

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CaTiO_3 DOPADO COM Tb^{3+} E Yb^{3+} .

LIDIANNE DIAS DE ALVARENGA

CATALÃO-GO

JULHO/2013

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CaTiO_3 DOPADO COM Tb^{3+} E Yb^{3+} .

LIDIANNE DIAS DE ALVARENGA *

Dissertação apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Goiás Campus Catalão em cumprimento as exigências para obtenção do Grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

*bolsista FAPEG

**CATALÃO-GO
JULHO/2013**

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
(GPT/BSCAC/UFG)**

A473s Alvarenga, Lidianne Dias de.
Síntese e caracterização de CaTiO_3 dopado com Tb^{3+} e Yb^{3+} . [manuscrito] / Lidianne Dias de Alvarenga. - 2013.
ix 79 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof^o Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Regional Catalão, Departamento de Química, 2013.

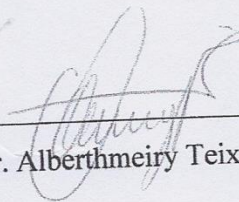
Bibliografia.

Inclui lista de figuras e tabelas.

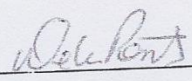
1. Óxidos. 2. Perovsquita. 3. Fotoluminescência. I. Título.

CDU: 546.82472

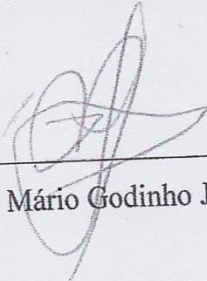
*Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de
Dissertação de Mestrado da candidata **Lidianne Dias de Alvarenga**, realizada em 16
de julho de 2013.*



Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo



Prof. Dra. Débora da Silva Lima Pontes



Prof. Dr. Mário Godinho Junior

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação a minha família
pela fé e confiança demonstrada

Aos meus amigos pelo apoio incondicional

Aos professores pelo simples fato de
estarem dispostos a ensinar

Ao orientador pela paciência demonstrada
no decorrer do trabalho

Enfim a todos que de alguma forma
tornaram este caminho mais fácil de ser
percorrido

AGRADECIMENTOS.

Agradeço, aos meus amigos, que direta e indiretamente contribuíram para este trabalho:

Professor Dr Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo obrigada por ter acreditado em mim. Agradeço pelo imenso aprendizado que me proporcionou, por ter passado seu conhecimento de forma tão paciente e pelo problema, tão interessante, que foi o objeto desse trabalho.

Sandra de Cassia, obrigada pela ajuda nas horas de correria.

Alexandre, meu esposo, obrigada pela paciência, amor, respeito e apoio.

Sophia e Raphael, meus filhos e Maria, minha mãe, obrigada pelo amor incondicional.

Agradeço também a Universidade Federal de Goiás, por fim, mas igualmente importante, quero agradecer a FAPEG pelo apoio financeiro, que proporcionou o desenvolvimento desse trabalho.

A vida é como jogar uma bola na
parede:
Se for jogada uma bola azul, ela voltará
azul;
Se for jogada uma bola verde, ela
voltará verde;
Se a bola for jogada fraca, ela voltará
fraca;
Se a bola for jogada com força, ela
voltará com força.
Por isso, nunca "jogue uma bola na
vida" de forma que você não esteja
pronto a recebê-la.
A vida não dá nem empresta; não se
comove nem se apieda.
Tudo quanto ela faz é retribuir e
transferir
aquilo que nós lhe oferecemos.

Albert Einstein

RESUMO

Amostras estruturalmente ordenadas e desordenadas de $\text{CaTiO}_3\text{:X}$ com $\text{X} = \text{Tb}$ e/ou Yb foram estequiometricamente preparadas pelo método dos precursores poliméricos. A estrutura cristalina da amostra dopada foi analisada pelas medidas de difração de raios X. O padrão de difração obtido para as amostras estruturalmente ordenadas revelou uma única fase relacionada a fase perovskita do tipo ortorrômbica do material. A difração de raios X também foi utilizada para avaliar a ordem-desordem estrutural dos materiais calcinados a diferentes temperaturas, bem como para calcular os parâmetros de rede e tamanho do cristalito dos materiais. Espectros de XANES foram utilizados para avaliar a ordem local ao redor dos átomos de Ti e correlacionar a altura da pré-borda com a presença de clusters de $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$. A propriedade fotoluminescente dos materiais obtidos foi investigada para os materiais calcinados em diferentes temperaturas, observando uma maior emissão fotoluminescente para o material tratado termicamente a 500°C .

