



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
CAMPUS CATALÃO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DE TITANATOS  
DE CÁLCIO DOPADOS COM ÍONS  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .**

LARA ROSSANA RASTRELO

CATALÃO-GO  
DEZEMBRO/2013



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS  
CAMPUS CATALÃO  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DE TITANATOS DE  
CÁLCIO DOPADOS COM ÍONS  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ .**

LARA ROSSANA RASTRELO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do grau de mestre em Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

CATALÃO-GO  
DEZEMBRO/2013

Ficha catalográfica elaborada automaticamente  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a), sob orientação do Sibi/UFG.

Rastrelo, Lara Rossana  
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E FOTOLUMINESCÊNCIA DE  
TITANATOS DE CÁLCIO DOPADOS COM ÍONS Tm<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Sm<sup>3+</sup>.  
[manuscrito] / Lara Rossana Rastrelo. - 2013.  
LXIV, 64 f.

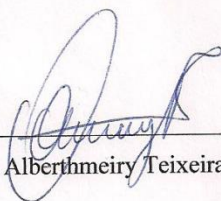
Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Regional  
Catalão, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Química, Catalão,  
2013.

Bibliografia.

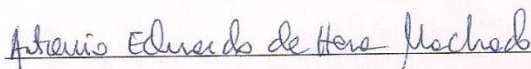
Inclui lista de figuras, lista de tabelas.

1. Titanato de cálcio. 2. Fotoluminescência. 3. íons terras-raras. I.  
de Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira, orient. II. Título.

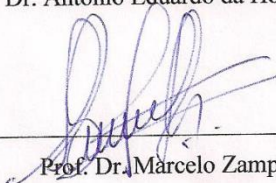
*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de  
Dissertação de Mestrado da candidata **Lara Rossana Rastrello**, realizada em 06 de  
dezembro de 2013.*



Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo



Prof. Dr. Antonio Eduardo da Hora Machado



Prof. Dr. Marcelo Zampieri

# Dedicatória

À Deus, minha família, amigos, colegas de trabalho e orientadores pelo apoio, força, incentivo, companheirismo e amizade. Sem eles nada disso seria possível.

## **Agradecimentos**

- A Deus por me amparar nos momentos difíceis, me dar força interior para superar as dificuldades, mostrar os caminhos nas horas incertas e me suprir em todas as minhas necessidades.
- Aos meus orientadores, em especial ao Professor Dr. Alberth, por acreditarem em mim, me mostrarem o caminho da ciência, fazerem parte da minha vida nos momentos bons e ruins, por serem exemplos de profissionais extremamente educados, os quais sempre farão parte da minha vida.
- Aos avaliadores que fizeram parte da banca de defesa da dissertação.
- Aos amigos e colegas de laboratório que fizeram parte desses momentos sempre me ajudando e incentivando. Em especial aos colegas de corrida e meus treinadores.
- À Anielle e ao Dr. Noélio pelo apoio e colaboração na utilização de equipamentos para caracterização e discussões teóricas.
- Ao Professor Máximo Siu Li do IFSC-USP pelo apoio e colaboração na utilização do equipamento para caracterização de fotoluminescência.
- Aos meus colegas de trabalho Solange, Péricles, Helena, Marília, Marcelo, Itamar que participaram indiretamente deste trabalho e me ajudaram em todos os momentos.
- Ao Ministério da Educação e Governo Federal juntamente com a Universidade federal de Uberlândia e Instituto de Biologia pelo afastamento integral e apoio financeiro que garantiram a conclusão desse trabalho.

*“A qualidade mais importante de um ninja não é o número de jutsus que ele domina, o mais importante é a coragem de nunca desistir.”*

**Jiraya, Naruto.**

# RESUMO

A propriedade fotoluminescente (FL) sempre despertou o interesse da comunidade científica, principalmente a partir da descoberta da fotoluminescência a temperatura ambiente, o que favorece uma infinidade de aplicações em novos dispositivos óptico-eletrônicos. Neste trabalho sintetizaram-se pelo Método dos Precursores Poliméricos matrizes de CTO dopado com os íons  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ . Os materiais:  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  e  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  foram calcinados nas temperaturas de 450, 500, 550 e 600°C para a comparação de evolução estrutural e fotoluminescência. Outros materiais:  $CTO:Sm_{1,2\%},Tm_{0,5\%}$ ,  $CTO:Tm_{0,5\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Tm_{0,5\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%}$  e  $CTO:Sm_{2\%}$  foram calcinados a 600°C para estudar a emissão apenas dos íons adicionados na matriz. A organização estrutural dos materiais a longa distância do  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  foi comparada com a emissão FL. A intensidade FL esta ligada diretamente ao ordenamento estrutural, se o material estiver totalmente desorganizado ou totalmente organizado não haverá emissão FL. O material  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  calcinado a 500°C apresentou a maior intensidade FL. O material  $CTO:Sm_{2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  quando calcinado a 450°C apresentou a maior intensidade FL. Após a análise dos dados referentes à caracterização dos materiais foi possível atribuir às transições eletrônicas que ocorrem com os íons terras-raras e a influência da inserção de mais de um íon dopante na matriz titanato de cálcio na emissão FL.

*Palavras-chave:* Titanato de cálcio, Fotoluminescência, íons terras-raras.

# ABSTRACT

The photoluminescent properties (FL) has always aroused the interest of the scientific community, especially after the discovery of photoluminescence at room temperature, which favors applications in new optical-electronic devices. This work used the Polymeric Precursors Method to obtain CTO doped with rare earth ion:  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Sm^{3+}$ . The materials:  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  and  $CTO:Sm_{2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  were calcined at temperatures of 450, 500, 550 and 600 ° C in order to correlate structural changes and photoluminescence emission. Other materials:  $CTO:Sm_{1,2\%},Tm_{0,5\%}$ ,  $CTO:Tm_{0,5\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Tb_{0,3\%}$ ,  $CTO:Tm_{0,5\%}$ ,  $CTO:Sm_{1,2\%}$  and  $CTO:Sm_{2\%}$  were calcined at 600 ° C in order to comprehend the influence of rare earth ions in photoluminescence emission process. The structural organization of the materials over long distances  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  was correlated with the emission FL. The FL intensity can be linked directly to the structural system, and the material totally disorganized or completely organized does not present FL emission. The material  $CTO:Sm_{1,2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  showed the highest intensity FL to materials heat treated at 500°C, while the material  $CTO:Sm_{2\%},Tb_{0,3\%},Tm_{0,5\%}$  showed the highest intensity FL to materials heat treated at 450 °C. The electronic transitions from rare earth ions was observed to the obtained materials.

*Keywords:* calcium titanate, photoluminescence, rare-earth ions

# 1. Sumário

|  |           |
|--|-----------|
| <b>INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>1</b>  |
| 1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS .....  | 1         |
| 1.2. TITANATO DE CÁLCIO.....   | 3         |
| 1.3. FOTOLUMINESCÊNCIA E O MODELO BANDA LARGA .....  | 7         |
| 1.4. NÍVEIS INTERMEDIÁRIOS NO GAP .....  | 11        |
| 1.5. EMISSÃO LUMINESCENTE EM ÍONS TERRAS-RARAS .....   | 17        |
| 1.6. MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS .....  | 19        |
| <br>   |           |
| <b>2. OBJETIVO GERAL</b> .....   | <b>23</b> |
| 2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS: .....  | 23        |
| <b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>24</b> |
| 3.1. SÍNTESE DOS COMPOSTOS.....  | 24        |
| 3.1.1. <i>Síntese do Citrato de Titânio</i> .....  | 25        |
| 3.1.2. <i>Adição dos Modificadores de Rede</i> .....   | 26        |
| 3.1.3. <i>Formação da Resina Polimérica</i> .....  | 27        |
| 3.1.4. <i>Formação do Material Polimérico Expandido</i> .....  | 28        |
| 3.1.5. <i>Eliminação da Matéria Orgânica</i> .....   | 28        |
| 3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....  | 29        |
| 3.2.1. <i>Difração de Raios X</i> .....  | 29        |
| 3.2.2. <i>Emissão Fotoluminescente</i> .....   | 30        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....   | <b>32</b> |
| 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA FASE ESTRUTURAL .....   | 32        |
| 4.1.1. <i>Parâmetros de Rede</i> .....   | 39        |
| 4.2. ORDENAMENTO ESTRUTURAL E TRATAMENTO TÉRMICO PARA O MATERIAL<br>CTO:SM <sub>1,2%</sub> ,TB <sub>0,3%</sub> ,TM <sub>0,5%</sub> ..... | 42        |
| 4.3. ORDENAMENTO ESTRUTURAL E TRATAMENTO TÉRMICO PARA O MATERIAL CTO:SM <sub>2%</sub> ,TB <sub>0,3%</sub> ,TM <sub>0,5%</sub><br>.....   | 45        |
| 4.4. FOTOLUMINESCÊNCIA.....  | 47        |
| 4.4.1. <i>Fotoluminescência dos materiais desordenados estruturalmente</i> .....   | 48        |
| 4.4.2. <i>Fotoluminescência dos materiais estruturalmente ordenados</i> .....  | 53        |
| <b>5. CONCLUSÃO</b> .....  | <b>57</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....   | <b>59</b> |

## **Lista de Símbolos e Abreviações**

|     |                                    |
|-----|------------------------------------|
| DFT | Teoria do Funcional da Densidade   |
| GAP | Band Gap                           |
| FL  | Fotoluminescência                  |
| CTO | Titanato de Cálcio                 |
| Sm  | Samário                            |
| Tm  | Túlio                              |
| Tb  | Térbio                             |
| DRX | Difração de raios X                |
| MPP | Método dos Precursores Poliméricos |

# Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 1: ESTRUTURA DA PEROVSKITA $\text{CaTiO}_3$ EM DUAS REPRESENTAÇÕES A) COORDENAÇÃO DO TITÂNIO E B) COORDENAÇÃO DO CÁLCIO. A COR AMARELA REPRESENTA OS ÁTOMOS DE CÁLCIO, A COR VERMELHA OS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E A COR VERDE REPRESENTA O ÁTOMO DE TITÂNIO. ....   | 4  |
| FIGURA 2: EXEMPLOS DE ALGUMAS PEROVSKITAS E SUAS PROPRIEDADES.[9].....   | 6  |
| FIGURA 3: DIAGRAMA SIMPLIFICADO DE A) JABLONSKI E B) DESLOCAMENTO DE STOKES .....  | 9  |
| FIGURA 4: ORDEM ESTRUTURAL (A) A CURTA DISTÂNCIA, (B) MÉDIA DISTÂNCIA E (C) A LONGA DISTÂNCIA NOS TITANATOS.....   | 12 |
| FIGURA 5: ESTRUTURA QUÍMICA DOS CLUSTERS A) $\text{TiO}_6$ - $\text{TiO}_6$ E B) $\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_6$ .....   | 14 |
| FIGURA 6: ÍONS TERRAS-RARAS, EM DESTAQUE OS ÍONS SAMÁRIO, TÉRPIO E TÚLIO UTILIZADOS NESTE ESTUDO.....  | 15 |
| FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DO MODELO BANDA LARGA.....   | 16 |
| FIGURA 8: DIAGRAMA DE DIEKE PARA ÍONS $\text{TRCl}_3$ . [37].....  | 18 |
| FIGURA 9: ÁCIDOS UTILIZADOS NO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS: A) ÁCIDO TARTÁRICO, B) ÁCIDO LÁCTICO E C) ÁCIDO CÍTRICO .....   | 20 |
| FIGURA 10: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS.[35] ..   | 21 |
| FIGURA 11: FLUXOGRAMA REPRESENTANDO A SÍNTESE DOS MATERIAIS SINTETIZADOS PELO MPP. ..  | 27 |
| FIGURA 12: FLUXOGRAMA REPRESENTANDO O TRATAMENTO TÉRMICO REALIZADO PARA OS MATERIAIS SINTETIZADOS. ....  | 29 |
| FIGURA 13: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO CTO DIFRAÇÃO PARA O CTO CALCINADO A TEMPERATURA DE $600^\circ\text{C}$ COM OS PICOS INDEXADOS COM BASE NA FICHA CRISTALOGRÁFICA ICDD Nº42-423. ....  | 33 |
| FIGURA 14: PADRÃO DE DIFRAÇÃO PARA OS MATERIAIS: CTO, CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ , CTO: $\text{SM}_{2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ , CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TM}_{0,5\%}$ , CTO: $\text{TM}_{0,5\%}\text{TB}_{0,3\%}$ , CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}$ , CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}$ , CTO: $\text{TB}_{0,3\%}$ , CTO: $\text{TM}_{0,5\%}$ , CTO: $\text{SM}_{1,2\%}$ E CTO: $\text{SM}_{2\%}$ COM OS PICOS INDEXADOS COM BASE NA FICHA CRISTALOGRÁFICA ICDD Nº42-423. .... | 34 |
| FIGURA 15: COMPARAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO CTO E CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ TRATADOS TERMICAMENTE A $600^\circ\text{C}$ . ....  | 38 |
| FIGURA 16: PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA O CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ TRATADOS TERMICAMENTE A 450, 500, 550 E $600^\circ\text{C}$ . ....  | 44 |
| FIGURA 17: PADRÕES DE DIFRAÇÃO PARA O CTO: $\text{SM}_{2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ TRATADOS TERMICAMENTE A 450, 500, 550 E $600^\circ\text{C}$ . ....  | 46 |
| FIGURA 18: ILUSTRAÇÃO HIPOTÉTICA DE NÍVEIS DE ENERGIA: PARA ÁTOMOS INDIVIDUAIS (A), POUCOS ÁTOMOS PRÓXIMOS (B) E EM UM MATERIAL COM GRANDE NÚMERO DE ÁTOMOS PRÓXIMOS.....  | 48 |
| FIGURA 19: ESPECTROS DE FL PARA O CTO: $\text{SM}_{1,2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ TRATADO TERMICAMENTE A 450, 500, 550 E $600^\circ\text{C}$ , COM EXCITAÇÃO A 350,7 NM. ....   | 49 |
| FIGURA 20: ESPECTROS DE FL PARA O CTO: $\text{SM}_{2\%}\text{TB}_{0,3\%}\text{TM}_{0,5\%}$ TRATADO TERMICAMENTE A 450, 500, 550 E $600^\circ\text{C}$ , COM EXCITAÇÃO A 350,7 NM. ....   | 51 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURA 21: DIFERENÇAS ESTRUTURAIS E ENERGÉTICAS ENTRE MATERIAIS: A) ALTO ORDENAMENTO<br>ESTRUTURAL; B) BAIXO ORDENAMENTO ESTRUTURAL.....   | 52 |
| FIGURA 22: ESPECTROS DE EMISSÃO FL DO CTO E DO CTO:SM <sub>2%</sub> , TB <sub>0,3%</sub> , TM <sub>0,5%</sub> TRATADOS<br>TERMICAMENTE A 500°C.....  | 53 |
| FIGURA 23: ESPECTROS DE EMISSÃO FL PARA OS MATERIAIS: CTO:SM <sub>1,2%</sub> , TB <sub>0,3%</sub> , TM <sub>0,5%</sub> ,<br>CTO:SM <sub>1,2%</sub> , TB <sub>0,3%</sub> , CTO:SM <sub>1,2%</sub> , TM <sub>0,5%</sub> , CTO:TB <sub>0,3%</sub> , TM <sub>0,5%</sub> E CTO TRATADOS TERMICAMENTE<br>A 600 °C..... | 54 |
| FIGURA 24: ESPECTROS DE EMISSÃO FL PARA O CTO:SM <sub>1,2%</sub> , TB <sub>0,3%</sub> , TM <sub>0,5%</sub> , CTO:SM <sub>1,2%</sub> , CTO:SM <sub>2%</sub> ,<br>CTO:TB <sub>0,3%</sub> , CTO:TM <sub>0,5%</sub> .....  | 55 |

# Lista de Tabelas

|   |    |
|---|----|
| TABELA 1: REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS NA SÍNTESE DOS MATERIAIS. ....                                 | 24 |
| TABELA 2: MATERIAIS E QUANTIDADE DE MASSA PESADA DE DOPANTES. ....  | 26 |
| TABELA 3: PRINCIPAIS PLANOS CRISTALOGRÁFICOS E DESLOCAMENTO DOS PICOS PARA O CTO E O<br>CTO DOPADOS. .... | 36 |
| TABELA 4: TAMANHO DE CRISTALITO CALCULADO PARA O PLANO (121), (Å). ....                                   | 37 |
| TABELA 5: PARÂMETROS DE REDE E VOLUME DA CÉLULA UNITÁRIA DO CTO PARA DIFERENTES TIPOS<br>DE SÍNTESE. .... | 39 |
| TABELA 6: PARÂMETROS DE REDE DO SISTEMA CTO PURO E DOPADO. ....   | 40 |

# Capítulo 1

---

## Introdução

---

---

*Neste capítulo é feita uma sucinta introdução sobre as perovisquitas e as propriedades fotoluminescentes. É explicada a importância do Modelo Banda Larga para a elucidação da emissão fotoluminescente dos titanatos de cálcio dopados com certo grau de desordem estrutural.*

### 1.1. Considerações Iniciais

No dia 29 de dezembro de 1959 o físico Richard Phillips Feynman ao palestrar no encontro da Sociedade Americana de Física, apresentou pela primeira vez o conceito de nanotecnologia. Feynman surpreendeu ao defender a hipótese de que não haveria nenhum obstáculo teórico que impedisse a construção de dispositivos compostos por materiais de pequenas dimensões.[1]

Mais de 50 anos depois materiais na escala nanométrica tem sido intensivamente estudados para as mais variadas aplicações e para diversas propriedades exigidas pelos avanços tecnológicos.

O desenvolvimento de novos materiais, novas aplicações ou otimização para materiais em uso torna-se um desafio interdisciplinar; em geral, os pesquisadores procuram materiais que possam ser reproduzidos em escala industrial, que tenham tempo de vida longo, com baixo custo de fabricação e que seja adequado às exigências ambientais: tanto o material quanto o processo de fabricação devem poluir o mínimo possível.

O fenômeno da fotoluminescência foi descoberto no séc. XVII na Itália, entretanto, o começo das investigações científicas do fenômeno da

luminescência começou dois séculos depois quando George Stokes interpretou o fenômeno de emissão de luz e formulou a Lei de Stokes e seu desvio.[2]

O marco nos materiais fotoluminescentes foi a descoberta da emissão fotoluminescente do silício poroso, uma vez que, anteriormente, a emissão FL era obtida apenas para materiais cristalinos e em temperaturas criogênicas. A relevância dada a descoberta da luminescência do silício poroso é atestada pelo aumento do número de citações, pois elas são indicativas da enorme quantidade de pesquisas que tem sido dedicada a este material.

Em um artigo de revisão no ano de 1997, Cullis e colaboradores discutiram que o silício pode emitir luz visível, verificando que há uma relação da porosidade do silício com o comprimento de onda emitido. Outro fato discutido foi a facilidade na síntese desse emissor. Os autores também justificaram a importância da descoberta por acreditar que o silício é o elemento mais importante para a tecnologia da microeletrônica.[3]

A partir da descoberta de emissão fotoluminescente do silício poroso aumentou também o interesse por pesquisas relacionadas a descoberta de outros materiais desordenados que apresentassem propriedades fotoluminescentes semelhantes. Esse contexto foi propício para a descoberta de novos materiais fotoluminescentes, como nos estudos do grupo de pesquisadores da UFScar que descobriu que os materiais com estrutura tipo perovskita também apresentavam atividade fotoluminescente dependendo do grau de ordenamento estrutural. Desde então, esse grupo e outros grupos tem estudado a emissão FL desses materiais e suas origens.

