n. May, p. 1328–1341, (2017).
61. EVANS, R.I. et.al. Variable temperature in situ X-ray diffraction of mechanically active synthesis of calcium titanate, CaTiO₃. **Material Research Bulletin**, v. 38, p. 1203-1213, (2003).
62. PECHINI, M. P., **U. S. Patent**, 3,330.697 (1967).
63. MESQUITA, A. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostos ferroelétricos Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O₃ (R=La, Ba). **Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais**, (2011).
64. 1.0 Aula teórica de difração de Raios – X. Disponível em : <http://www.portalsaberlivre.com.br/manager/uploads/apostilas/1337794100.pdf>. Acesso em 31 março. 2019.
65. SAYERST, D. E.; STERNTF, E. A.; LYTLE, F. No Title. v. 2, n. 18, (1971).
66. LYTLE, F. W.; SAYERS, D. E.; STERN, E. A. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. **Physical Review B**, v. 11, n. 12, p. 4825–4835, (1975a).
67. LYTLE, F. W.; SAYERS, D. E.; STERN, E. A. Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. **Physical Review B**, v. 11, n. 12, p. 4836–4846, (1975b).
68. MAZALI, I. O. Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais: fundamentos teóricos e aplicações. p. 1–33, (1998).
69. GARDINER D.J., G. P. R. **Practical Raman spectroscopy**. Springer Verlag. (1989).
70. GUTIERREZ, D. et al. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the

synthesis of BaTiO₃ from (Ba, Ti) -polymeric organic precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 797–807, (2002).

71. ZAWAWI, S. M. M. et al. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M = Ni , Ba , Bi) synthesized by a sucrose-templated method. **Chemistry Central**, v. 7, p. 80, (2013).

72. MARÍ, B. et al. Red emitting MTiO₃ (M = Ca or Sr) phosphors doped with Eu³⁺ or Pr³⁺ with some cations as co-dopants. **Displays**, v. 34, n. 2, p. 346–351, (2013).

73. KR, D.; MANAM, S. J. Structural and photoluminescence studies of red emitting CaTiO₃: Eu³⁺ perovskite nanophosphors for lighting applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10371–10381, (2016).

74. R.V. VEDRINSKII, V.L. KRAIZMAN, A.A. NOVAKOVICH, P.V. DEMEKHIN, S.V. URAZHDIN, 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 Matter** 10, 9561 – 9580. (1998).

75. S.D. LAZARO, J. MILANEZ, A.T.D. FIGUEIREDO, V.M. LONGO, V.R. MASTELARO, F.S.D. VICENTE, A.C. HERNANDES, J.A. VARELA, E. LONGO, Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier, **Applied Physics Letter** 90, 111904. (2007).

76. V.R. MASTELARO, A. MESQUITA, P.P. NEVES, A. MICHALOWICZ, M. BOUNIF, P.S. PIZANI, M.R. JOYA, J.A. EIRAS, Short-range structure of Pb_{1-x}Ba_xZr_{0.65}Ti_{0.35}O₃ ceramic compounds probed by XAS and Raman scattering techniques, **Journal of Applied Physics** 105, 033508, (2009).

77. A. MESQUITA, A. MICHALOWICZ, V.R. MASTELARO, Local order and electronic structure of Pb_{1-x}La_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O₃ materials and its relation with ferroelectric properties, **Journal of Applied Physics**. 111, 104110, (2012).

78. L.H. OLIVEIRA, J. SAVIOLI, A.P.D. MOURA, I.C. NOGUEIRA, M.S. LI, E. LONGO, J.A. VARELA, I.L.V. ROSA, Investigation of structural and optical properties of CaTiO₃ powders doped with Mg²⁺ and Eu³⁺ ions, **Journal of Alloys and Compounds** 647, 265-275, (2015).

79. G. HUANG, W. DONG, L. FANG, F. ZHENG, M. SHEN, Effects of Eu-doping site on structural and photoluminescent properties of CaTiO₃ particles, **Journal of Advanced Dielectric**. 1; 215 - 221. (2011).

80. H. ZHENG, G.D.C.C.D. GYÖRGYFALVA, R. QUIMBY, H. BAGSHAW, R. UBIC, I.M. REANEY, J. YARWOOD, Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO₃-

based microwave ceramics, **Journal of the European Ceramic Society** 23; 2653 - 2659. (2003).

81. GAUTAM, C. et al. Synthesis, IR and Raman Spectroscopic Studies of (Ba,Sr)TiO₃ Borosilicate Glasses with Addition of La₂O₃. **Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials**, v. 2, n. October, p. 47–54, (2012).

82. P. BOUTINAUD, E. PINEL, M. DUBOIS, A.P. VINK, R. MAHIOU, UV-to-red relaxation pathways in CaTiO₃:Pr³⁺, **Journal of Luminescence** 111. 69-80. (2005).

83. P. BOUTINAUD, R. MAHIOU, E. CAVALLI, M. BETTINELLI, Luminescence properties of Pr³⁺ in titanates and vanadates: towards a criterion to predict P-3(0) emission quenching, **Chemical Physics Letters** 418. 185-188. (2006).

84. KR, D.; MANAM, S. J. Structural and photoluminescence studies of red emitting CaTiO₃:Eu³⁺ perovskite nanophosphors for lighting applications. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 27, n. 10, p. 10371–10381, (2016.)