Palavras-chave: CaTiO_3 . Perovskita. Fotoluminescência.

ABSTRACT

Crystalline samples of $\text{CaTiO}_3: X$ with $X = \text{Tb}$ or/and Yb were stoichiometrically prepared by the polymeric precursor method. The structure of the doped sample was analyzed by X-ray diffraction measurements. The diffraction pattern showed a single phase perovskite-related type orthorhombic. The X-ray diffraction was used to evaluate order-disorder materials calcined at different temperatures, and to calculate the lattice parameters and crystallite size of the materials. XANES spectra were used to evaluate the local order around the Ti atoms and correlating with pre presence of clusters TiO_5 - TiO_6 . The photoluminescent property of the obtained materials was investigated for the powders calcined at different temperatures and observed a greater issue for photoluminescent material heat treated at 500°C .

Keywords: CaTiO_3 . Perovskite. Photoluminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 – Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros de BO_6	2
FIGURA 1.2 - (a) Estrutura de um sólido amorfo e (b) Estrutura de um sólido Cristalino.	6
FIGURA 1.3 - Ordem estrutural a (a) a curta distância, (b) a média distância, (c) a longa distância	7
FIGURA 1.4 – Representação da estrutura do TiO_6 e TiO_5	8
FIGURA 1.5 - Esquema do diagrama de Jablonski.....	9
FIGURA 1.6 - Representação esquemática de um centro luminescente.	12
FIGURA 1.7 - Representação de níveis na região do “gap”.....	14
FIGURA 1.8 - Representação do Modelo de Banda Larga: (a) antes da excitação, (b) excitação-formação de STE e (c) após a excitação-recombinação elétron-buraco.	15
FIGURA 1.9 - Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.....	16
FIGURA 3.1– Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio.....	22
FIGURA 3.2– Fluxograma da síntese das resinas de CT	23
FIGURA 4.1 Difratogramas de raios X do CT:X tratado termicamente a 600 °C.	29
FIGURA 4.2– Difratogramas de raios X para o CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.	31
FIGURA 4.3 - Difratogramas de raios X para o CT:Yb tratado termicamente em diferentes temperaturas.	32
FIGURA 4.4 - Difratogramas de raios X para o CT:YbTb tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	33
FIGURA 4.5 - Espectros de XANES para CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.	35
FIGURA 4.6 - Espectros de XANES para CT:Yb em tratado termicamente em diferentes temperaturas.	36

FIGURA 4.7 - Espectros de XANES para CT:YbTb tratado termicamente em diferentes temperaturas.	37
FIGURA 4.8– Evolução da pré borda do Ti (A) em função do tratamento térmico em diferentes temperatura (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.	40
FIGURA 4.9 – Espectros de luminescência para CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	41
FIGURA 4.10 – Espectros de luminescência para CT:Yb tratado termicamente em diferentes temperaturas.....	42
FIGURA 4.11 – Espectros de luminescência para CT:YbTb calcinado em diferentes temperaturas.	43
FIGURA 4.12 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 450 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.....	46
FIGURA 4.13 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 500 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.....	48
FIGURA 4.14 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 550 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.....	50
FIGURA 4.15 - Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 600 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.....	52
FIGURA 4.16 – Espectros de luminescência para CT:X tratado termicamente a 500 °C	55
FIGURA 4.17 – Espectros de XANES para CT:X tratado termicamente a 500 °C.	56

LISTA DE TABELA

TABELA 1.1 – Aplicações de Perovsqita em materiais	3
TABELA 3.1 - Reagentes Utilizados e Procedência.....	21
TABELA 4.1. Planos Cristalográficos.....	30
TABELA 4.2 - Dados obtidos para o cálculo dos parâmetros de rede das amostras calcinadas a 600°C	34
TABELA 4.3 – Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL-	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	2
1.1	Estrutura da Perovsqita.....	2
1.2	Titanato de Cálcio (CaTiO ₃)	4
1.3	Ordem e Desordem das estruturas.	6
1.4	Luminescência	9
1.4.1	Emissão fotoluminescente em titanatos	12
1.5	Método dos Precursores Poliméricos.....	15
2	OBJETIVOS.....	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	21
3.1	Preparação das Resinas Poliméricas de Ca _{0,99} Tb _{0,01} TiO ₃ , Ca _{0,99} Yb _{0,01} TiO ₃ e Ca _{0,98} Tb _{0,01} Yb _{0,01} TiO ₃	21
3.2	Preparação dos pós-cerâmicos de Ca _{0,99} Tb _{0,01} TiO ₃ , Ca _{0,99} Yb _{0,01} TiO ₃ e Ca _{0,98} Tb _{0,01} Yb _{0,01} TiO ₃	24
3.3	Caracterização dos pós de CT.....	24
3.3.1	Difração de Raios X (DRX).....	24
3.3.2	“X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)”	26
3.3.3	Luminescência.....	27
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1	Caracterização da fase dos pós cerâmicos de CaTiO ₃ :Yb,Tb.	29
4.2	Avaliação da ordem estrutural por difração de raios X (DRX).....	30
4.2.1	Cálculo da Largura à meia altura (FWHM), Tamanho do Cristalito (TC) e Cálculo dos Parâmetros de Rede.....	33
4.3	Espectro XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).	34
4.4	Luminescência	41
5	CONCLUSÕES.....	58
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