Inúmeras pesquisas têm sido desenvolvidas variando o método de síntese, condições de síntese, inserção de dopantes, e, fazendo-se uso de diversas técnicas de caracterização. Juntamente com as caracterizações, houve o aumento do uso da simulação computacional, ajudando na compreensão e interpretação dos dados experimentais.

Portanto, o desenvolvimento dessa pesquisa, baseia-se tanto em um material ( $\text{CaTiO}_3$ ) como em uma propriedade (fotoluminescência) a muitos

anos estudados, porém, do ponto de vista científico, a propriedade fotoluminescente em titanatos desordenados estruturalmente pode ser considerada recente, e ainda com inúmeras possibilidades de exploração.

Essa dissertação encontra-se estruturada em seis capítulos. No primeiro capítulo são apresentados de forma geral informações sobre o  $\text{CaTiO}_3$ . São abordados de forma direta a fotoluminescência e como os materiais podem ser afetados pela dopagem de íons terras-raras. Neste trabalho preferiu-se colocar o referencial teórico juntamente com as discussões de resultados apresentados, com isso os resultados já apresentados na literatura servem para confrontar diretamente os resultados obtidos.

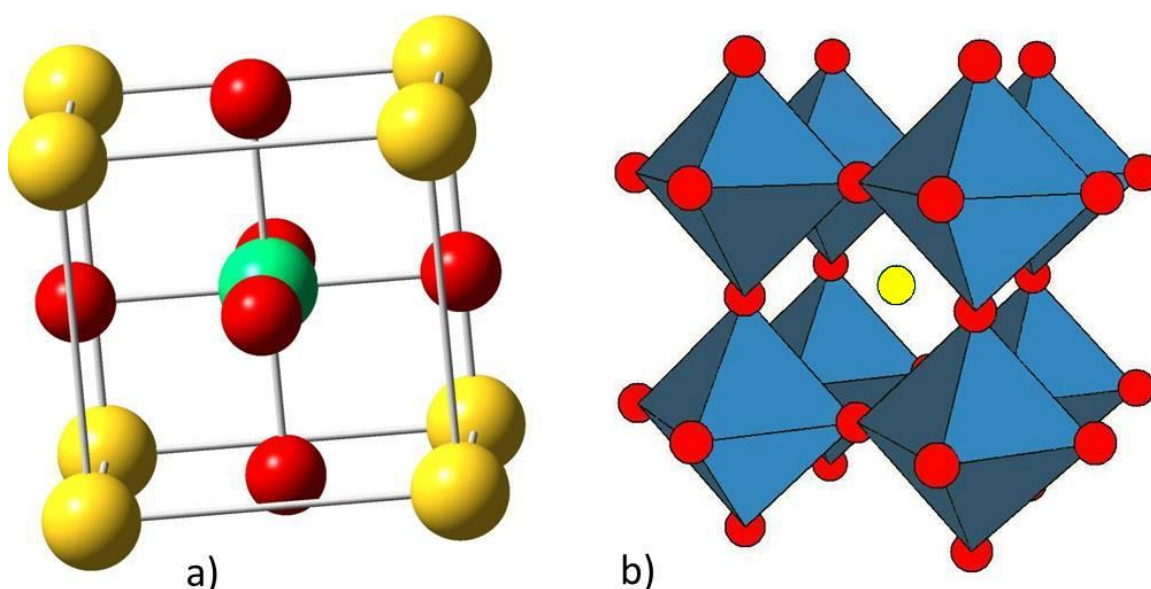
Os objetivos do trabalho são apresentados no capítulo II e no capítulo III são descritos os materiais, procedimentos experimentais, equipamentos e condições experimentais para a caracterização dos materiais sintetizados.

Os resultados, a discussão, a escolha do método de síntese e condições experimentais utilizadas são apresentadas no capítulo IV. Também são apresentados os dados experimentais, comparando com a teoria e os resultados obtidos por outros autores para situações similares. No capítulo V, são ressaltadas as considerações finais do estudo desenvolvido e as expectativas da proposta, além de indicar novas fronteiras a serem atingidas por trabalhos futuros relacionados ao mesmo tema aqui apresentado. Por último, no capítulo VI, são apresentadas as referências bibliográficas.

## **1.2. Titanato de Cálcio**

O mineral perovskita foi descoberto e nomeado por Gustav Rose em 1839 a partir de amostras encontradas nos Montes Urais, em homenagem a um mineralogista russo, Conde Lev Aleksevich Von Perovski. O composto original encontrado foi o titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ). O nome perovskita foi mais tarde utilizado para descrever um grupo de óxidos que possuem estruturas semelhantes.[4]

Os vários compostos pertencentes à família possuem um determinado arranjo atômico. Na sua forma ideal, perovskitas são descritas pela fórmula geral  $ABX_3$ . Dos três elementos, A e B são metálicos e X é um ânion não metálico. Para a perovskita ideal, o cátion A, encontra-se nos vértices do cubo, B encontra-se na posição central do cubo coordenado por 6 átomos X e os ânions de X encontram-se nos pontos médios do cubo.[4-6] Na **FIGURA 1** é representada a estrutura da perovskita  $CaTiO_3$  em duas diferentes representações estruturais: uma com ênfase na coordenação do titânio e a outra ilustrando o modo de coordenação do cálcio.[7]



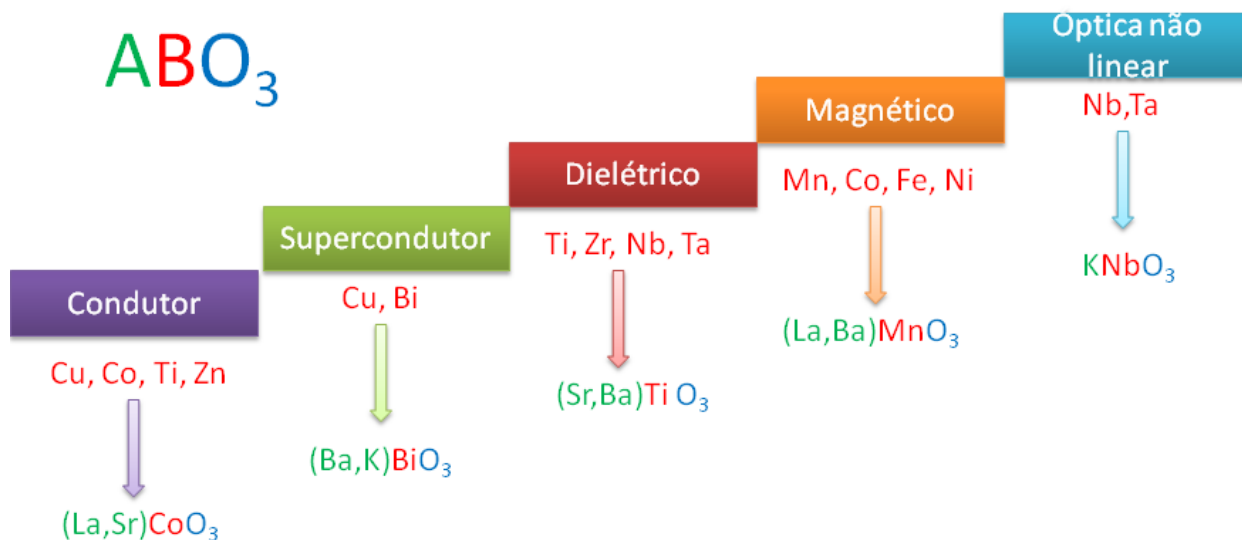
**FIGURA 1:** Estrutura da perovskita  $CaTiO_3$  em duas representações a) coordenação do titânio e b) coordenação do cálcio. A cor amarela representa os átomos de cálcio, a cor vermelha os átomos de oxigênio e a cor verde representa o átomo de titânio.

Um grande número de elementos da tabela periódica pode se combinar para formar centenas de perovskitas simples ou modificadas. Potássio, bário, estrôncio e metais de terras-raras podem ocupar a posição A, enquanto que mais da metade dos elementos da tabela periódica podem adotar o sítio B. A posição X pode ser ocupada por não metais tais como, o flúor, o cloro, o bromo, ou o oxigênio. Existem muitas perovskitas complexas, que contêm dois ou mais cátions octaédricos. Em alguns casos, os diferentes cátions

ocupam os sítios octaédricos de forma aleatória, e em outros casos uma ordenação ocorre nos sítios octaédricos, com dois cátions diferentes ocupando sítios distintos.[5,7]

Muitos membros da família das perovsquitas são um pouco distorcidos devido ao tamanho relativo dos cations A e B. Isto faz com que os átomos X e B possam deslocar da posição ideal. A centralização do cátion com carga positiva pode resultar em cristais de perovsquta com um grau de polaridade elétrica, chamado de polarização espontânea, sendo uma extremidade carregada positivamente e a outra extremidade carregada negativamente. Além disso, as distorções dos átomos podem muitas vezes, ser alteradas simplesmente submetendo os materiais a um campo elétrico. Materiais que tem uma polarização espontânea reversível sob a influência de um campo elétrico são conhecidos como ferroelétricos, e encontram amplas aplicações em dispositivos eletrônicos.[8]

Os materiais com estrutura da perovsquta são de considerável importância tecnológica, particular no que diz respeito às propriedades físicas, tais como piro e piezoelectricidade, susceptibilidade dielétrica, efeitos ópticos electro lineares e não lineares. A **FIGURA 2** ilustra vários tipos de perovsquitas e suas principais propriedades físicas com aplicações tecnológicas.[9]



**FIGURA 2:** Exemplos de algumas perovskitas e suas propriedades.[9]

O titanato de cálcio além das propriedades físicas apresentadas acima vem sendo recentemente utilizado como fotocatalizador para a decomposição da água quando irradiados pela radiação UV.[10] Outras aplicações para o  $\text{CaTiO}_3$  é a imobilização do lixo radioativo[11], visto que a estrutura da perovskita pode acomodar átomos como os lantanídeos e actinídeos e a utilização como pigmentos.[12]

O mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ) na temperatura ambiente apresenta a célula unitária ortorrômbica, com grupo espacial de simetria  $\text{Pbnm}$ . As dimensões da célula unitária são  $a=5,3880 \text{ \AA}$ ,  $b=7,644 \text{ \AA}$  e  $c=5,444 \text{ \AA}$ . [13] O titanato de cálcio apresenta 3 tipos diferentes de célula unitária, sendo que mudanças na temperatura[14,15], na pressão[15] e inserção de dopantes[16] nas matrizes podem causar mudanças de fase estrutural.

O titanato de cálcio em temperaturas acima de  $1257^\circ\text{C}$  apresenta o sistema cúbico com o grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ , ou seja, uma perovskita ideal. Recentemente foi confirmada a presença de 2 fases de transição entre as temperaturas de  $1117$  and  $1257 \text{ }^\circ\text{C}$ . Medidas de difração de raios X indicam que as fases evoluem de  $\text{Pbnm}$  para  $\text{Cmcm}$  e, posteriormente, para o grupo espacial  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ . [16]

De modo geral, admite-se que o  $\text{CaTiO}_3$  apresenta com o aumento de temperatura as transições de fase de simetria ortorrômbica para tetragonal e, posteriormente, para simetria cúbica, sendo todas essas mudanças de fase termodinamicamente, reversíveis. Portanto, o aumento de temperatura leva a estrutura a um estado mais organizado em termos estruturais, uma vez que o sistema cúbico apresenta alta simetria.[17]

Embora existam muitos trabalhos relacionados a mudança de fase com a temperatura, ainda existem discrepâncias consideráveis entre os parâmetros estruturais, temperaturas de transição de fase e até do número total de transições de fase. Até o momento, não há nenhum estudo de inspeção sistemática das reflexões dos picos para determinar o grupo espacial e as fases intermediárias. Portanto, os resultados até agora relatados estão conflitantes.

Para este trabalho optou-se por utilizar a matriz titanato de cálcio, por essa matriz acomodar bem os íons terras-raras utilizados como dopantes. Outra vantagem apresentada do titanato de cálcio em relação a outras matrizes, é que as transições de fase ocorrem apenas em temperaturas elevadas. Além do mais, a inserção de grandes quantidades de dopantes na matriz titanato de cálcio geralmente não induz transições de fase.

### **1.3. Fotoluminescência e o Modelo Banda Larga**

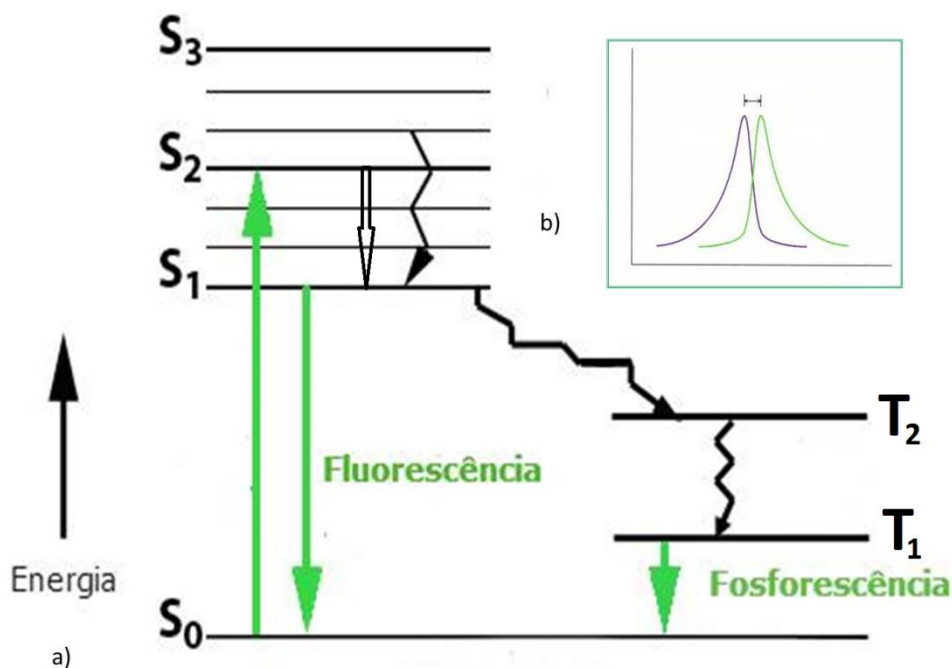
A luminescência pode ser classificada como a emissão de luz por um material devido a algum estímulo externo, modificação química ou estrutural. Os tipos de luminescência são classificados conforme o estímulo que provoca esse fenômeno, sendo denominada fotoluminescência (FL) quando o estímulo é provocado por fótons.

De modo geral, a fotoluminescência é definida fisicamente quando fótons incidentes sobre a amostra, geralmente com altas frequências, são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia.

O sistema eletrônico relaxa retornando ao estado fundamental através de vários canais possíveis, entre eles estão os processos radiativos, para os quais a relaxação acontece com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton recebido, ou processos não radiativos resultando em relaxações sem emissão de fótons.[18,19]

Os processos FL apresentam-se em quatro etapas: excitação, relaxação, termalização e recombinação. A excitação corresponde à incidência de luz com energia maior que o GAP onde os elétrons são promovidos do estado fundamental na banda de valência para níveis desocupados na banda de condução. Em seguida, ocorre a relaxação, na qual o excesso de energia adquirido é cedido à rede cristalina por emissão de fônons. Na termalização, o par elétron-buraco tende a ocupar os estados de mais baixa energia possível. No processo de recombinação o elétron retorna para seu nível fundamental numa recombinação radiativa com o buraco, emitindo um fóton.[19]

A **FIGURA 3** ilustra o diagrama de Jablonski, onde são mostrados os principais eventos que ocorrem na luminescência, desde a absorção com a elevação do elétron para um estado excitado, e depois o decaimento através da fluorescência e fosforescência, ou via processos não-radiativos. No diagrama,  $S_0$  é o estado fundamental e de  $S_1$  a  $S_n$  ( $n= 1, 2,3\dots$ ) tem-se os estados excitados. Quando o material for submetido à baixa temperatura, na ausência de uma energia de excitação, só o nível  $S_0$  é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível  $S_3$ . Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não-radiativo pela emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. O decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico.[18,19]



**FIGURA 3:** Diagrama simplificado de a) Jablonski e b) deslocamento de Stokes

A **FIGURA 3b** ilustra a diferença espectral entre os espectros de absorção e emissão dos materiais evidenciando o deslocamento para maiores comprimentos de onda do espectro de emissão, comportamento denominado deslocamento Stokes.

A emissão fosforescente ocorre devido as transições  $T_1 \rightarrow S_0$ , ou seja, o estado fundamental e excitado possuem multiplicidades de spin diferentes, e a longa duração da emissão é devido ao processo de inversão do spin. Por outro lado, os materiais fluorescentes apresentam as transições envolvendo os estados  $S_1 \rightarrow S_0$ , ou seja, possuem a mesma multiplicidade de spin. Diferentemente das emissões fosforescentes, as emissões fluorescentes são consideradas emissões de curta duração.[18,19]

A emissão das perovskitas desordenadas pode ser explicada facilmente pelo Modelo Banda Larga. Na literatura encontram-se vários modelos para a explicação da fotoluminescência nos materiais, porém os

modelos existentes buscam explicar a emissão FL após a excitação do material.

A principal diferença entre os modelos propostos para a explicação da FL nos diversos materiais é a existência de níveis intermediários no GAP. O modelo proposto por Blasse não prevê níveis intermediários no GAP[20,21], enquanto o modelo proposto por Leonelli[22] e Korzhik[23] admite a existência dos níveis intermediários do GAP. O modelo proposto por Leonelli é o mais próximo do Modelo Banda Larga, pois também identifica que os defeitos presentes na estrutura podem provocar um elétron auto-armadilhado. Porém, os modelos propostos por Korzhik e de Leonelli diferem do Modelo Banda Larga, porque os níveis adicionais do GAP descrito no Modelo Banda Larga estão presentes antes mesmo da excitação do material.

O Modelo Banda Larga é inovador ao discutir os fatores que levam o material a apresentar emissão FL, com isso o modelo relaciona claramente como o ordenamento estrutural causado pela diminuição dos defeitos influencia na intensidade e comprimento de onda da emissão FL. Portanto, a utilização do Modelo Banda Larga, em relação a outros modelos teóricos que propõem a explicação da FL nos materiais pode ser considerado vantajoso, pois com ele é possível identificar os pré-requisitos para que o material apresente emissão FL.

O Modelo de Banda Larga prevê a presença de níveis intermediários no gap do material desordenado ou dopado. Por exemplo, nos titanatos de cálcio com desordem estrutural os estados intermediários são formados pelos clusters:  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{11}\text{-CaO}_{12}$ . [24-27]

É importante ressaltar que o aspecto dos espectros de emissão da matriz e dos dopantes são diferentes e independentes um do outro. Pode-se citar como exemplo, o titanato de cálcio dopado com íons terras-raras. Quando o material apresenta um grau de desordem estrutural ele possui uma emissão de banda larga característica de processos multifotônicos e, portanto o processo de emissão ocorre por todo o espectro visível. Porém quando o material apresenta-se totalmente cristalino, é possível observar apenas a emissão intrínseca do íon dopante, ou seja, a emissão ocorre em picos

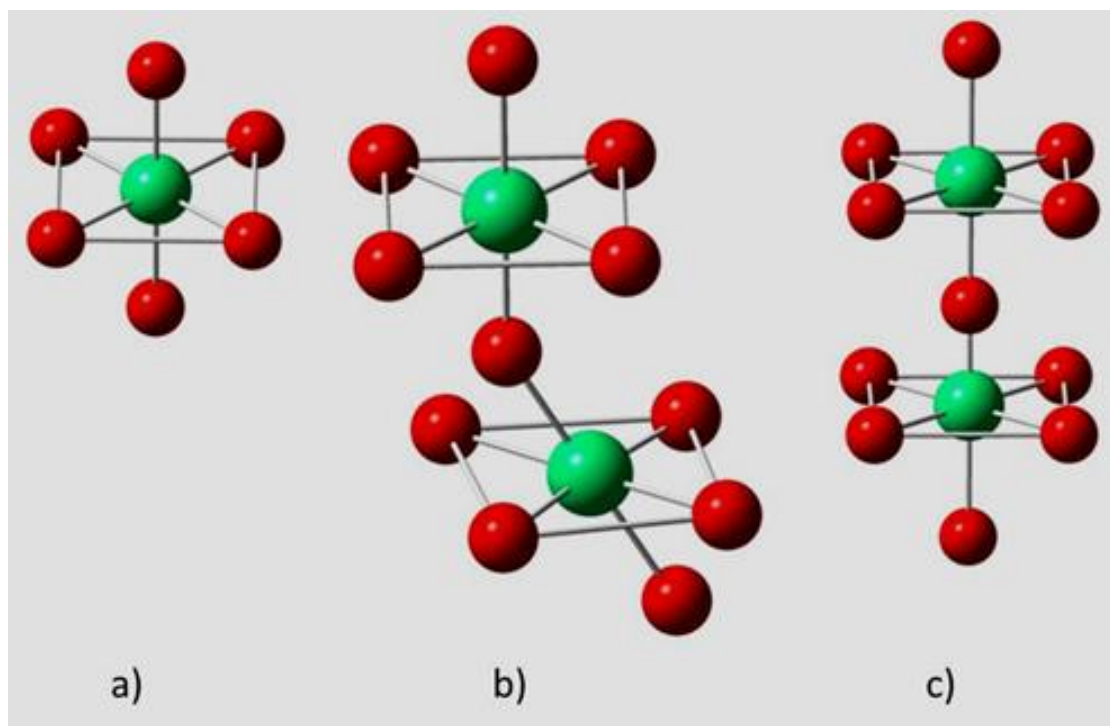
característicos dos íons dopantes utilizados.[24]

## 1.4. Níveis intermediários no GAP

Basicamente são dois os modos de promover níveis adicionais no GAP dos materiais semicondutores do tipo perovskita: (i) um modo é controlando o ordenamento estrutural, e o outro (ii) é com a adição de dopantes.

Para os materiais totalmente desordenados ou totalmente cristalinos não é possível a emissão FL[15,24-29], por esse motivo entender os diferentes tipos de ordenamento estrutural é primordial para o estudo da emissão.

A ordem estrutural dos materiais pode ser avaliada a curto, médio e longo alcance. Para exemplificar os graus de ordem e desordem em um material pode-se utilizar a matriz titanato de cálcio. O ordenamento a curto alcance pode ser entendido como sendo constituído pelas ligações entre um determinado átomo e seus vizinhos diretos, para o  $\text{CaTiO}_3$ , o titânio com o oxigênio e o cálcio com o oxigênio. Enquanto a ordem estrutural a média distância pode ser causada por distorções no ângulo diedral formado pela ligação entre dois poliedros:  $\text{Ti} - \text{O} - \text{Ti}$  ou  $\text{Ca} - \text{O} - \text{Ca}$ . Se esse ângulo é diferente de  $180^\circ$  em duas células unitárias adjacentes o material não apresenta completa ordem estrutural. A ordem à longa distância é caracterizada pela periodicidade do sistema, onde se tem a repetição de unidades simétricas, como a repetição da célula unitária nos sólidos cristalinos. A **FIGURA 4** ilustra o conceito de ordem e desordem estrutural em titanatos, considerando apenas a coordenação do átomo de titânio.



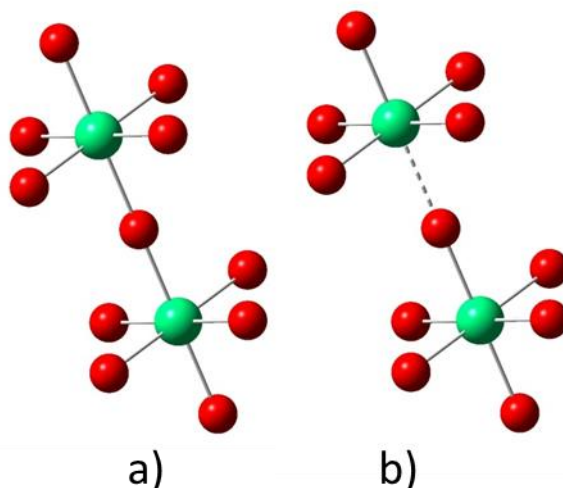
**FIGURA 4:** Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) média distância e (c) a longa distância nos titanatos.

Não existe uma técnica experimental que permite a análise ao mesmo tempo da ordem estrutural a longo, médio e curto alcance. A ordem estrutural de longo alcance para amostras de materiais pode ser analisada por difração de raios X. A ordem de longo alcance dá origem a picos de difração de raios X nítidos e podem determinar a estrutura com grande precisão.[30] A técnica de Espectroscopia Raman pode ser útil para analisar à ordem a curto alcance, pois é muito sensível a pequenas distorções estruturais.[31] A técnica de Absorção de raios X (XAS) também fornece informações sobre a estrutura eletrônica local e parcial a curto alcance [32], entretanto é uma técnica muito cara se comparada a espectroscopia Raman. O estudo da ordem a longo e curto alcance é propiciado por técnicas simples de caracterização, entretanto a ordem a médio alcance é difícil de medir experimentalmente. Para a determinação da ordem a médio alcance pode-se citar a técnica híbrida de microscopia de flutuação (Fluctuation electron microscopy).[33]

A relação de aumento da cristalinidade do material  $\text{CaTiO}_3$  com aumento de temperatura pode ser discutida em termos da quantidade de cluster  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{11}\text{-CaO}_{12}$ . Nos materiais mais ordenados, ou seja, cristalinos, há a ocorrência apenas dos clusters  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{12}$ . [24-29,32,34,35]

Com o objetivo de investigar a formação do cluster  $\text{TiO}_5$  e  $\text{TiO}_6$ , e relacioná-los com o GAP do material, foi utilizado a simulação computacional baseado na Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para simular a desordem estrutural, alongou-se a ligação entre o titânio e oxigênio deslocando um dos oxigênios axiais em 0,5 Å, enquanto que, para o material ordenado manteve-se os valores das distâncias de ligação obtidas por técnicas experimentais. Através desse estudo teórico foi possível analisar a densidade de estados no material e constatar que para os materiais desordenados, com presença de clusters  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_5$ , ocorre a formação de estados eletrônicos na região do GAP do material. A **FIGURA 5** ilustra a estrutura química dos clusters  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$  e  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_5$ .

Em outro estudo baseado na simulação computacional foi investigado a variação do gap em relação ao tipo de defeito formado. Simulou-se o material apenas relacionando os defeitos causados pelo cluster de titânio, defeitos causados pelos clusters de cálcio e para o material com a presença dos dois tipos de defeitos. Os resultados encontrados comprovam teoricamente que os defeitos, e, conseqüentemente, a FL, estão relacionados, não apenas aos defeitos causados pelos formadores, mas também aos modificadores de rede. [36]



**FIGURA 5:** Estrutura química dos clusters a)  $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$  e b)  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$

Os resultados teóricos baseados na simulação das formas  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  corroboram com resultados experimentais obtidos pela técnica de absorção de raios X (XAS). Portanto, os titanatos podem apresentar dois modos de coordenação diferentes para o titânio. Um desses modos de coordenação é o titânio pentacoordenado,  $\text{TiO}_5$ , com estrutura piramidal de base quadrada. O outro modo de coordenação presente é o hexacoordenado,  $\text{TiO}_6$ , com estrutura octaédrica.[28]

Outra forma de adição de níveis intermediários no GAP é adicionando dopantes. Vários são os trabalhos na literatura em que são utilizados os mais variados tipos de dopantes, entre eles os dopantes metais alcalinos terrosos, metais de transição e terras-raras.

Os dopantes adicionados podem também emitir em determinados comprimentos de onda característicos dos íons adicionados, sendo que essa emissão é distinta da emissão da matriz e pouco afetada pela matriz. Nos íons terras-raras as transições eletrônicas são pouco afetadas pela matriz hospedeira porque os elétrons na camada 4f encontram-se eletrostaticamente blindados pelas camadas totalmente preenchidas  $5s^2$  e  $5p^6$ . A **FIGURA 6** ilustra os íons terras-raras, destacando os íons terras-raras samário, túlio e térbio que foram utilizados nesse estudo.



térmico.[28] As transições eletrônicas que promovem as emissões nos comprimentos de onda azul são mais energéticas, sendo causadas pelas transições entre as bandas de valência e condução. A componente azul tem sido estudada pelo interesse na aplicação dos lasers com esse comprimento de onda, principalmente depois do desenvolvimento da tecnologia Blue-Ray.

Outro aspecto capaz de modificar o aspecto do espectro de emissão fotoluminescente é o comprimento de onda de excitação utilizado. A **FIGURA 7** ilustra o comportamento do material titanato de cálcio com um grau de desordem estrutural. Pode-se notar na **FIGURA 7a** que o material possui níveis intermediários no GAP. Na **FIGURA 7b** o mesmo material foi excitado com um comprimento de onda de 488,0 nm. Esse comprimento de onda não é o suficiente para que ocorra uma transição banda a banda, mesmo assim o material apresenta uma emissão fotoluminescente. O fato de o material apresentar essa emissão FL com energias menores que a energia do GAP do material, indica que o material possui níveis intermediários, e que eles são os responsáveis pela emissão.[25,29,32]

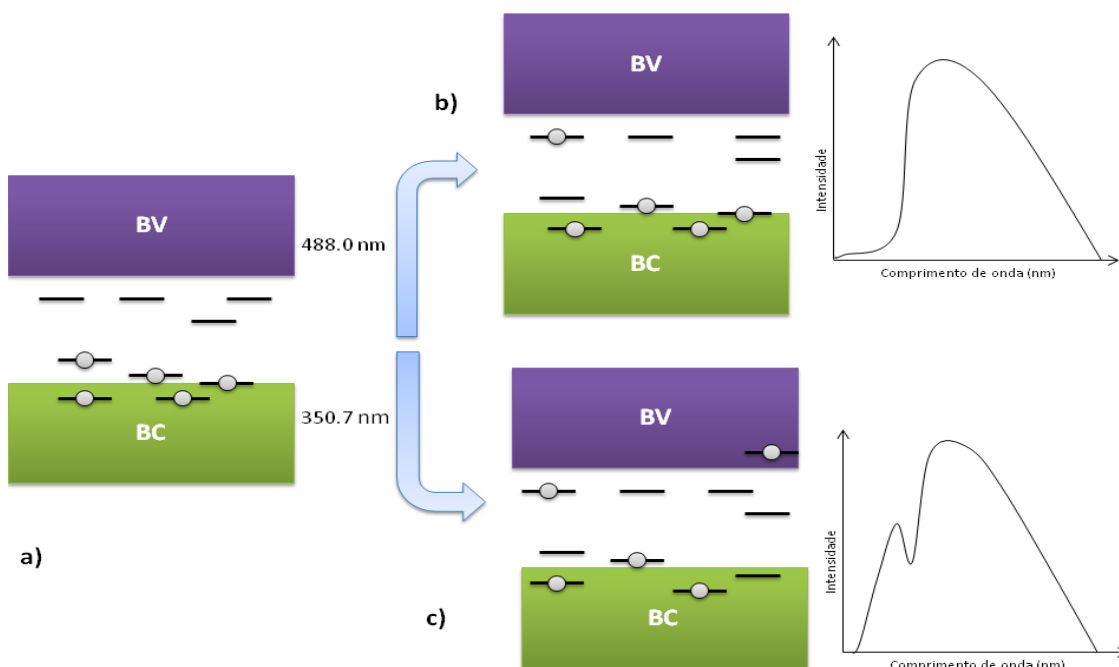


FIGURA 7: Representação do Modelo Banda Larga.

Por outro lado, na **FIGURA 7c** o material é irradiado com um laser com o comprimento de onda de 350,7 nm, esse laser é capaz de fornecer energia suficiente para que ocorra tanto a emissão entre bandas como também as emissões de mais altas energias, dando origem no espectro a um ombro no espectro de emissão FL ilustrado na **FIGURA 7c**.

## 1.5. Emissão luminescente em íons terras-raras

Para os íons terras-raras a intensidade e o comprimento de onda de emissão dependem dos íons adicionados e da interação com a matriz hospedeira. A determinação dos níveis de energia dos íons terras-raras em diferentes matrizes hospedeiras tem sido objeto de inúmeras pesquisas. Dieke foi o pioneiro em estudar os níveis de energia de todos os íons terras-raras no cristal de  $\text{TRCl}_3$  ( onde TR = Terras-Raras) e, posteriormente, as transições eletrônicas foram estudados por Judd-Ofelt com mais formalismo matemático. A **FIGURA 8** apresenta o diagrama de Dieke, onde a largura dos traços de cada nível corresponde à possível divisão dos níveis  $2S+1L_J$  em subníveis Stark (desdobramentos causados pela interação elétrica).

Portanto, nesse estudo o diagrama de Dicke contribui para determinar as transições eletrônicas que ocorrem entre os íons terras raras: samário, térbio e túlio. Entretanto, deve-se sempre lembrar que além da matriz influenciar nas transições eletrônicas pode ocorrer também interferências nas transições devido as transições dos íons terras-raras adicionados.[37]

A combinação das emissões fotoluminescentes dos íons samário, térbio e túlio podem formar a luz branca. Sendo interessantes para aplicações em novos dispositivos emissores de luz baseada em uma síntese menos complexa que os atuais materiais.

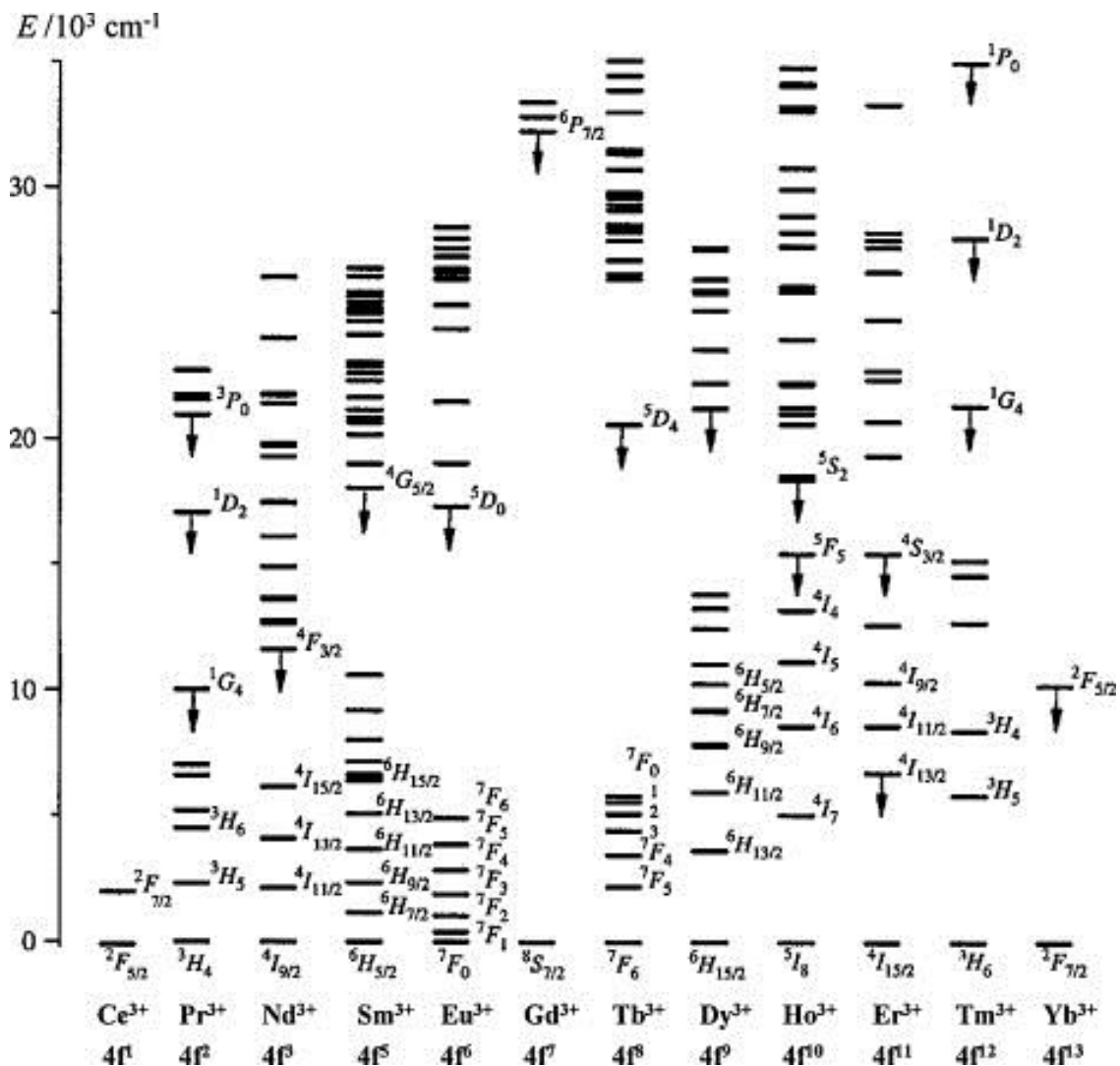


FIGURA 8: Diagrama de Dieke para íons  $TRCl_3$ . [37]

Lembrando que a dopagem dos materiais com os íons terras-raras pode interferir positivamente ou negativamente na intensidade de fotoluminescência. Ao mesmo tempo em que se admite que a inclusão dos íons terras-raras favorece o aparecimento de níveis adicionais do GAP, a localização dos níveis intermediários no GAP pode também favorecer transições não radiativas quando esses níveis energéticos estiverem próximos uns dos outros.

Além do mais, nos materiais dopados, o aumento da concentração de íons terras-raras pode causar a saturação da concentração. Neste caso,

quando se atinge a saturação por causa da dopagem, os íons adicionados podem não contribuir para a intensidade fotoluminescente.