CAPÍTULO 1:

1 INTRODUÇÃO

1.1 Estrutura da Perovskita

A perovskita e materiais relacionados têm fórmula geral ABO_3 . O átomo A (cátion) ocupa o centro do cubo, sendo rodeado por 12 átomos de X (O^{2-}) e o átomo B (cátion) ocupa os vértices do cubo sendo rodeado por 6 átomos de X, tal qual observado na FIGURA 1.1. Em materiais do tipo óxido, a soma das cargas dos íons positivos A e B deve ser igual a 6 ($A^{2+}B^{4+}$, $A^{3+}B^{3+}$,...)[1]

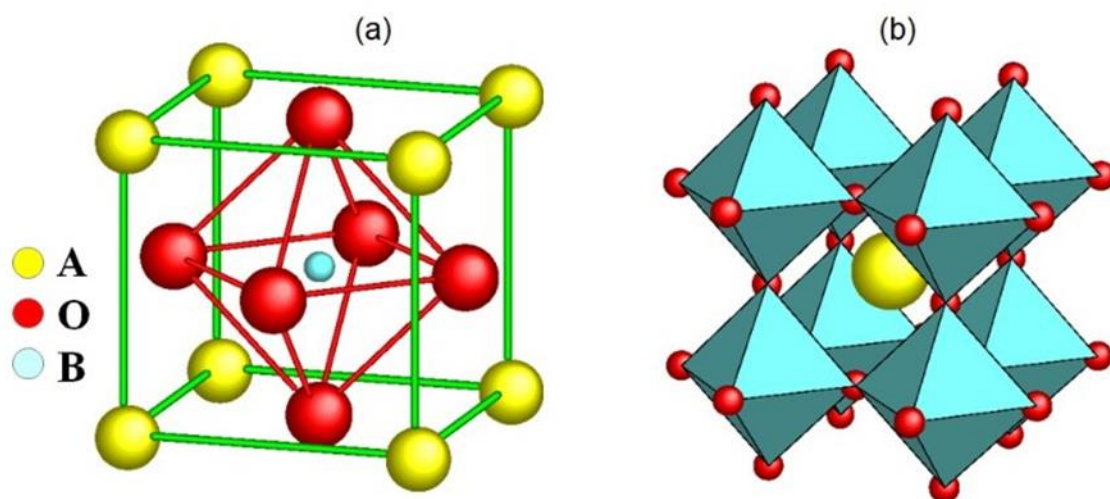


FIGURA 1.1 – Célula unitária de uma estrutura perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros de BO_6

As várias classes de perovskitas incluem os titanatos ($BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ e $PbTiO_3$), os zirconatos ($BaZrO_3$, $CaZrO_3$, $SrZrO_3$ e $PbZrO_3$), dentre outros.[2-6]

Uma grande variedade de materiais pode ser formada substituindo-se os íons A ou B, ou ainda com diferentes empilhamentos como Sr_2FeO_4 e Sr_3FeO_7 . [7] Além da diversidade mencionada acima, esses materiais

toleram substituição parcial significativa e não estequiométrica, mantendo a estrutura da perovsqita.

Por causa da variedade de estrutura e composição esses materiais tem atraído intenso interesse em muitas aplicações e em áreas fundamentais da química do estado sólido, física, materiais avançados e catálise. A tabela 1.1 lista algumas aplicações desses materiais[8].