A matriz titanato de cálcio dopada com íons lantânio com diferentes concentrações variando entre 2%, 3%, e 4% foi sintetizada pelo Método dos Precursores Poliméricos e calcinada a temperatura de 700° C. Os autores analisaram os efeitos da dopagem na emissão fotoluminescente, observando que com o aumento da dopagem favorecia o aumento da intensidade fotoluminescente.[38] Entretanto, como pode ser observado no estudo da matriz titanato de cálcio com íons samário em diferentes concentrações variando de 5%, 10% e 20% foi observado que o aumento da concentração de íons dopantes para a temperatura de calcinação de 400 ° C não favoreceu o aumento da emissão fotoluminescente.[35]

## **1.6. Método dos Precursores Poliméricos**

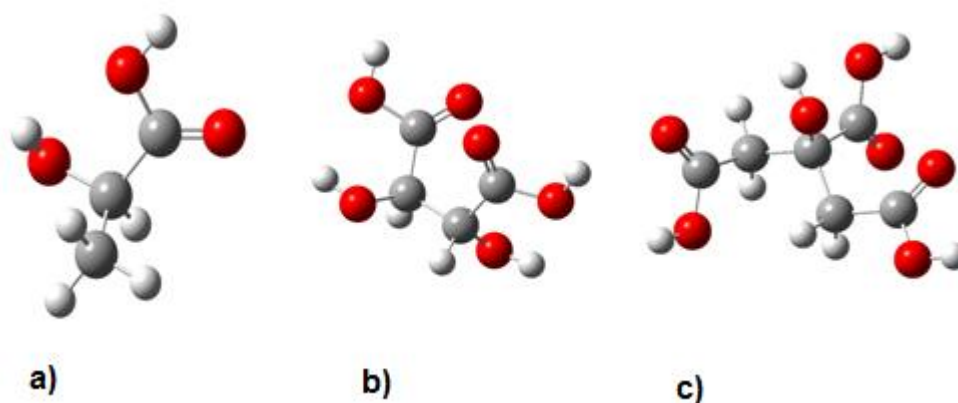
Vários são os métodos de síntese de titanatos de metais alcalino-terrosos, entre eles pode-se citar o tradicional método cerâmico[39], Método dos Precursores Poliméricos (MPP)[40,41], Co-Precipitação[42] e hidrotermal[43-45]. De forma geral, não se pode afirmar que um método de síntese é melhor que o outro, o que se pode determinar é qual será o método mais adequado para a síntese do material de acordo com o objetivo proposto da pesquisa. Por exemplo, adiantando o que será discutido no capítulo II, o objetivo desse trabalho foi estudar o comportamento de emissão FL quando o material sofresse transformações estruturais resultantes do tratamento térmico dos materiais.

No método tradicional de síntese, chamado de mistura de óxidos, as reações ocorrem por fricção e sem o uso de “solventes” podendo ser utilizados os mais variados tipos de sais precursores. Porém, para o tratamento térmico são necessárias altas temperaturas por um tempo prolongado. Além do mais, os processos de amorfização repetitivos, podem fazer com que o material seja

contaminado por impurezas. Geralmente a síntese no estado sólido apresenta uma composição heterogênea com morfologia irregular e distribuição de tamanhos variados.

O MPP foi utilizado por proporcionar um material em que a organização estrutural do mesmo pudesse ser variada obtendo os extremos de organização, material completamente amorfo e um material totalmente com estrutura cristalina.

No Método dos Precursores Poliméricos os centros metálicos formam quelatos com um ácido fraco que age como um agente quelante. Os mais variados tipos de quelantes podem ser utilizados, entre eles, pode-se citar o ácido cítrico, lático e tartárico. O uso do ácido cítrico neste caso possui a vantagem de fornecer um maior número de carboxilas com capacidade quelante além de ter uma boa capacidade quelante com os mais vários tipos de centros metálicos. Na **FIGURA 9** estão ilustradas as estruturas dos ácidos que podem ser utilizados no Método dos Precursores Poliméricos.

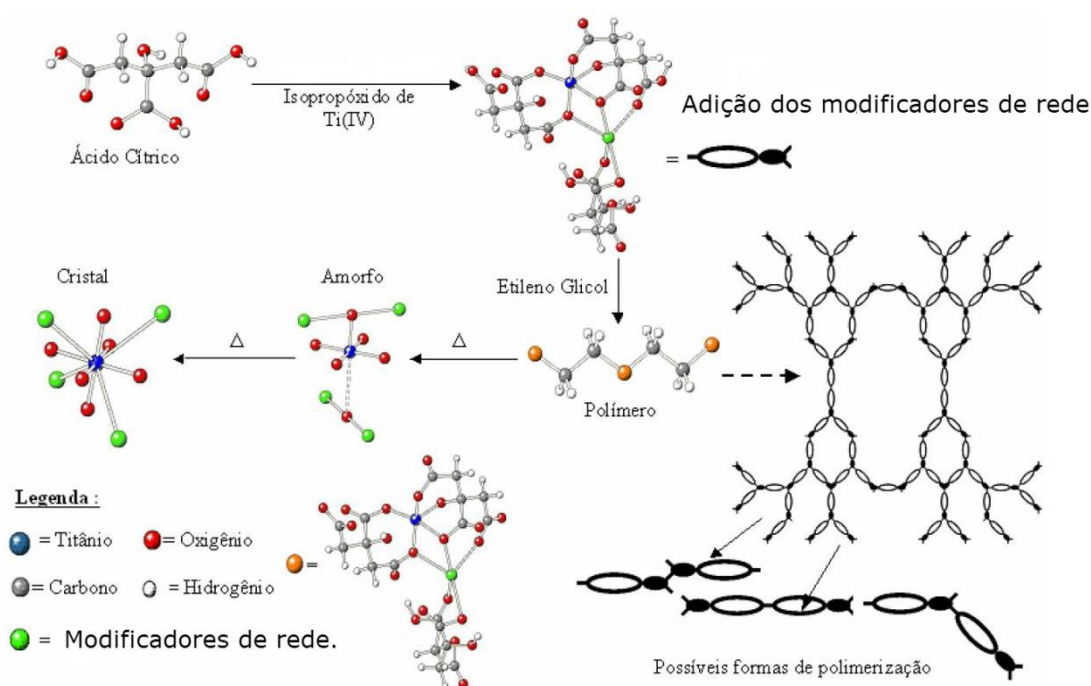


**FIGURA 9:** Ácidos utilizados no Método dos Precursores Poliméricos: a) ácido tartárico, b) ácido lático e c) ácido cítrico

Na **FIGURA 10** é ilustrada a reação entre os precursores isopropóxido de titânio e ácido cítrico. Na síntese entre o ácido cítrico e o isopropóxido de titânio, o titânio ( $d^0$ ) inicialmente apresenta um número de coordenação quatro e geometria tetragonal, e posteriormente aumenta o número de coordenação para seis com geometria octaédrica distorcida. O resultado da reação, ou seja,

o complexo citrato de titânio é um complexo com geometria “pseudo”-octaédrica resultante do grande volume do ligante citrato.

A resina polimérica é resultado da reação de poliesterificação entre o ligante do complexo metálico com um polihidroxi-álcool. Neste caso, utilizou-se o etilenoglicol, a reação de poliesterificação também é ilustrada na **FIGURA 10**. Embora não se pode notar pela figura apresentada, a disposição dos ácidos carboxílicos nos complexos formados favorece posteriormente a reação de esterificação.



**FIGURA 10:** Representação esquemática do Método dos Precursores Poliméricos.[35]

O Método dos Precursores Poliméricos apresenta diversas vantagens para a síntese de materiais como os titanatos, por ele proporcionar uma alta homogeneidade dos dopantes na matriz, facilidade de reprodução, baixo custo, utilização de baixa temperatura, a síntese de materiais no estado amorfo, e obtenção de materiais de tamanho em escala nanométrica.[35] Outra vantagem muito interessante é que através do MPP é possível utilizar a resina polimérica para a deposição em um substrato, formando filmes finos.[46]

Uma das desvantagens da utilização do Método dos Precursores Poliméricos é justamente o material sintetizado apresentar uma mistura de materiais inorgânicos e orgânicos. Esse inconveniente é facilmente resolvido através da pirólise da resina polimérica quando o material é calcinado[29]. Além do mais, estudos comprovam que os resquícios de material orgânico presente na síntese dos precursores poliméricos não influenciam na emissão fotoluminescente.[34]

No Método dos Precursores Poliméricos os materiais resultantes estão na forma amorfa e para a cristalização do material de interesse deve-se fazer o tratamento térmico. Porém, as altas temperaturas levam a formação de aglomerados. O aumento da temperatura propicia a formação de núcleos, em diferentes intervalos de tempo, no decorrer do tratamento térmico. Portanto, os materiais podem crescer de forma heterogênea.[40-41]

# Capítulo II

---

## Objetivos

*Neste capítulo são apresentados os objetivos gerais e específicos.*

---

---

## 2. Objetivo Geral

O objetivo geral consistiu na síntese do  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tm}_{0,5\%}, \text{Tb}_{0,3\%}$ , e estudo da relação entre a ordem-desordem estrutural e a emissão fotoluminescente do titanato de cálcio obtido a partir do Método dos Precursores Poliméricos.

### 2.1. Objetivos Específicos:

- Relação entre a ordem-desordem estrutural e a emissão fotoluminescente do titanato de cálcio;
- O efeito da incorporação de dopantes na matriz titanato de cálcio sobre a estrutura e fotoluminescência;
- Identificação das transições eletrônicas dos íons terras-raras dos íons terras raras: samário, túlio e térbio adicionados na matriz;

# Capítulo III

## 3. Procedimento Experimental

*Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, os procedimentos para a preparação dos materiais, os equipamentos de caracterização e as técnicas utilizadas.*

### 3.1. Síntese dos Compostos

Parte da pesquisa foi dedicada a escolha dos íons dopantes e a quantidade adicionada na matriz. Na literatura está disponível a dopagem com titanato de cálcio com até 20% de íons samários na matriz, entretanto o aumento de íons inseridos na matriz não aumentou significativamente a FL[35] Destaca-se outro estudo sobre FL utilizando a mesma proporção estequiométrica dos íons terras-raras, mas utilizando uma matriz vítrea.[47] Espera-se que utilizar a mesma concentração de dopantes para a síntese do CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub> contribua para elucidar as emissões FL da matriz e dos íons terras-raras adicionados.

Os reagentes e solventes foram utilizados sem prévia purificação. As massas, marcas utilizadas e as purezas, foram dispostas na **TABELA 1**.

TABELA 1: Reagentes e solventes utilizados na síntese dos materiais.

| Reagente/Solvente                | Formula Química                                      | Marca   | MM (g/mol) | Pureza |
|----------------------------------|--|---------|------------|--------|
| Isopropóxido de titânio          | Ti(OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>  | Aldrich | 284,26     | 97%    |
| Etilenoglicol                    | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>      | Synth   | 62,06      | 98%    |
| Ácido cítrico                    | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>         | Synth   | 192,12     | 99,5%  |
| Óxido de samário                 | Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | Aldrich | 348,71     | 99%    |
| Carbonato de cálcio              | CaCO <sub>3</sub>                                    | Synth   | 100,08     | 98%    |
| Nitrato de térbio heptahidratado | Tb(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O | Aldrich | 444,92     | 99%    |

|                                |                             |         |        |        |
|--------------------------------|-----------------------------|---------|--------|--------|
| Acetato de túlio monohidratado | $Tm(CH_3COOH)_3 \cdot H_2O$ | Aldrich | 354,04 | 99%    |
| Ácido nítrico                  | $HNO_3$                     | Synth   | 63,01  | 65-70% |

### 3.1.1. Síntese do Citrato de Titânio

Preparou-se a solução de citrato de titânio dissolvendo o ácido cítrico ( $5,1952 \times 10^{-1}$  Mol) em 1L de água destilada. Logo após, foi adicionado lentamente isopropóxido de titânio ( $1,731 \times 10^{-1}$  Mol) a  $90^\circ C$ , sob agitação constante. A relação estequiométrica utilizada é de 1 Mol de Ti (IV) para 3 Mols de ácido cítrico.

Imediatamente após a adição de pequenas quantidades do isopropóxido de titânio na solução de ácido cítrico notou-se a formação de aglomerados. Para inibir a formação dos aglomerados formados e garantir o maior rendimento da reação optou-se por adicionar a solução de isopropóxido de titânio a uma taxa de 1mL a cada 5 minutos. A solução final sintetizada de isopropóxido de titânio apresentou uma coloração amarelada com pequenos precipitados que foram removidos por filtração.

#### 3.1.1.1. Gravimetria

O número de mols de titânio na solução precursora por grama de solução de citrato de titânio foi determinada através da gravimetria. Aproximadamente 1 g de solução de citrato de titânio foi submetida à calcinação por 2 horas a uma temperatura de  $980^\circ C$  em um forno tipo mufla em cadinhos de porcelana. Os cadinhos foram previamente limpos e mantidos a alta temperatura até o procedimento de pesagem. As determinações foram feitas em triplicata e foi determinado o número de mols de titânio por mol de  $TiO_2$  por grama de solução de citrato de titânio.

A solução sintetizada de citrato de titânio foi utilizada para todas as sínteses posteriores. Com o objetivo de manter a relação gravimétrica

anteriormente determinada, tomou-se o cuidado de verificar a cada síntese a vedação do frasco de armazenamento e a formação de precipitados.

### 3.1.2. Adição dos Modificadores de Rede

Para a síntese do titanato de cálcio (CTO) e dos CTO dopados, a solução precursora foi mantida a temperatura de 90°C sob agitação constante, e, lentamente, adicionou-se o  $\text{CaCO}_3$ . Foram adicionados os dopantes em ordem decrescente de massa total. O acetato de túlio e o nitrato de térbio foram rapidamente pesados, pois são altamente higroscópicos. Como o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  é insolúvel em água, solubilizou-se o mesmo em uma pequena quantidade de ácido nítrico para adicionar no meio reacional. Na **TABELA 2** encontram-se dispostos a porcentagem de dopantes e massas pesadas de todos os compostos utilizados na síntese.

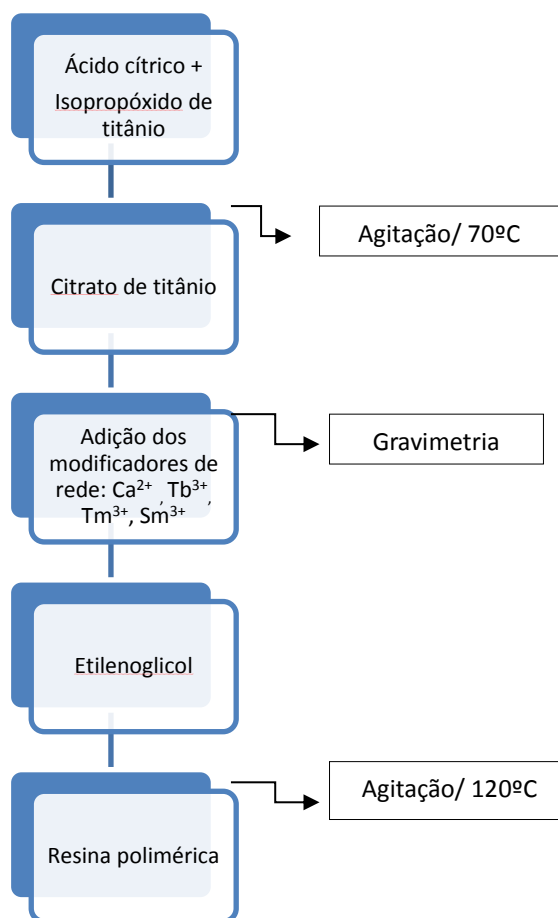
**TABELA 2:** Materiais e quantidade de massa pesada de dopantes.

| Material | Citrato de titânio (g)                                  | Quantidade de dopantes (g) |                         |                                       |                            | EG (g) |       |
|----------|---|----------------------------|-------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------|-------|
|          |   | $\text{CaCO}_3$            | $\text{Sm}_2\text{O}_3$ | $\text{Tm}(\text{CH}_3\text{COOH})_3$ | $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ |        |       |
| CTO      | 50,87   | 0,8983                     | -                       | -                                     | -                          | 33,81  |       |
| CTO:     | $\text{Sm}_{1,2\%} \text{Tb}_{0,3\%} \text{Tm}_{0,5\%}$ | 50,76                      | 0,8723                  | 0,0186                                | 0,0198                     | 0,0095 | 33,84 |
|          | $\text{Sm}_{2\%} \text{Tb}_{0,3\%} \text{Tm}_{0,5\%}$   | 67,30                      | 1,1587                  | 0,0411                                | 0,0026                     | 0,0125 | 44,87 |
|          | $\text{Sm}_{1,2\%} \text{Tm}_{0,5\%}$                   | 50,54                      | 0,8711                  | 0,0185                                | 0,0194                     | -      | 33,69 |
|          | $\text{Sm}_{1,2\%} \text{Tb}_{0,3\%}$                   | 52,77                      | 0,9115                  | 0,0192                                | -                          | 0,0098 | 35,18 |
|          | $\text{Tm}_{0,5\%} \text{Tb}_{0,3\%}$                   | 52,22                      | 0,9176                  | -                                     | 0,0203                     | 0,0097 | 34,81 |
|          | $\text{Sm}_{1,2\%}$                                     | 27,86                      | 0,4826                  | 0,01021                               | -                          | -      | 18,57 |
|          | $\text{Sm}_{2\%}$                                       | 26,90                      | 0,4623                  | 0,01643                               | -                          | -      | 17,93 |
|          | $\text{Tm}_{0,5\%}$                                     | 52,74                      | 0,8874                  | -                                     | 0,0205                     | -      | 35,16 |
|          | $\text{Tb}_{0,3\%}$                                     | 51,78                      | 0,9143                  | -                                     | -                          | 0,0096 | 34,52 |

### 3.1.3. Formação da Resina Polimérica

Para a formação da resina polimérica adicionou-se na solução de citrato de titânio o  $\text{CaCO}_3$  e os dopantes. Logo após, adicionou-se o etilenoglicol na proporção de 60/40 em massa de citrato de titânio e etilenoglicol, respectivamente.[35,40] A adição do álcool levou à formação de uma resina polimérica que foi mantida a temperatura de  $120^\circ\text{C}$  até que seu volume fosse reduzido 10 vezes. A redução do volume para uma resina altamente viscosa teve como objetivo a prevenção do não derramamento e consequentemente contaminação e a perda de material na mufla.

A **FIGURA 11** ilustra o fluxograma do procedimento experimental realizado para a síntese de todos os materiais.



**FIGURA 11:** Fluxograma representando a síntese dos materiais sintetizados pelo MPP.

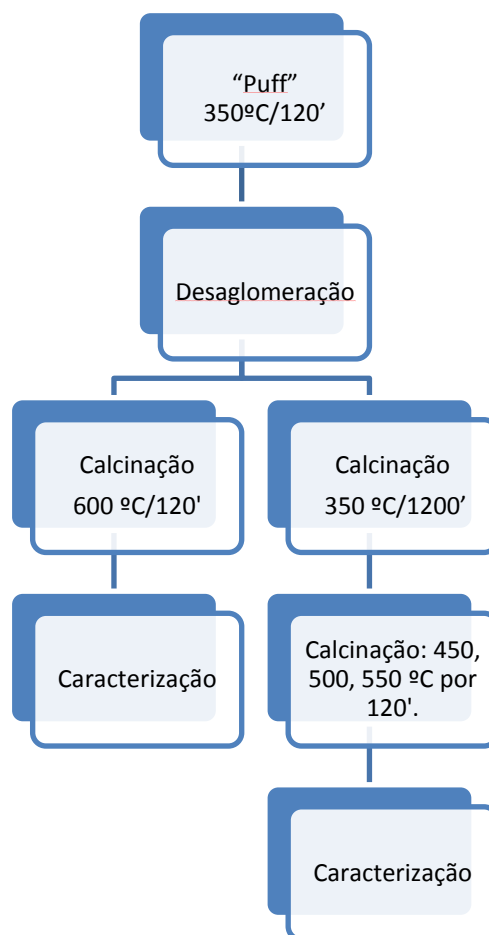
### 3.1.4. Formação do Material Polimérico Expandido

A resina formada pela reação entre os ligantes do complexo de citrato e o etilenoglicol foi submetida a uma pré-calcinação por 2 horas a 350°C para início da pirólise do poliéster obtendo-se um material polimérico expandido rico em matéria orgânica que também é denominado de “puff”. O “puff” foi desaglomerado com um almofariz e pistilo, obtendo-se um pó finamente dividido.

### 3.1.5. Eliminação da Matéria Orgânica

Os materiais CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>Tb<sub>0,3%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>Tb<sub>0,3%</sub> foram tratados termicamente a 350°C por 20 horas em atmosfera convencional, para a eliminação completa da matéria orgânica. Alíquotas destes materiais foram calcinadas por 2 horas, nas temperaturas de 450, 500 e 550°C. Para os materiais calcinados a temperatura de 600°C não houve a necessidade de tratamento térmico por 20 horas para a retirada da matéria orgânica, conforme pode ser comprovado posteriormente pelos padrões cristalinos de DRX. Portanto, fez-se a calcinação a temperatura de 600 °C por duas horas logo após a desaglomeração do “puff”.

Da mesma forma, os demais materiais cristalinos sintetizados: CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub>, foram calcinados por 2 horas na temperatura de 600°C após a desaglomeração do “puff”. A **FIGURA 12** ilustra o fluxograma do procedimento de tratamento térmico para todos os materiais sintetizados.



**FIGURA 12:** Fluxograma representando o tratamento térmico realizado para os materiais sintetizados.

## 3.2. Caracterização dos Materiais

### 3.2.1. Difração de Raios X

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados pela técnica de difração de raios X (DRX) para obtenção de informações úteis como a identificação de fases, medidas de parâmetros de rede, medidas de tamanhos de cristalitos, e acompanhamento das mudanças estruturais de cada material, de acordo com a variação nas composições dos dopantes.

As medidas foram feitas em um difratômetro Shimadzu XRD-6100 que é baseado no método de Debye-Scherrer, a temperatura ambiente, utilizando a radiação  $\text{CuK}_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ ) e com  $2\theta$  variando de 20 a 70°. Os

difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo ICDD (International Centre for Diffraction Data) com base nas fichas cristalográficas do titanato de cálcio e das possíveis fases formadas nas reações.

A indexação dos picos de difração começou a ser realizado em 1962, por Cole que criou um método para realizar a indexação dos picos de difração utilizando programas computacionais. O software para a indexação dos planos é fornecido pelo fornecedor do equipamento de DRX e baseado nas comparações entre os diversos difratogramas existentes em suas bases.

Para a preparação das amostras colocou-se o material no porta-amostra de vidro previamente lavado e seco. Utilizando uma placa de vidro para prensar o material com o cuidado para não ocorrer o esfregaço da amostra e, conseqüentemente, o favorecimento dos planos cristalográficos. No entanto, o difratômetro utilizado conta com um acessório que mantém a amostra girando durante a medida, a fim de eliminar orientações provocadas pela prensagem do material no porta-amostra.

### **3.2.2. Emissão Fotoluminescente**

Os materiais sintetizados foram estudados quanto à atividade fotoluminescente. A emissão FL depende da estrutura, ordenamento, da composição, presença de impurezas ou defeitos, entre outros. A técnica é de fundamental importância para a compreensão das estruturas eletrônicas e ópticas dos materiais.

A medida de emissão fotoluminescente foi realizada em um único comprimento de onda de excitação 350,7 nm. O comprimento de onda de excitação foi obtido de um laser com íons de kriptonio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. A largura das fendas utilizadas no monocromador foi de 200 nm. O monocromador utilizado foi uma válvula ThermalJarrel–Ash Monospec 27. Para a detecção da resposta luminescente foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de

aquisição composto por um “lock-in” SR-530 controlado por um microcomputador.

As medidas foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

## Capítulo IV

---

### 4. Resultados e Discussão

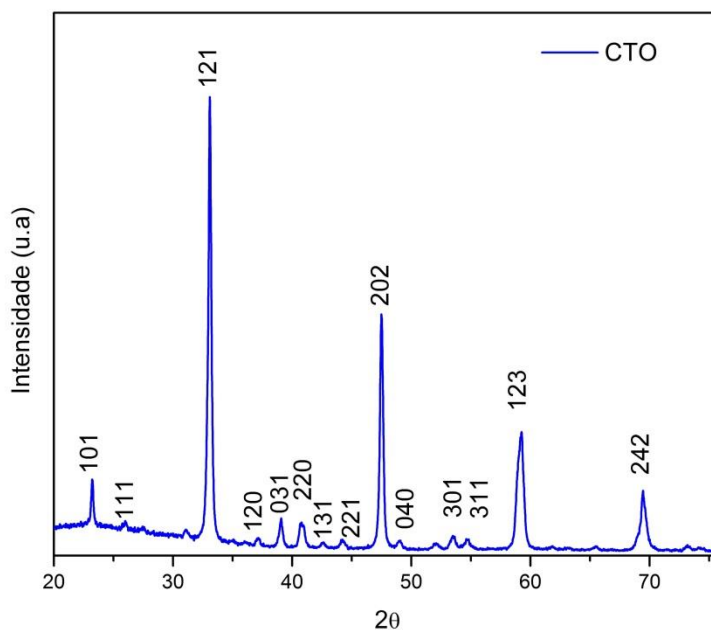
*Este capítulo será iniciado com discussões sobre a organização estrutural dos materiais, primeiramente dos materiais totalmente cristalinos, discutindo as fases obtidas, parâmetros de rede e volume. Logo após, os materiais são discutidos em termos da evolução estrutural e propriedades fotoluminescentes. No atual capítulo, todas as evidências que emergiram das análises dos resultados são discutidas, e os argumentos são comparados com os trabalhos encontrados na literatura.*

---

#### 4.1. Caracterização da fase estrutural

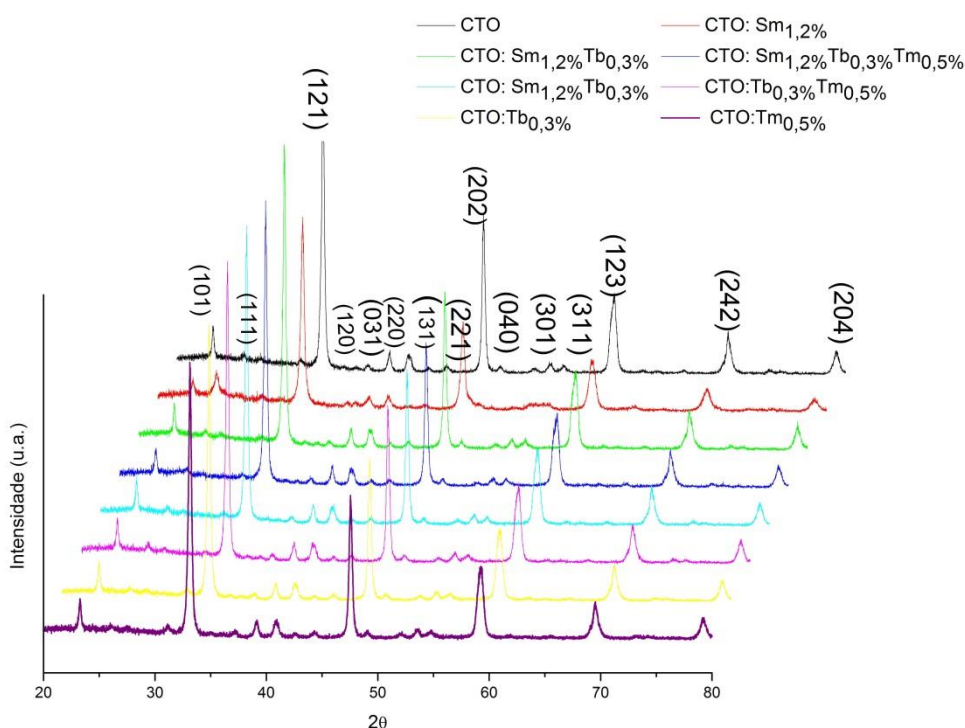
A Difração de raios X de pó é uma técnica indispensável à caracterização de materiais, sendo amplamente utilizado nos laboratórios de todo o mundo. Entre as aplicações estão a identificação de fase, qualitativa e quantitativa, medições precisas de parâmetros de rede, textura e orientação preferencial, análise do alargamento do tamanho da partícula e efeitos de tensão e o estudo do equilíbrio da transição de fase.[30]

O titanato de cálcio puro sintetizado apresenta os picos característicos à estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm. A **FIGURA 13** apresenta o difratograma de raios X do titanato de cálcio puro, os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD nº42-423. Outros picos referentes às possíveis fases do material que não eram de interesse e dos precursores não foram observados.



**FIGURA 13:** Difratoograma de raios X do CTO difração para o CTO calcinado a temperatura de 600° C com os picos indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n°42-423.

Da mesma forma na **FIGURA 14** é apresentado o difratograma de raios X das amostras de: CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub> e CTO. Todos os materiais apresentam os picos característicos a estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm. Os picos também foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n°42-423. Outros picos referentes às possíveis fases do material que não eram de interesse e dos precursores não foram observados.



**FIGURA 14:** Padrão de difração para os materiais: CTO, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub> com os picos indexados com base na ficha cristalográfica ICDD nº42-423.

Os materiais CTO dopados com os íons Tb, Tm e Sm são inéditos e não existe uma ficha cristalográfica ICDD para o mesmo. Portanto, compararam-se os resultados com a ficha padrão do banco de dados com o padrão titanato de cálcio ortorrômbico para averiguar se houve mudança da fase cristalina ortorrômbica, alteração nas intensidades e deslocamentos dos picos de difração com a adição dos dopantes. Conforme descrito na literatura, apesar do uso de dopantes, íons terras-raras, não se espera que a matriz titanato de cálcio apresente transições de fase com polimorfismo.[24,32,35]

A transição de fase estrutural para o titanato de cálcio dopado e não-dopado tem sido extensivamente estudada[17,48,49,50]. Por exemplo, o material  $(Ca_{1-2x}Na_xLa_x)TiO_3$  apresenta a fase Pbnm na faixa de composição de

$0 < x < 0,34$ , enquanto nas composições  $0,39 < x < 0,5$  apresenta a fase tetragonal I4/mcm.[16]

Ao estudar a matriz titanato de cálcio dopado com o íon estrôncio identificou-se através de análise de DRX e Raman que ocorreram transições de fase alterando a concentração do íon dopante. O material  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$  apresentou mudança de fase ortorrômbica para tetragonal para  $x = 0,67$ , enquanto a mudança de fase tetragonal para cúbica ocorreu com  $x = 0,95$ . [51]

As mudanças de fase no material titânio de cálcio não foram observadas quando adicionadas baixas concentrações e diferentes tipos de dopantes, inclusive não foram observadas mudanças de fase para o titanato de cálcio misturado com 5, 10 e 20 % de samário. Todas apresentaram apenas a fase ortorrômbica Pbnm, mesmo quando o material foi misturado com altas quantidades de samário.[35]

Para observar e compreender a relação entre a estrutura de um material e as suas propriedades, é essencial determinar o parâmetro de unidade de célula, as posições dos átomos dentro da célula, o arranjo dos átomos em relação ao outro, os seus números de coordenação, as distâncias entre os átomos, tipos de ligação, entre outros. Para esse trabalho, os difratogramas de raios X dos materiais sintetizados foram comparados aos picos do  $\text{CaTiO}_3$  puro, avaliando a ordem e desordem estrutural, as características dos picos (intensidade e alargamento) em relação ao material padrão.

Outra mudança que ocorre do material CTO puro para os materiais dopados é um pequeno deslocamento dos picos de Bragg que ocorrem em quase todos os materiais e quase todos os picos de difração. A TABELA 3 fornece informações sobre os ângulos de difração para os materiais. O pico que apresenta maior intensidade é referente ao plano cristalográfico (121). Para esse, somente no material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  não foi observada variação.

**TABELA 3:** Principais planos cristalográficos e deslocamento dos picos para o CTO e o CTO dopados.

| Compostos   | Planos 2 $\theta$ |       |       |       |       |       |
|---|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|   | 101               | 121   | 031   | 202   | 123   | 242   |
| CTO   | 23,22             | 33,09 | 39,08 | 47,5  | 59,26 | 69,46 |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub> | 23,26             | 33,09 | 39,08 | 47,49 | 59,21 | 69,41 |
| CTO :Sm <sub>2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>   | 23,13             | 32,93 | 38,86 | 47,33 | 58,87 | 69,18 |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub>                      | 23,18             | 33,05 | 39,02 | 47,45 | 59,22 | 69,42 |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>                      | 23,23             | 33,09 | 39    | 47,5  | 59,22 | 69,47 |
| CTO :Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>                      | 23,19             | 33,08 | 39,09 | 47,48 | 59,23 | 69,45 |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub>   | 23,17             | 33,04 | 39,03 | 47,45 | 59,05 | 69,39 |
| CTO :Sm <sub>2%</sub>   | 23,19             | 33,00 | 39,06 | 47,5  | 58,96 | 69,4  |
| CTO :Tb <sub>0,3%</sub>   | 23,21             | 33,08 | 39,06 | 47,5  | 59,21 | 69,42 |
| CTO :Tm <sub>0,5%</sub>   | 23,29             | 33,15 | 39,13 | 47,56 | 59,3  | 69,48 |

A TABELA 4 fornece informações sobre o tamanho de cristalito calculado a partir do pico referente ao plano (121) dos difratogramas de raios X todos os compostos cristalinos sintetizados. Ao analisar a TABELA 4 pode-se concluir que o Método dos Precursores Poliméricos foi eficaz em sintetizar materiais em escala nanométrica, sendo que o tamanho de cristalito variou de 25,47 Å do CTO:Sm<sub>2%</sub> até 35,07 para o CTO puro.

É interessante discutir a influência da quantidade de dopante no tamanho do cristalito. Dentre os materiais sintetizados, o CTO puro apresentou maior tamanho de cristalito, entretanto quando se aumentou a concentração de

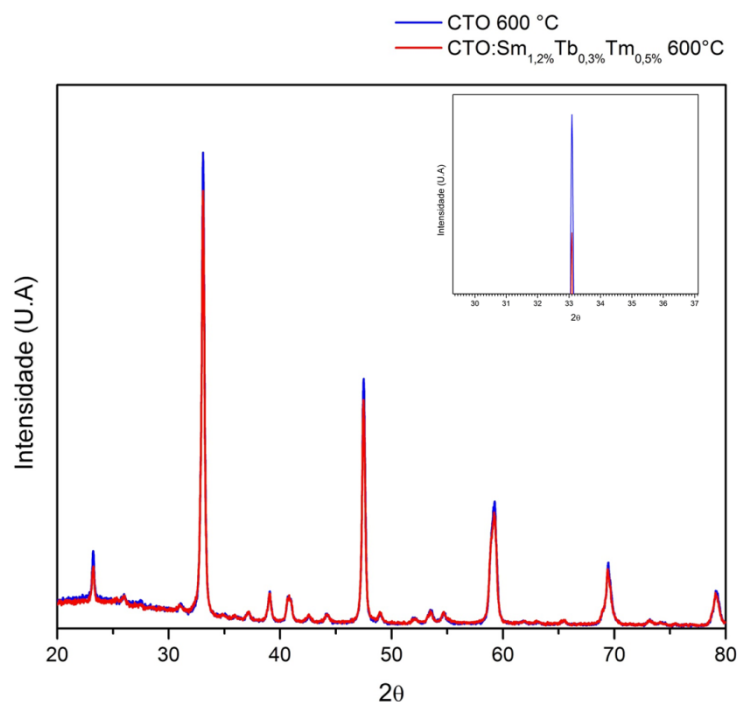
dopante houve a diminuição do tamanho de cristalino em relação ao CTO puro. Pode-se notar que os CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub> apresentam valores similares de tamanho de cristalito de 34,38 Å mesmo apresentando valores de dopagem variando de 0,3% para o CTO:Tb<sub>0,3%</sub> até para 1,5% do CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>.

Até esse momento foi discutido o tamanho de cristalito de todos os materiais em relação a quantidade de dopante, entretanto é interessante notar o efeito do tamanho do cristalito do ponto de vista qualitativo, ou seja, dos íons dopantes adicionados. O efeito da adição de 0,8% de íons samário no composto CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> faz reduzir o tamanho do cristalito em 5,14 Å. A mesma redução do tamanho de cristalito em 2,35 Å ocorre para os composto CTO:Sm<sub>1,2%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub>.

**TABELA 4:** Tamanho de cristalito calculado para o plano (121), (Å).

|  |       |  |       |
|--|-------|--|-------|
| CTO  | 35,07 | CTO:Tb <sub>0,3%</sub> ,Tm <sub>0,5%</sub> | 34,38 |
| CTO:Sm <sub>1,2%</sub> ,Tb <sub>0,3%</sub> ,Tm <sub>0,5%</sub> | 34,17 | CTO:Sm <sub>1,2%</sub> ,                   | 27,82 |
| CTO:Sm <sub>2%</sub> ,Tb <sub>0,3%</sub> ,Tm <sub>0,5%</sub>   | 28,98 | CTO:Sm <sub>2%</sub> ,                     | 25,47 |
| CTO:Sm <sub>1,2%</sub> ,Tb <sub>0,3%</sub> ,                   | 34,38 | CTO:Tb <sub>0,3%</sub> ,                   | 34,37 |
| CTO:Sm <sub>1,2%</sub> ,Tm <sub>0,5%</sub>                     | 33,16 | CTO:Tm <sub>0,5%</sub> ,                   | 32,01 |

Foi observada a diminuição das intensidades dos picos (101) e (022) no CTO misturado com íons samário nas proporções de 5, 10 e 20 %. Portanto, a diminuição da intensidade é uma consequência da dopagem do material.[35] A **FIGURA 15** ilustra a comparação entre os materiais CTO e o CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> calcinados a 600 ° C, na ampliação do pico é possível perceber a diminuição da intensidade do pico correspondente ao material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>.



**FIGURA 15:** Comparação dos difratogramas de raios X do CTO e CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>. tratados termicamente a 600°C.

Outro estudo analisou o deslocamento dos picos de difração com o efeito da inserção da concentração de dopante európio no material titanato de cálcio. Os autores observaram um pequeno desvio do pico correspondente ao plano cristalográfico (121), atribuindo esse resultado ao aumento da concentração do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e considerando que o desvio é um forte indício do sucesso da substituição de  $\text{Ca}^{2+}$  pelo  $\text{Eu}^{3+}$ . Neste material também foi observado a concentração na qual a substituição do európio no sitio do cátion A fica saturada, segundo os autores os picos de DRX (121) não se deslocam, mas ocorre uma contração da célula unitária.[44]

O aumento do tamanho de cristalito foi notado em consequência da adição do dopante lantânio na matriz titanato de cálcio com estrutura do tipo ortorrômbica. Uma modificação progressiva e significativa dos planos cristalinos do  $\text{CaTiO}_3$  puro ocorreu em função do aumento da concentração de lantânio. Esta mudança pode ser notada principalmente nos picos referentes aos planos cristalográficos 101 e 022, os quais são mais intensos no  $\text{CaTiO}_3$  puro e diminuem em intensidade com o aumento da concentração de lantânio.