TABELA 1.1 – Aplicações de Perovsqita em materiais

Aplicação	Óxido
Capacitor multicamadas	BaTiO ₃
Transdutor Piezoeletrico	Pb(Zr,Ti)O ₃
Termistor P.T.C	BaTiO ₃ dopado
Modulador eletroóptico	(Pb,La)(Zr,Ti)O ₃
Interruptor	LiNBO ₃
Ressonador dielétrico	BaZrO ₃
Supercondutor	Ba(Pb,Bi)O ₃
Memória de bolha magnética	GdFeO ₃
Laser	YAlO ₃
Ferromagnético	(Ca,La)MnO ₃
Eletrodo refratário	LaCoO ₃
Gerador de segundo harmônico	KNbO ₃

Em geral a estrutura da perovsqita é formada se o fator de tolerância t estiver entre 0,8 e 1 (r é o raio iônico de A, B ou íon oxigênio). Conforme EQUAÇÃO 1.1

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{r_B + r_O} \quad \text{EQUAÇÃO 1.1}$$

Para que todos os átomos da estrutura da perovsqita de célula unitária do tipo B estejam em contato entre si ($t=1$), a relação (*) tem que ser verdadeira.

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (*) \text{ EQUAÇÃO 1.2}$$

Onde r_A é o raio iônico do cátion A, r_B é o raio iônico do cátion B e r_O é o raio iônico do oxigênio. Goldschmidt [9] estabeleceu que a estrutura da perovsqita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver em um intervalo de $0,95 < t < 1,0$. As estruturas que apresentam valores diferentes destes são consideradas distorcidas.[10]

1.2 Titanato de Cálcio (CaTiO₃)

O titanato de cálcio (CaTiO₃) foi descoberto pela primeira vez em forma mineral em 1839 por Gustav Rose, um mineralogista alemão, sendo também conhecido como o primeiro investigador a estudar materiais com estrutura tipo perovsqita. A rede cristalina mais frequente do CaTiO₃ é a ortorrômbica, com grupo espacial de simetria Pbnm. A dimensão da célula unitária é $a=5,3880 \text{ \AA}$, $b=7,644 \text{ \AA}$ e $c=5,444 \text{ \AA}$. Com o aumento da temperatura entre 295 K e 1600 K o CaTiO₃ transforma-se de ortorrômbico (Pbnm) para ortorrômbico (Cmcm) e depois para tetragonal (I4/mcm), e por fim, para uma estrutura cúbica (Pm3m). [11]

Calculando o fator e tolerância para o titanato de cálcio com o auxílio da EQUAÇÃO 1.1, tem-se:

$$t = \frac{1 (r_A + r_O)}{\sqrt{2} (r_B + r_O)}$$

$$t = \frac{1 (0,99 + 1,40)}{\sqrt{2} (0,67 + 1,40)}$$

$$t = 0,81$$

O fator de tolerância para as perovsqita estáveis geralmente encontra-se no intervalo $0,8 < t < 1$, porém, isto não é uma condição suficiente,

porque os cátions A e B devem, eles mesmos, ser estáveis numa coordenação dodecaédrica e octaédrica. Na estrutura da perovskita ideal (simetria cúbica), o fator de tolerância é igual a 1 ($t = 1$). Quando o fator de tolerância é menor que 1, o ângulo da ligação B – O – B diminui, levando a uma mudança no grupo espacial, de Pm3m (cúbica) para R3c (romboédrica). Esta mudança ocorre devido à rotação ou inclinação dos octaedros. Logo, o ângulo da ligação (B – O – B) varia linearmente com o fator de tolerância t . Para valores ainda menores de t , ocorre a mudança no grupo espacial para outro, de mais baixa simetria, de Pm3m para Pbnm (ortorrômbica). Para outros valores $t < 0,7$, estruturas diferentes das perovskita são preferenciais. [12]

Como material cerâmico, CaTiO₃ tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrônicos, além de ser um componente-chave do Synroc (tipo de rocha sintética usada para armazenar lixo nuclear).[13] Além disso, este material pode ser utilizado em sistemas de comunicação operados por frequências de micro-ondas . A substituição do Ca²⁺ por íons trivalentes (Sm³⁺ ou Nd³⁺) resulta na formação de vacâncias, o que conseqüentemente afeta as propriedades dielétricas do material; geralmente o material híbrido apresenta uma alta constante dielétrica. [14]