Por outro lado, a posição do pico (121) desloca-se para valores menores de  $2\theta$ , devido aos átomos de lantânio substituírem parcialmente a posição do cálcio na estrutura do titanato de cálcio.[52]

#### 4.1.1. Parâmetros de Rede

Partindo dos valores experimentais do  $\text{CaTiO}_3$  encontrados na ficha ICDD nº42-423 referentes à perovskita com estrutura ortorrômbica Pbnm, calcularam-se os parâmetros de rede e o volume da célula unitária de todos os materiais sintetizados. Foi utilizado o programa Rede 93. O programa utiliza a teoria dos mínimos quadrados para o refinamento da estrutura.

Para o sistema  $\text{CaTiO}_3$  puro, é observado que os valores dos parâmetros de rede (a, b e c) e o volume da célula unitária são diferentes do valor apresentado na ficha ICDD. Diferentes valores de parâmetros de rede têm sido encontrados na literatura, podendo variar de acordo com o tipo e condições de sínteses dos pós de titanatos de cálcio. Na TABELA 5 são apresentados diversos parâmetros de rede e volume da célula unitária do titanato de cálcio para diferentes tipos de sínteses. Pode-se observar que os valores obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos também estão um pouco abaixo dos valores encontrados na ficha ICDD.

Para o  $\text{CaTiO}_3$  a variação dos parâmetros de rede em consequência do aumento da temperatura e cristalinidade do material foi observado para diferentes métodos de síntese e tempos de calcinação.[53]

**TABELA 5:** Parâmetros de rede e volume da célula unitária do CTO para diferentes tipos de síntese.

| a (Å)  | b (Å)  | c (Å)  | V (Å) <sup>3</sup> | Tipo de síntese | Ref. |
|--------|--------|--------|--------------------|-----------------|------|
| 5,4424 | 7,6417 | 5,3807 | 223,78             | -               | ICDD |
| 5,3914 | 7,6548 | 5,4425 | 224,61             | MPP             | [54] |
| 5,3701 | 7,6410 | 5,4188 | 222,35             | MPP             | [49] |

|        |        |        |        |          |      |
|--------|--------|--------|--------|----------|------|
| 5,38   | 7,64   | 5,44   | 222,34 | Cerâmico | [55] |
| 5,4280 | 7,6268 | 5,3709 | 222,35 | Cerâmico | [17] |
| 5,441  | 7,641  | 5,379  | 222,63 | Cerâmico | [56] |

As variações dos parâmetros de rede apresentados na TABELA 5 com os valores calculados para o titanato de cálcio sintetizados neste trabalho podem ser explicadas pelas diferentes condições de síntese e tratamento térmicos utilizados.

Para avaliar a incorporação do dopante na matriz titanato de cálcio, pode-se avaliar as variações de parâmetro de rede e volume da célula unitária. Para todos os materiais houve a variações dos parâmetros a, b e c, além do volume da célula unitária. Os dados comparativos entre os parâmetros de rede do CTO puro e dopado são apresentados na TABELA 6.

**TABELA 6:** Parâmetros de rede do sistema CTO puro e dopado.

| Compostos   | Parâmetros de rede |         |         |                    |
|---|--------------------|---------|---------|--------------------|
|   | a (Å)              | b(Å)    | c(Å)    | V (Å) <sup>3</sup> |
| ICDD  | 5,4424             | 7,6417  | 5,3807  | 223,78             |
| CTO   | 5,4279             | 7,64669 | 5,39175 | 223,75             |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub> | 5,4285             | 7,6519  | 5,3962  | 224,1515           |
| CTO :Sm <sub>2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>   | 5,42417            | 7,67603 | 5,43093 | 226,1226           |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tb <sub>0,3%</sub>                      | 5,43355            | 7,64829 | 5,39711 | 224,2896           |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>                      | 5,4195             | 7,644   | 5,395   | 223,5014           |
| CTO :Tb <sub>0,3%</sub> , Tm <sub>0,5%</sub>                      | 5,4305             | 7,64403 | 5,395   | 223,9583           |
| CTO :Sm <sub>1,2%</sub>   | 5,4657             | 7,66    | 5,4205  | 226,947            |

|                         |         |         |         |          |
|-------------------------|---------|---------|---------|----------|
| CTO :Sm <sub>2%</sub>   | 5,4596  | 7,6387  | 5,4375  | 222,773  |
| CTO :Tb <sub>0,3%</sub> | 5,42521 | 7,65236 | 5,39655 | 224,077  |
| CTO :Tm <sub>0,5%</sub> | 5,42362 | 7,64777 | 5,38741 | 223,4622 |

Pode-se concluir pela comparação entre os parâmetros de rede do material CTO e dopados que os parâmetros de rede e volume do material variam conforme o íon adicionado e a quantidade de material dopante. Essa mudança estrutural pode ser explicada pela adição do cátion com o raio diferente na perovskita. As diferenças entre os átomos e os dopantes criam uma distorção na rede, que afeta o tamanho da célula unitária e, conseqüentemente, seu volume. Tentou-se sem sucesso avaliar uma linearidade entre a quantidade de íon dopante inserido na matriz titanato de cálcio e a variação dos parâmetros de rede a, b e c, inclusive utilizando a lei de Vegard.

Segundo a lei de Vegard os parâmetros de célula unitária devem variar de forma linear com a composição de uma solução sólida de substituição contínua, em que os átomos, que substituem são distribuídos de forma aleatória. Mostra-se que o desvio da lei de Vegard é esperado, mesmo para soluções termodinamicamente ideais quando existe uma diferença significativa nos parâmetros de rede dos componentes puros. A lei deve ser entendida como uma aproximação válida para condições específicas. A aproximação é válida para as soluções ideais quando os parâmetros de rede dos componentes puros diferem menos de 5%. Para os materiais sintetizados não houve linearidade entre o aumento do parâmetro de rede e a composição, podendo ser explicado pelo uso de diferentes tipos de dopantes na mesma matriz.[57,58]

Foram estudados os efeitos da incorporação de íons terras-raras no titanato de cálcio, inclusive a localização dos íons dopantes.[45] No caso os íons terras-raras, substituiriam apenas o cátion Ca<sup>2+</sup> e a diferença de carga seria compensada. Experimentalmente, os íons lantânio e outros íons terras-

raras grandes como o Ce e Nd substituem o sítio do Ca.[45,46] O sítio do Ca também é preferencial para dopagens com os íons La e Nd[55], Gd[56]. Embora não tenha nenhum estudo detalhado de dopagem de íons Ho até o Lu na matriz titanato de cálcio, um estudo de difração de raios X mostra os mecanismos de substituição do Yb através de uma das três mecanismos (A-local, a auto-compensação e B-local)[55] também semelhantes a dopagem do Eu em SrTiO<sub>3</sub>. [59] Para a relação Ca/Ti < 1, ocorre a substituição no sítio A com a compensação de vacância. Para relação Ca/Ti > 1, ocorre a substituição no sítio do Ti com a compensação de vacância. Em outros trabalhos o CaTiO<sub>3</sub> foi substituído com íons trivalentes samário e Nd substituindo o sítio A.[17,60,61]

## **4.2. Ordenamento estrutural e tratamento térmico para o material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub>**

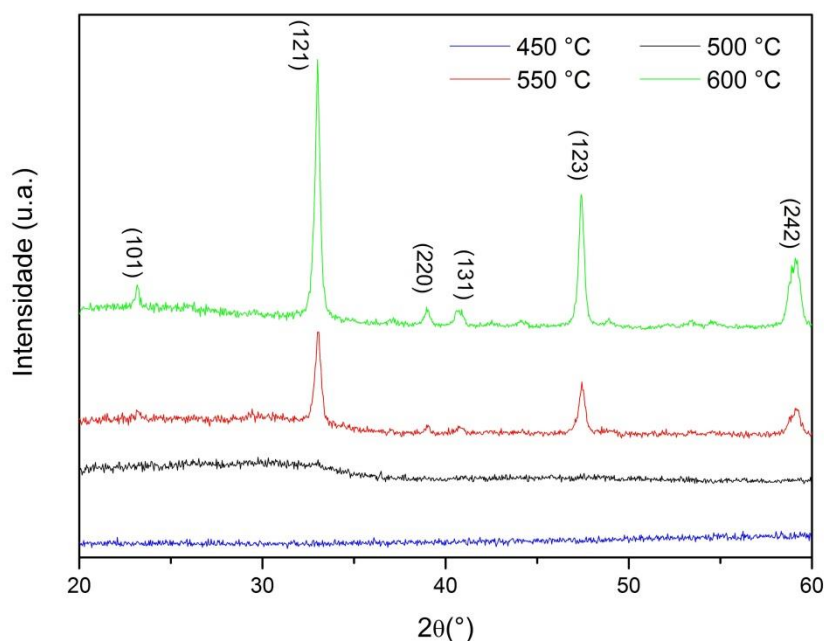
Os materiais podem ser divididos de acordo com o grau de ordenamento estrutural: a curto, médio e longo alcance. Pode-se exemplificar um material totalmente desordenado a longa distância, um gás a temperatura ambiente, nesse caso tanto as direções e sentidos são aleatórios. Por outro lado, podem-se ilustrar os materiais monocristalinos como um material que possui um ordenamento a curta, média e longa distância, pois suas unidades fundamentais são constantes por todo o material. O ordenamento a longa distância não pressupõe que o material também seja ordenado a curta distância, da mesma forma que o material desordenado a curta distância não necessariamente possui um ordenamento a longa distância.

Os materiais amorfos não possuem ordem a longo alcance, mas normalmente, não significa que não possui uma ordem a curto alcance. Isso quer dizer que para um material possuir um ordenamento a longa distância necessariamente ele deve possuir um ordenamento a curta distância e a média distância, entretanto o ordenamento a curta distância pode ocorrer sem a necessidade do ordenamento em graus elevados. Pode-se exemplificar com a

síntese do titanato de cálcio dopado com íons samário a 5%, tratado termicamente a diferentes temperaturas variando de 300 a 600 ° C. A ordem a curta distância foi acompanhada por espectroscopia Ramam e a longa distância foi observada por difração de raios X. Para o composto CTO: Sm 5% calcinado a 500 °C foi possível observar picos característicos de modos fonônicos, embora o difratograma de raios X mostrou-se totalmente amorfo. Com esse resultado o autor relacionou a desordem estrutural com a fotoluminescência do material.[35]

Nos difratogramas de raios X, de forma geral, com o aumento da cristalinidade os picos de Bragg vão se estreitando e ficando mais definidos. Tem-se descrito na literatura a síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos do material CTO:Sm<sub>5%</sub> tratados termicamente as temperaturas de 450 e 500°C produzindo materiais desordenados, ou seja, com a ausência de picos no difratograma de raios X. Enquanto que, o material tratado termicamente a 550° C apresentou certo ordenamento a longo alcance e alguns picos no difratograma de raios X. O material CTO:Sm<sub>5%</sub> calcinado a 600°C apresentou totalmente ordenado e com os picos correspondentes a fase ortorrômbica Pbm<sub>n</sub>. [35]

Nesse trabalho foi estudado a influência do tratamento térmico sobre o estabelecimento da ordem estrutural dos materiais CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub>. A **FIGURA 16** ilustra o difratograma de raios X do material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub> .



**FIGURA 16:** Padrões de difração para o CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub> tratados termicamente a 450, 500, 550 e 600°C.

Inicialmente o material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub> foi obtido totalmente desordenado e mantido a 350°C por 20 horas para eliminar a matéria orgânica residual. Os procedimentos iniciais como a formação do “puff” e a retirada do material orgânico não contribuíram para a cristalização do material.

O difratograma de raios X do material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub> calcinado na temperatura de 450°C por 2 horas não apresenta nenhum pico de difração, conforme pode ser observado pela **FIGURA 16**, o que indica que nessa temperatura o material não possui uma ordem estrutural à longa distância.

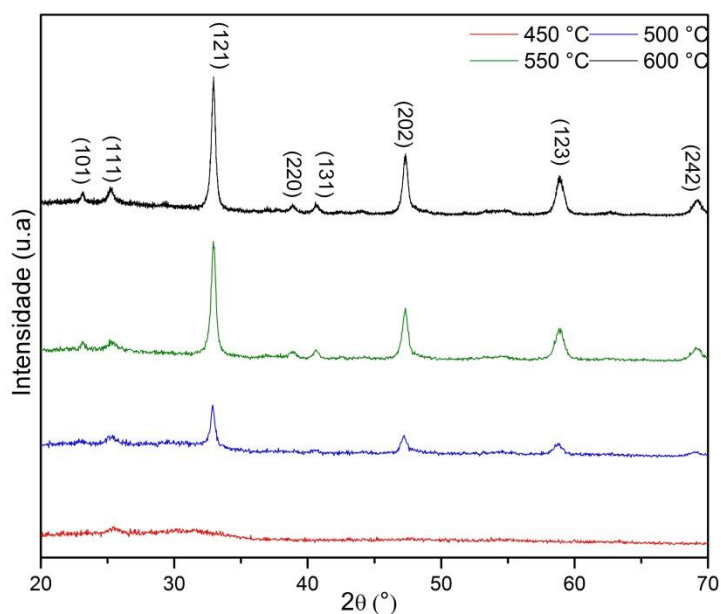
Aumentando a temperatura de calcinação para 500°C com o mesmo tempo de calcinação, o material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>Tb<sub>0,3%</sub>Tm<sub>0,5%</sub> apresentou uma modificação no difratograma de raios X, entretanto não surgiu picos de difração. Portanto, ainda sugere que a estrutura não apresenta uma organização estrutural a longo alcance com o tratamento térmico a 500°C.

O composto  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$  tratado termicamente a  $550^\circ\text{C}$  por 2 horas possui a maioria dos picos esperados para o CTO ortorrômbico. Esse padrão de difração observado evidencia que, em comparação ao material tratado termicamente a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  houve um aumento na ordem estrutural à longa distância como pode ser observado pela **FIGURA 16**.

O difratograma de raios X do material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$  calcinado na temperatura de  $600^\circ\text{C}$  mostrou picos bem definidos e intensos, evidenciando estar completamente ordenado a longo alcance. É importante ressaltar que não foi encontrado nenhum pico referente à impureza ou fases adicionais.

### **4.3. Ordenamento estrutural e tratamento térmico para o material $\text{CTO:Sm}_{2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$**

A mesma discussão sobre a evolução estrutural do material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$  pode ser aplicada para o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$ . Neste caso o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$  calcinado a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  também não apresenta ordenamento a longo alcance, como pode ser observado pelo difratograma de raios X na **FIGURA 17**.



**FIGURA 17:** Padrões de difração para o CTO:Sm<sub>2%</sub>Tb<sub>0.3%</sub>Tm<sub>0.5%</sub> tratados termicamente a 450, 500, 550 e 600°C.

Enquanto o material CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0.3%</sub>,Tm<sub>0.5%</sub> calcinado na temperatura de 500°C apresenta alguns picos de difração, indicando um certo ordenamento do material. Quando comparados ao material CTO:Sm<sub>1.2%</sub>,Tb<sub>0.3%</sub>,Tm<sub>0.5%</sub> pode-se dizer que o aumento da concentração de dopante aumentou a cristalinidade, como pode ser observado pelo aumento do número de picos nos difratogramas de raios X ilustrados nas **FIGURA 16** e **FIGURA 17**.

O material CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0.3%</sub>,Tm<sub>0.5%</sub> tratado termicamente a temperatura de 550°C apresenta picos muito intensos e estreitos sendo praticamente similar ao difratograma do mesmo material calcinado a 600°C, indicando alto grau de ordenamento a longo alcance.

A relação de aumento da cristalinidade do material CTO com aumento de temperatura pode ser discutida em termos da quantidade de clusters TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>6</sub> e CaO<sub>11</sub>-CaO<sub>12</sub>. Sendo que para os materiais, o ordenamento estrutural é

acompanhado da diminuição das formas  $\text{TiO}_5$  e  $\text{CaO}_{11}$  e aumento dos clusters  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{12}$ .

Tem-se descrito na literatura a síntese pelo MPP do material  $\text{CTO:Sm}_{1\%}$  calcinado nas temperaturas de 400, 450, 475, 500, 525, 550 e 600°C, os autores verificaram que os materiais calcinados a 525, 550 e 600°C continham uma estrutura cristalina somente com unidades de  $\text{TiO}_6$ . Enquanto o  $\text{CTO:Sm}_{1\%}$  nas outras temperaturas de calcinação apresentam uma mistura entre  $\text{TiO}_5$ - $\text{TiO}_6$ . Os autores chegaram à conclusão que o aumento da concentração  $\text{TiO}_6$  é favorecido com aumento da temperatura de calcinação.[24]

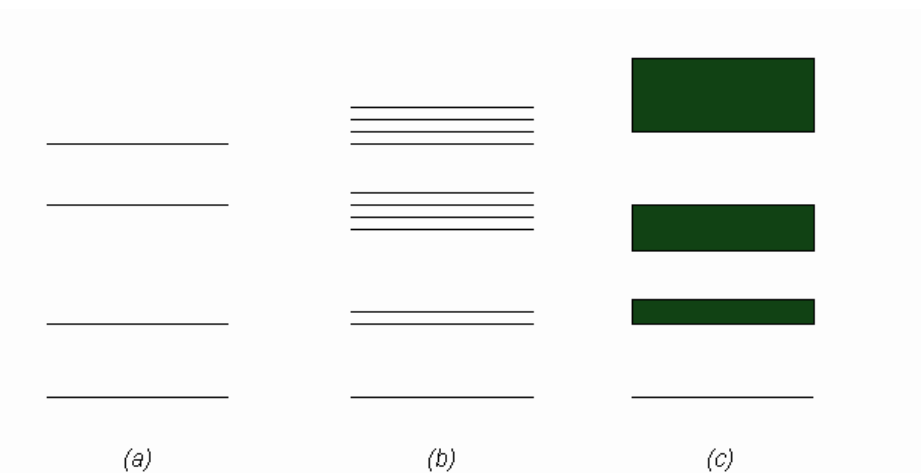
#### 4.4. Fotoluminescência

Os materiais apresentam diferentes tipos de emissões FL: emissão FL da matriz CTO, e a emissão FL dos íons dopantes. Essas emissões existem independentemente uma da outra. As emissões do material titanato de cálcio sintetizados pelo MPP são compostas por uma emissão característica na forma de banda larga que alcança todo o comprimento de onda do espectro visível, enquanto as transições dos íons terras-raras normalmente são estreitas, podendo ter várias intensidades.

A origem da emissão de banda nos sólidos é explicada pelo alto número de elétrons próximos uns aos outros, os elétrons considerados como ondas ao estarem tão próximos tem suas funções de onda alteradas, criando os desdobramentos nos níveis de energia. Com o aumento do número de átomos, conseqüentemente de elétrons, esses níveis passam a ser tão próximos que podem ser considerados contínuos.

A **FIGURA 18** ilustra os níveis de energia permitidos de um átomo isolado. As linhas indicam níveis de energia permitidos. Quando se aumenta o número de átomos, e estes estão próximos, as funções de onda perdem a degenerescência e surgem novos níveis de energias permitidos. Quando

muitos átomos estão próximos, os níveis são tão próximos que formam bandas contínuas de energia. As bandas proibidas são as regiões onde não há níveis de energia eletrônicos.

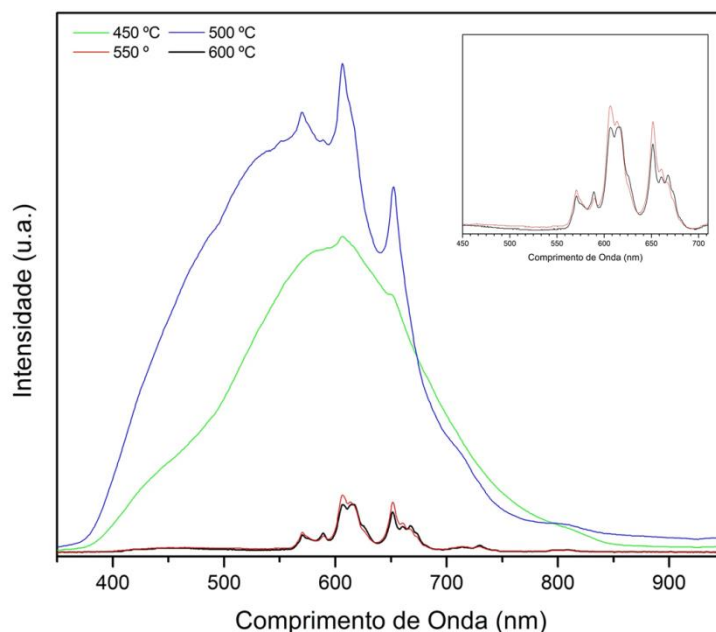


**FIGURA 18:** Ilustração hipotética de níveis de energia: para átomos individuais (a), poucos átomos próximos (b) e em um material com grande número de átomos próximos.

#### 4.4.1. Fotoluminescência dos materiais desordenados estruturalmente

Para o material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$  a fotoluminescência é estudada correlacionando a relação entre ordem e desordem estrutural. Como dito anteriormente, para o material exibir emissão FL à temperatura ambiente é necessário que ele apresente certo grau de ordem-desordem estrutural.[24,27,-29,52]

Anteriormente foi discutido a ordem estrutural a longo alcance para o material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}, \text{Tb}_{0,3\%}, \text{Tm}_{0,5\%}$ . Foram apresentados os difratogramas de raios X em diferentes temperaturas de calcinação: 450, 500, 550 e 600°C. O material calcinado a temperatura de 450°C não apresenta um ordenamento estrutural a longo alcance e os materiais calcinados a 500 e 550°C apresentam certa ordem estrutural a longa distância, enquanto o material calcinado a temperatura de 600°C apresenta-se totalmente na fase cristalina.



**FIGURA 19:** Espectros de FL para o CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600°C, com excitação a 350,7 nm.

A **FIGURA 19** ilustra os espectros de emissão fotoluminescente para o CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratados termicamente a diferentes temperaturas. O material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> calcinado a 450°C apesar de não apresentar um ordenamento a longo alcance, confirmado pelo difratograma de raios X, possui um certo ordenamento a curto alcance, conforme já discutidos em trabalhos anteriores.[27,35] Portanto, a emissão FL do CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> pode ser explicada pelo ordenamento a curto alcance do material tratado a 450 °C.

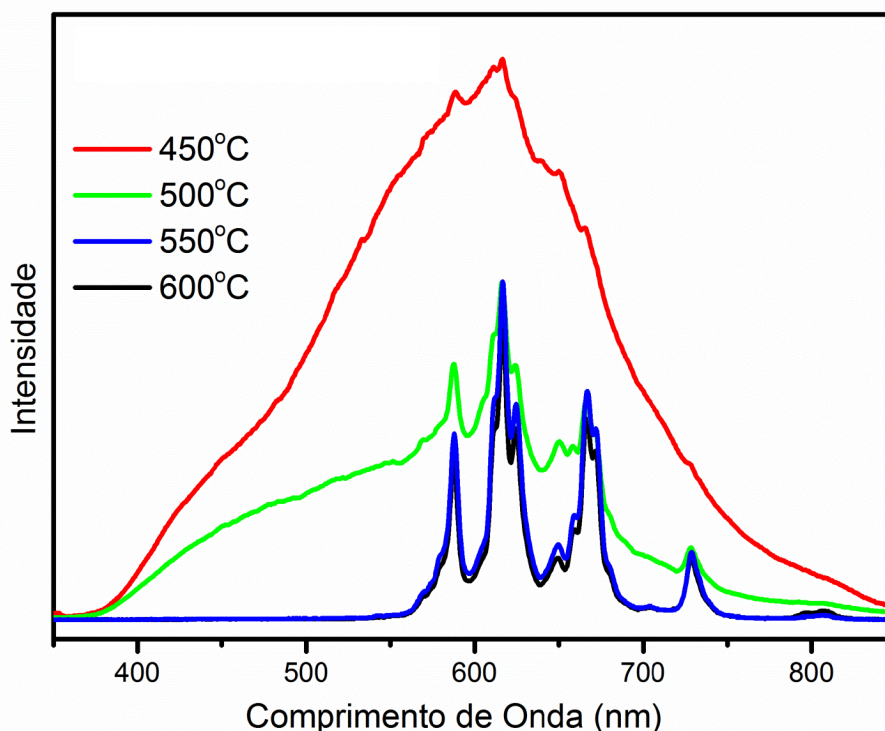
Para o material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> calcinado a 500 °C houve um aumento significativo da FL, devido ao aumento do ordenamento do material. Nessa temperatura de calcinação também não foi observado no DRX picos referentes ao ordenamento a longo alcance. Entretanto, considera que o aumento da temperatura do tratamento térmico é o responsável pelo aumento do ordenamento no material. Esse aumento é suficiente para que houvesse um aumento na emissão FL.

Para o material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  calcinado a  $550^\circ\text{C}$  houve a diminuição da intensidade FL, esse fato pode ser relacionado ao aumento do ordenamento a longo alcance quando comparado ao material calcinado a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . O difratograma de raios X para o  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  calcinado a  $550^\circ\text{C}$  é muito semelhante ao material calcinado a  $600^\circ\text{C}$ , portanto, como era de se esperar apresentam FL semelhantes. Para os materiais  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  calcinados a  $600^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$  o aumento da ordem estrutural causou a diminuição da intensidade FL. Lembrando que os materiais totalmente ordenados não apresentam FL da matriz. A FL do  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  calcinado a temperatura de  $600^\circ\text{C}$  é exclusivamente causada pelos íons dopantes adicionadas na matriz.

A **FIGURA 20** ilustra os espectros de emissão FL para o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$ . O comportamento da emissão FL em função do tratamento térmico é semelhante ao observado para o material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$ .

Toda a explicação para a evolução estrutural do material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  pode ser aplicada ao material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$ . No entanto, no material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$ , o aumento da concentração do íon samário foi suficiente para favorecer o processo de organização estrutural. Com isso o material calcinado a temperatura de  $450^\circ\text{C}$  apresentou maior intensidade FL. Conforme pode ser comparado com o difratograma de raios X o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  apresenta desordenado a longo alcance, com a ausência de picos de difração, entretanto a FL pode ser explicada pela ordem a curto alcance.

Para o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  tratado termicamente a temperatura de  $500^\circ\text{C}$  apresentou baixa fotoluminescência, que pode ser explicado pelo ordenamento do material a longo alcance. A baixa FL para o material  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{Tb}_{0,3\%}\text{Tm}_{0,5\%}$  tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  pode ser explicado pelo aumento da concentração de íons samário adicionados na matriz, favorecendo o processo de cristalização.

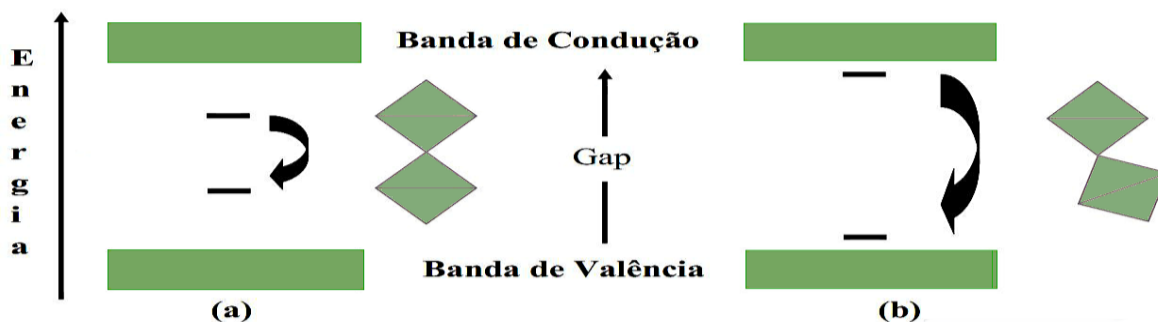


**FIGURA 20:** Espectros de FL para o CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600°C, com excitação a 350,7 nm.

O material CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> calcinado a temperatura de 550°C e 600°C apresentou espectros de luminescência semelhantes, que podem ser explicados pelo alto grau ordenamento do material a longo alcance por ambos os tratamentos térmicos. A FL do CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> calcinado a temperatura de 550 e 600°C é exclusivamente causada pelos íons dopantes adicionados na matriz.

A relação entre a temperatura de calcinação e a FL pode ser explicado em termos de organização dos clusters TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>6</sub> e CaO<sub>11</sub>-CaO<sub>12</sub>. Admite-se que para o material totalmente cristalino estão presentes apenas as formas TiO<sub>6</sub> e CaO<sub>12</sub>. A **FIGURA 21** ilustra o comportamento do GAP do material relacionando a desordem dos clusters TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>6</sub>. Pode se observar que com a desordem estrutural os níveis intermediários do GAP ficam mais próximos a banda de condução e banda de valência do sólido, enquanto que com o material totalmente ordenado esses níveis não são encontrados entre as bandas de valência e a banda de condução. Com a **FIGURA 21** é possível

também explicar a FL em termos de energia emitida. Os materiais desordenados, devido as configurações dos níveis intermediários do GAP, podem emitir em comprimentos de onda mais energéticos.



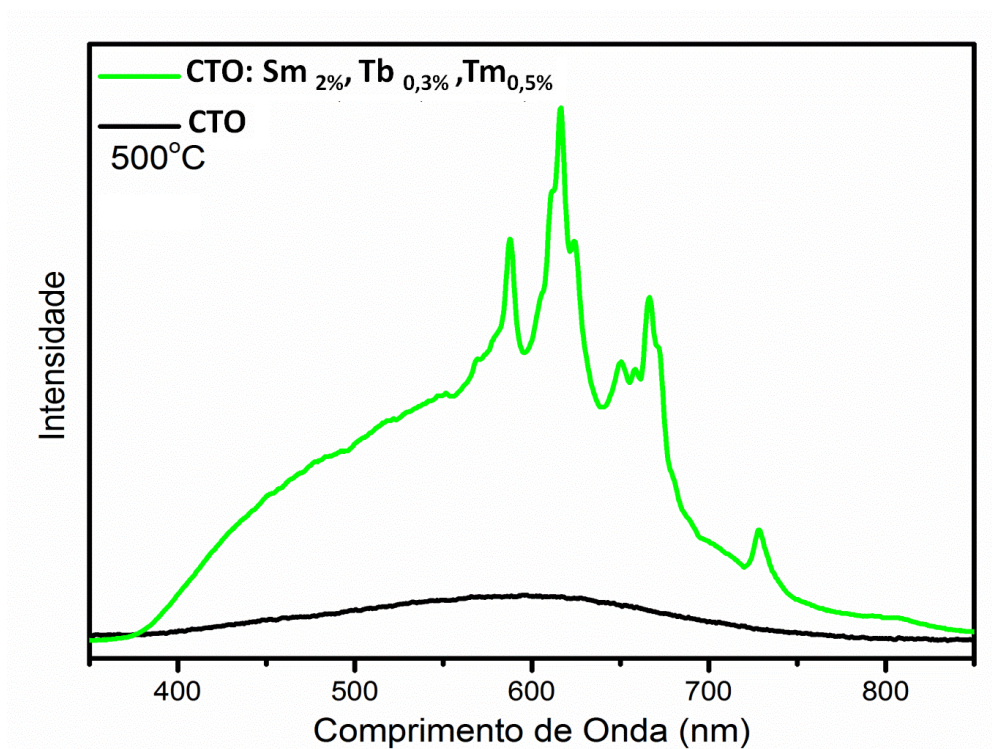
**FIGURA 21:** Diferenças estruturais e energéticas entre materiais: a) alto ordenamento estrutural; b) baixo ordenamento estrutural.

A organização estrutural está relacionada diretamente a FL, e os níveis intermediários no GAP são devido aos clusters:  $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{11}\text{-CaO}_{12}$ . Foi observado que o aumento da temperatura do tratamento térmico, faz com que ocorra mudanças na quantidade dos clusters  $\text{TiO}_6$  e  $\text{CaO}_{12}$  e, conseqüentemente, na emissão FL.[24]

A **FIGURA 22** ilustra a comparação das emissões FL do CTO e do  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{,Tb}_{0,3\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  tratados termicamente a  $500^\circ\text{C}$ . Com a análise pode-se observar que a dopagem provoca um aumento na intensidade FL. Como dito anteriormente, a inserção de dopantes provoca a inserção de níveis intermediários entre a banda de valência e condução, de tal modo que no  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{,Tb}_{0,3\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  ocorreu um aumento na emissão FL.

Portanto, para os materiais  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{,Tb}_{0,3\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  e  $\text{CTO:Sm}_{2\%}\text{,Tb}_{0,3\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  foram estudados a ordem e desordem estrutural correlacionando a propriedade fotoluminescente. Para o material  $\text{CTO:Sm}_{1,2\%}\text{,Tb}_{0,3\%}\text{,Tm}_{0,5\%}$  a maior intensidade FL foi obtida para a temperatura

de 500°C de calcinação e para o CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> a maior intensidade FL foi obtida na temperatura de 450°C de calcinação

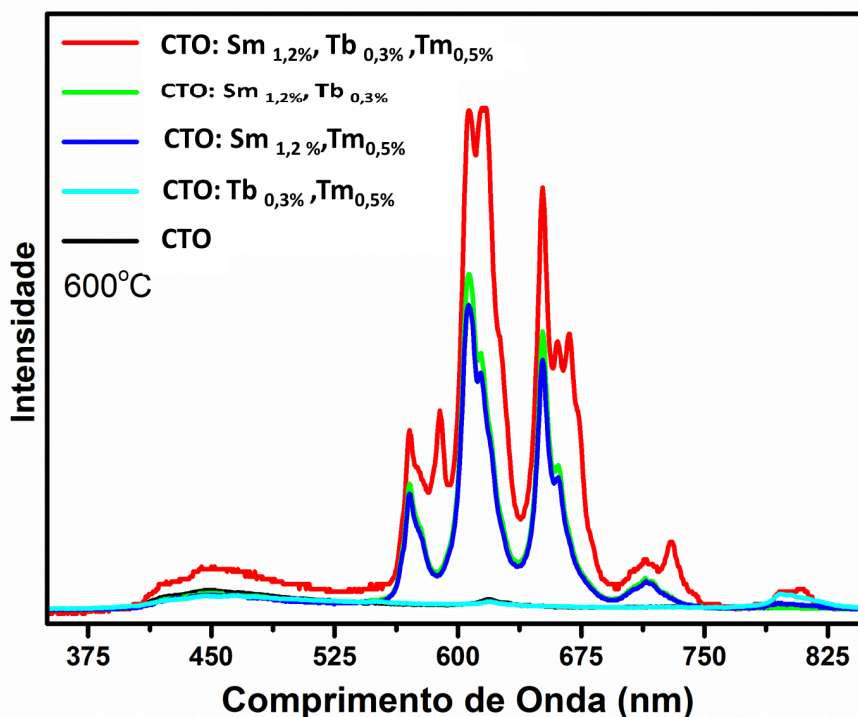


**FIGURA 22:** Espectros de emissão FL do CTO e do CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratados termicamente a 500°C.

#### 4.4.2. Fotoluminescência dos materiais estruturalmente ordenados

Conforme foi discutido anteriormente, os materiais totalmente amorfos e os materiais totalmente cristalinos não apresentam FL. Portanto, a FL esperada dos materiais no estado ordenado é característica das transições eletrônicas dos íons dopantes adicionados das matrizes.

A **FIGURA 23** apresentam os espectros FL dos diversos materiais obtidos com ordem estrutural, ou seja, cristalinos. As várias composições obtidas auxiliam a definir a influência da matriz titanato de cálcio nas transições eletrônicas.

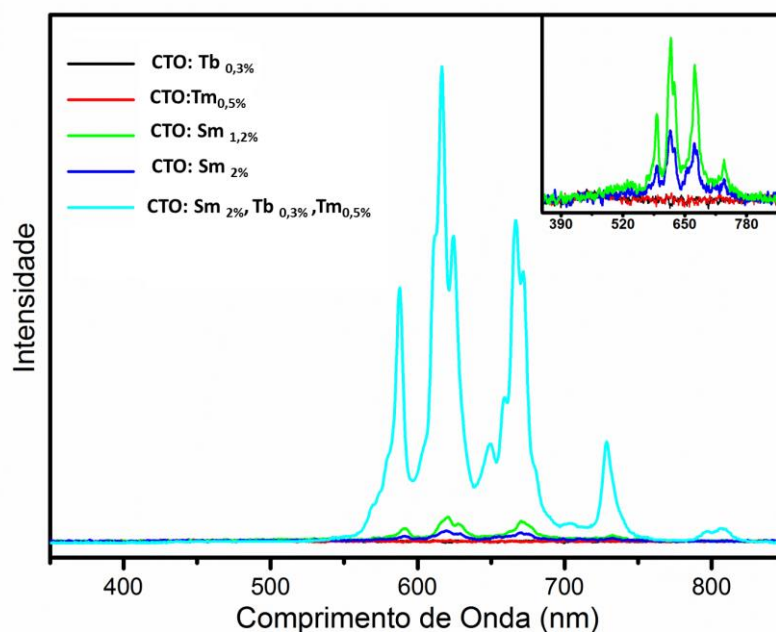


**FIGURA 23:** Espectros de emissão FL para os materiais: CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> e CTO tratados termicamente a 600 °C.

A confirmação que os picos encontrados nos espectros FL são pertencentes aos íons terras-raras adicionados é obtido pela comparação entre o espectro FL do material CTO puro e do CTO dopados, conforme pode ser observado na **FIGURA 23**. Como foram anteriormente discutidas, as transições dos íons terras raras f-f são estreitas e numerosas devidos aos inúmeros microestados existentes. Portanto, o fato de que o material CTO não exhibe picos estreitos, confirma que estes picos são mesmo referentes aos íons terras-raras adicionados.

Tem-se descrito na literatura que a emissão do material CTO: Sm<sub>5%</sub> é resultante da transferência de carga das ligações entre Sm<sup>3+</sup> e o O<sup>2-</sup>, relativos a transferências entre os orbitais f-f do íon samário, ou seja, os elétrons de configuração 4f<sup>5</sup>. Todas essas transições ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/6}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/6}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/6}$  e  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/6}$ ) foram observadas nos materiais dopados com os íons samário.

[32]



**FIGURA 24:** Espectros de emissão FL para o CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub>, CTO:Sm<sub>1,2%</sub>, CTO:Sm<sub>2%</sub>, CTO:Tb<sub>0,3%</sub>, CTO:Tm<sub>0,5%</sub>.

Através da **FIGURA 24** pode-se concluir que os materiais CTO:Sm<sub>1,2%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub> apresentam todas as emissões características do íons samário. O aumento da concentração dos íons samário na matriz ocasionou uma diminuição na intensidade da emissão fotoluminescente. Embora, o material que contém os três íons dopantes (CTO:Sm<sub>2%</sub>, Tb<sub>0,3%</sub>, Tm<sub>0,5%</sub>) apresenta elevada FL em relação aos demais materiais sintetizados nas mesmas condições experimentais.

Em recente trabalho[47], foram estudadas as emissões FL dos íons: térbio, túlio e samário em concentrações similares a desse trabalho, ou seja, 0,3, 0,5 e 2%, respectivamente. A matriz escolhida para suportar o material foi uma matriz vítrea com diferentes concentrações: i) 50%SiO<sub>2</sub>–25%BaO–25%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ii)65%SiO<sub>2</sub>–25%BaO–10%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nesse trabalho, o espectro FL apresentou as emissões dos íons túlio:<sup>1</sup>D<sub>2</sub>→<sup>3</sup>F<sub>4</sub> em 454, 487e 542nm e a emissão dos íons térbio:<sup>5</sup>D<sub>4</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=3, 4, 5,6) onde as emissões ocorrem em

622, 585, 542 e 487nm, respectivamente, e as transições referentes ao termo  ${}^5D_3 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J= 4, 5$ ) ocorrem em 435 e 413, respectivamente.

No presente trabalho, a comparação entre os espectros de emissão FL dos materiais ordenados estruturalmente tornou possível identificar um processo de transferência de energia entre os íons terras-raras. Os materiais CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> e CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> apresentam picos FL nos comprimentos de onda 575, 570 e 740nm, observados apenas quando os três diferentes íons estão presentes em conjunto.

## Capítulo V

---

### 5. Conclusão

---

---

*Neste capítulo serão apresentadas as considerações finais e sugestões de futuros trabalhos.*

---

- O Método dos Precursores Poliméricos mostrou-se adequado para a síntese dos materiais titanatos de cálcio dopados com os íons terras-raras. Obtendo-se materiais isentos de contaminantes e fases adicionais;
- A organização estrutural dos materiais a longa distância do CTO: CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> foi comparada com a emissão FL. A intensidade FL esta ligada diretamente ao ordenamento do material, sendo que se o material estiver totalmente desorganizado ou totalmente organizado não haverá emissão FL. O material CTO:Sm<sub>1,2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratado termicamente a temperatura de 500°C apresentou a maior intensidade FL. Sendo que para os materiais no estado cristalino apresentam FL apenas dos íons dopantes;
- O material CTO:Sm<sub>2%</sub>,Tb<sub>0,3%</sub>,Tm<sub>0,5%</sub> tratado termicamente a temperatura de 450°C apresentou a maior intensidade FL, se comparado a outras temperaturas de calcinação. Sendo que para os materiais no estado cristalino apresentaram FL apenas dos íons dopantes;
- Para os materiais no estado cristalino, a presença dos três dopantes na matriz CTO favoreceu a emissão FL se comparado aos materiais dopados com um ou dois dopantes;

Sugere-se para trabalhos futuros:

- Síntese por outros métodos ou modificação do Método dos Precursores Poliméricos com o objetivo de diminuir o tamanho de partícula;
- Caracterização dos materiais por espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e XANES;
- Troca da matriz polimérica para o estudo da influência da matriz polimérica na emissão FL dos íons samário, térbio e túlio na emissão FL;
- Estudo da deconvolução dos espectros de FL em relação à concentração de dopantes;

## Capítulo VI

---

### 6. Referências Bibliográficas

---

---

- 1 Feynman, R. P. *There's plenty of room at the bottom*. Engineering and science, v. 23, n. 5, p. 22-36, **1960**.
- 2 Valeur, B.; Berberan, M. R. N. *A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory*. Journal of Chemical Education, v. 88, n. 6, p. 731-738, **2011**.
- 3 Cullis, A. G.; Canham, L. T.; Calcott, P. D. J. *The structural and luminescence properties of porous silicon*. Journal of Applied Physics, v. 82, n. 3, p. 909-965, **1997**.
- 4 Bhalla, A. S.; Guo, R.; Roy, R. *The perovskite structure “a review of its role in ceramic science and technology*. Material Research Innovations, v. 4, n. 1, p. 3-26, **2000**.
- 5 Magalhães, F, Moura, F. C. C., Ardisson, J.D., Lago, R. M.. *LaMn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3</sub> and LaMn<sub>0.1-x</sub>Fe<sub>0.90</sub>Mo<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites: synthesis, characterization and catalytic activity in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactions*. Materials Research, v. 11, n. 3, p. 307-312, **2008**.
- 6 Kay, H. F.; Bailey, P. C. *Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub>*. Acta Crystallographica, v. 10, n. 3, p. 219-226, **1957**.
- 7 Gargori, C., Cerro, S., Galindo, R., García, A., Llusar, M., Monrós, G. *Iron and chromium doped perovskite (CaMO<sub>3</sub> M= Ti, Zr) ceramic pigments, effect of mineralizer*. Ceramics International, v. 38, n.6, p. 4453-4460, **2012**.
- 8 Johnsson, M.; Lemmens, P. *Perovskites and thin films. crystallography and chemistry*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 20, n. 26, p. 264001, **2008**.
- 9 Nishimoto, S.; Matsuda, M.; Miyake, M. *Photocatalytic activities of Rh-doped CaTiO<sub>3</sub> under visible light irradiation*. Chemistry Letters, v. 35, n. 3, p. 308-309, **2006**.
- 10 Sato, T.; Yamashita, T.; Matsui, T. *Phase equilibria and thermal expansion of CaTiO<sub>3</sub> doped with neptunium*. Journal of nuclear materials, v. 344, n. 1, p. 67-72, **2005**.

- 11 Pishch, I. V.; Radion, E. V. *Production of white pigments based on zirconates and titanates using the precipitation method*. Glass and Ceramics, v. 63, n. 1-2, p. 55-58, **2006**.
- 12 Koopmans, H. J. A.; Van de velde, G. M. H.; Gellings, P. J. *Powder neutron diffraction study of the perovskites  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CaZrO}_3$* . Acta Crystallographica Section C, v. 39, n. 10, p. 1323-1325, **1983**.
- 13 Placeres-Jiménez, R., Goncalves, L. G. V., Rino, J. P., Fraygola, B., Nascimento, W. J., Eiras, J. A.. *Low-temperature elastic anomalies in  $\text{CaTiO}_3$ : dynamical characterization*. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 24, n. 47, p. 475401, **2012**.
- 14 Souza, J. A.; Rino, J. P. *A molecular dynamics study of structural and dynamical correlations of  $\text{CaTiO}_3$* . Acta Materialia, v. 59, n. 4, p. 1409-1423, **2011**.
- 15 Li, Y.; Qin, S.; Seifert, F. *Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The  $(\text{Ca}_{1-2x}\text{Na}_x\text{La}_x)\text{TiO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) solid solution*. Journal of Solid State Chemistry, v. 180, n. 3, p. 824-833, **2007**.
- 16 Yashima, M.; Ali, R. *Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite  $\text{CaTiO}_3$* . Solid State Ionics, v. 180, n. 2-3, p. 120-126, **2009**.
- 17 Parker, C. A.; Parker, C. A. *Photoluminescence of Solutions: with applications to photochemistry and analytical chemistry*. Elsevier Amsterdam, **1968**.
- 18 Lakowicz, J. R. Principles of fluorescence spectroscopy. Springer Science & Business Media, 3<sup>o</sup> edição 2006.
- 19 Blasse, G. *Fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ): A luminescent compound with a long decay time*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, v. 41, n. 5, p. 639-641, **1979**.
- 20 Kellendonk, F.; Blasse, G. *Luminescence and energy transfer in  $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$* . The Journal of Chemical Physics, v. 75, n. 2, p. 561-571, **1981**.
- 21 Leonelli, R.; Brebner, J. L. *Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate*. Physical Review B, v. 33, n. 12, p. 8649, **1986**.
- 22 Korzhik, M. V., Pavlenko, V. B., Timoschenko, T. N., Katchanov, V. A., Singovskii, A. V., Annenkov, A. N., Ligun, V. A., Solskii, I. M., Peigneux, J. P. *Spectroscopy and Origin of Radiation Centers and Scintillation in  $\text{PbWO}_4$  Single Crystals*. Physica status solidi (a), v. 154, n. 2, p. 779-788, **1996**.

- 23 de Figueiredo, A. T., de Lazaro, S., Longo, E., Paris, E.C., Varela, J. A., Joya, M. R., Pizani, P. S.. *Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT: Sm*. Chemistry of materials, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, **2006**.
- 24 Pizani, P. S., Leite, E. R., Pontes, F. M., Paris, E. C., Rangel, J. H., Lee, E. J. H., Longo, E., Delega, P., Varela, J. A. *Photoluminescence of disordered ABO<sub>3</sub> perovskites*. Applied Physics Letters, v. 77, n. 6, p. 824-826, **2000**.
- 25 Pizani, P. S., Basso, H. C., Lanciotti, Jr F., Boschi, T. M., Pontes, F. M., Longo, E., Leite, E. R.. *Visible photoluminescence in amorphous ABO<sub>3</sub> perovskites*. Applied Physics Letters, v. 81, n. 2, p. 253-255, **2002**.
- 26 Pontes, F. M., Pinheiro, C. D., Longo, E., Leite, E. R., de Lazaro, S. R., Varela, J. A., Pizani, P. S., Boschi, T. M., Lanciotti, F.. *The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>*. Materials Chemistry and Physics, v. 78, n. 1, p. 227-233, **2003**.
- 27 de Figueiredo, A. T., Longo, V. M., de Lazaro, S., Mastelaro, V. R., De Vicente, F. S., Hernandez, A. C., Siu Li, M., Varela, J. A., Longo, E.. *Blue-green and red photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>:Sm*. Journal of Luminescence, v. 126, n. 2, p. 403-407, **2007**.
- 28 Pontes, F. M., Longo, E., Leite, E. R., Lee, E. J. H., Varela, J. A., Pizani, P. S., Campos, C. E. M., Lanciotti, F., Mastellaro, V., Pinheiro, C. D. *Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO<sub>3</sub> thin films obtained by chemical solution deposition*. Materials Chemistry and Physics, v. 77, n. 2, p. 598-602, **2003**.
- 29 Cullity, B. D. Elements of. X-ray Diffraction, 3<sup>o</sup> ed., New York, 1978.
- 30 Husson, E.; Abello, L.; Morell, A. *Short-range order in PbMg<sub>13</sub>Nb<sub>23</sub>O<sub>3</sub> ceramics by Raman spectroscopy*. Materials research bulletin, v. 25, n. 4, p. 539-545, **1990**.
- 31 de Figueiredo, A. T., Longo, V. M., da Silva, R. O., Mastelaro, V. R., Mesquita, A., Franco, R. W. A., Varela, J. A., Longo, E.. *Structural XANES characterization of Ca<sub>0.99</sub>Sm<sub>0.01</sub>TiO<sub>3</sub> perovskite and correlation with photoluminescence emission*. Chemical Physics Letters, v. 544, p. 43-48, **2012**.
- 32 Hufnagel, T. C. *Amorphous materials: Finding order in disorder*. Nature materials, v. 3, n. 10, p. 666-667, **2004**.
- 33 Orhan, E., Pontes, F. M., Pinheiro, C. D., Boschi, T. M., Leite, E. R., Pizani, P. S., Beltrán, A., Andrés, J., Varela, J. A., Longo, E.. *Origin of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>: a combined experimental and*

*theoretical study*. Journal of Solid State Chemistry, v. 177, n. 11, p. 3879-3885, **2004**.

34 Dieke, G. H.; Crosswhite, H. M.; Crosswhite, H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. Interscience Publishers New York, **1968**.

35 Gonçalves, R. F., Gonçalves, R. F., Carreno, N. L. V., Escote, M. T., Lopes, K. P., Valentini, A., Leite, E. R., Longo, E., Machado, M. A. *Fotoluminescência e adsorção de CO<sub>2</sub> em nanopartículas de CaTiO<sub>3</sub> dopadas com lantânio*. Química Nova, v. 27, p. 862-865, **2004**.

36 de Figueiredo, A.T.. *Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO<sub>3</sub>:Sm*. in Departamento Química. 2007, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos. 110p.

37 Silva, R. S.; Antonelli, E.; Hernandez, A. C. *Síntese de pós nanométricos e sintetizados de cerâmicas de Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> a baixas temperaturas*. Cerâmica, v. 52, p. 168-173, **2006**.

38 Leite, E. R., Leite, E. R., Sousa, C. M. G., Longo, E., Varela, J. A.. *Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition*. Ceramics International, v. 21, n. 3, p. 143-152, **1995**.

39 Leite, E. R., Varela, J. A., Longo, E., Paskocimas, C. A.. *Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO<sub>3</sub>: Part II. Particle and agglomerate morphologies*. Ceramics International, v. 21, n. 3, p. 153-158, **1995**.

40 Mazon, T.; Silvário, C. E. B.; Hernandez, A. C. *Preparation and microstructural characterization of Ba<sub>0.77</sub>Ca<sub>0.23</sub>TiO<sub>3</sub> ferroelectric ceramics*. Cerâmica, v. 50, n. 314, p. 156-160, **2004**.

41 Lencka, M. M.; Riman, R. E. *Thermodynamics of the hydrothermal synthesis of calcium titanate with reference to other alkaline-earth titanates*. Chemistry of materials, v. 7, n. 1, p. 18-25, **1995**.

42 Mazzo, T. M., Moreira, M. L., Pinatti, I. M., Picon, F. C., Leite, E. R., Rosa, I. L. V., Varela, J. A., Perazolli, L. A., Longo, E.. *CaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach*. Optical Materials, v. 32, n. 9, p. 990-997, **2010**.

43 Marques, V. S., Cavalcante, L. S., Sczancoski, J. C., Volanti, D. P., Espinosa, J. W. M., Joya, M. R., Santos, M. R. M. C., Pizani, P. S., Varela, J. A., Longo, E.. *Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders*. Solid State Sciences, v. 10, n. 8, p. 1056-1061, **2008**.

- 44 Kodaira, C. A.; Brito, H. F.; Felinto, M. C. F. C. *Luminescence investigation of  $\text{Eu}^{3+}$  ion in the  $\text{RE}_2(\text{WO}_4)_3$  matrix (RE=La and Gd) produced using the Pechini method.* Journal of Solid State Chemistry, v. 171, n. 1-2, p. 401-407, **2002**.
- 45 Pontes, F. M., Pinheiro, C. D., Longo, E., Leite, E. R., de Lazaro, S. R., Magnani, R., Pizani, P. S., Boschi, T. M., Lanciotti, F.. *Theoretical and experimental study on the photoluminescence in  $\text{BaTiO}_3$  amorphous thin films prepared by the chemical route.* Journal of Luminescence, v. 104, n. 3, p. 175-185, **2003**.
- 46 Zhu, C., Liang, X., Yang, Y., Chen, G.. *Luminescence properties of Tb doped and Tm/Tb/Sm co-doped glasses for LED applications.* Journal of Luminescence, v. 130, n. 1, p. 74-77, **2010**.
- 47 Placeres-Jiménez, R., Goncalves, L. G. V., Rino, J. P., Fraygola, B., Nascimento, W. J., Eiras, J. A.. *Low-temperature elastic anomalies in  $\text{CaTiO}_3$ : dynamical characterization.* Journal of Physics: Condensed Matter, v. 24, n. 47, p. 475401, **2012**.
- 48 Guyot, F., Richet, P., Courtial, P., Gillet, P.. *High-temperature heat capacity and phase transitions of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite.* Physics and Chemistry of Minerals, v. 20, n. 3, p. 141-146, **1993**.
- 49 Knight, K. S. *Structural and thermoelastic properties of  $\text{CaTiO}_3$  perovskite between 7 K and 400 K.* Journal of Alloys and Compounds, v. 509, n. 22, p. 6337-6345, **2011**.
- 50 Qin, S., Wu, X., Seifert, F., Becerro, A. I.. *Micro-Raman study of perovskites in the  $\text{CaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$  system.* Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, n. 19, p. 3751-3755, **2002**
- 51 Gonçalves, R. F., Carreno, N. L. V., Escote, M. T., Lopes, K. P., Valentini, A., Leite, E. R., Longo, E., Machado, M. A.. *Fotoluminescência e adsorção de  $\text{CO}_2$  em nanopartículas de  $\text{CaTiO}_3$  dopadas com lantânio.* Química Nova, v. 27, p. 862-865, **2004**.
- 52 Cavalcante, L. S., Marques, V. S., Sczancoski, J. C., Escote, M. T., Joya, M. R., Varela, J. A., Santos, M. R. M. C., Pizani, P. S., *Synthesis, structural refinement and optical behavior of  $\text{CaTiO}_3$  powders: A comparative study of processing in different furnaces.* Chemical Engineering Journal, v. 143, n.3, p. 299-307, **2008**.
- 53 Matsui, T., Shigematsu, H., Arita, Y., Hanajiri, y., Nakamitsu, N., Nagasaki, N., Nagasaki, T.. *High temperature phase transitions of  $\text{CaTiO}_3$  and  $(\text{Ca}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{TiO}_3$  by X-ray diffractometry and differential thermal analysis.* Journal of Nuclear Materials, v. 247, p. 72-75, **1997**.
- 54 Bassoli, M., Buscaglia, M. T., Bottino, C., Buscaglia, V., Molinari, M., Maglia, F., Parravicini, G., Dapiaggi, M.. *Defect chemistry and*

*dielectric properties of Yb<sup>3+</sup>:CaTiO<sub>3</sub> perovskite*. Journal of Applied Physics, v. 103, n. 1, p. 014104, **2008**.

55 Vance, E. R., Day, R. A., Zhang, Z., Begg, B. D., Ball, C. J., Blackford, M. G.. *Charge Compensation in Gd-Doped CaTiO<sub>3</sub>*. Journal of Solid State Chemistry, v. 124, n. 1, p. 77-82, **1996**.

56 Denton, A. R.; Ashcroft, N. W. *Vegard's law*. Physical Review A, v. 43, n. 6, p. 3161-3164, **1991**.

57 Urusov, V. S. *A geometric model of deviations from Vegard's rule*. Journal of Solid State Chemistry, v. 98, n. 2, p. 223-236, **1992**.

58 Dawson, J. A., Li, X., Freeman, C. L., Harding, J. H., Sinclair, D. C.. The application of a new potential model to the rare-earth doping of SrTiO<sub>3</sub> and CaTiO<sub>3</sub>. Journal of Materials Chemistry C, v. 1, n. 8, p. 1574-1582, **2013**.

59 Kim, I. S., Jung, W. H., Inaguma, Y., Nakamura, T., Itoh, M.. *Dielectric-Properties of A-Site Deficient Perovskite-Type Lanthanum-Calcium-Titanium Oxide Solid-Solution System ((1-x)La<sub>2/3</sub>TiO<sub>3-x</sub>catio<sub>(3)</sub> (0.1-Less-Than-or-Equal-to-X-Less-Than-or-Equal-to-0.96))*. Materials Research Bulletin, v. 30, n. 3, p. 307-316, **1995**.

60 MASASHI Y., NAOKI H., TAKAHIRO T., AKIRA, S.. Structure and Dielectric Properties of (Ca<sub>1-x</sub>Nd<sub>2x/3</sub>)TiO<sub>3</sub>. Japanese Journal of Applied Physics, v. 36, n. 11R, p. 6818, **1997**.