Diferentes métodos têm sido relatados na literatura para a síntese de CaTiO₃. Esta perovskita pode ser preparada por reação em estado sólido convencional entre o TiO₂ e CaCO₃ ou CaO a altas temperaturas. No entanto, os pós obtidos por este método apresentam diversas desvantagens, tais como elevada temperatura de processamento, a falta de homogeneidade, possibilidade de contaminação por impurezas, e distribuição não uniforme de tamanhos de partícula. Para minimizar estes problemas, os métodos químicos úmidos têm sido utilizados para sintetizar pós com estequiometria desejada. São exemplos de métodos químicos úmidos: o método dos precursores poliméricos, o método sol-gel, o método de co-precipitação e o processo hidrotérmico.[15, 16]

O CaTiO₃ apresenta propriedade fotoluminescente (FL) a temperatura ambiente. Esta propriedade ótica depende do nível de organização estrutural, do método de preparação e das condições de tratamento térmico. Sendo assim, é importante compreender a influência dos diferentes métodos de processamento e do grau de organização estrutural. [17]

Recentemente, a propriedade de luminescência relacionada a desordem estrutural no CaTiO_3 tem sido relatada na literatura[18, 19] A literatura refere-se também a substituição de íons Ca^{2+} por Pr^{3+} e/ou Er^{3+} que são capazes de melhorar o desempenho óptico em CaTiO_3 , produzindo emissão de fósforo vermelho, intensa emissão up-conversion, ou emissão azul.[20]

1.3 Ordem e Desordem das estruturas.

Os materiais no estado sólido podem apresentar uma estrutura em que os átomos, íons ou moléculas estejam arranjados no espaço em um padrão repetitivo, ou seja, a ordem persiste mais do que poucas ligações, que caracteriza a ordem estrutural a longo alcance. Ao contrário, materiais que não apresentam organização estrutural, são classificados como materiais desordenados estruturalmente ou amorfos. [21] A figura 1.2 ilustra as estruturas de um sólido amorfo e de um cristalino.

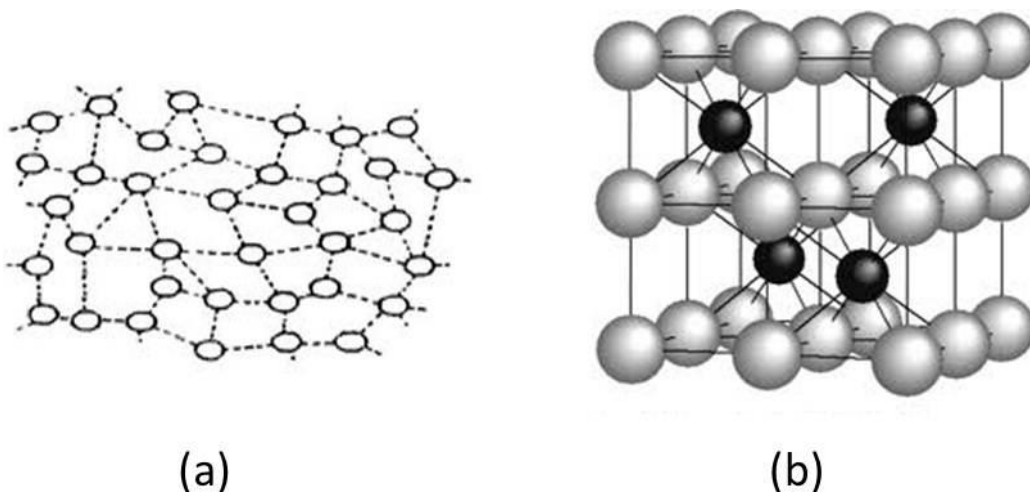


FIGURA 1.2 - (a) Estrutura de um sólido amorfo e (b) Estrutura de um sólido cristalino.

O material amorfo não apresenta organização estrutural a longo alcance, entretanto, a estrutura pode não estar totalmente desordenada, apresentando assim uma ordem estrutural local. Desta forma, em termos de organização estrutural o material pode apresentar diferentes graus de

organização entre o completamente desordenado e o completamente ordenado.

Alguns materiais apresentam organização em maior escala que a associada com a ordem a curta distância, porém não tão amplo para constituir a ordem a longa distância, ou ainda possuir ordem a curta e longa distância sem apresentarem completa ordem a média distância. A ordem à média distância varia de 5 a 20 Å, representando pequenas distorções na estrutura cristalina, que não existem no material totalmente ordenado.

A figura 1.3 ilustra a ordem estrutural para o caso particular dos titanatos, material de interesse neste trabalho, (a) a curta distância, que pode ser entendida como sendo constituída por ligações mais próximas a um determinado átomo em particular; (b) a média distância, que ilustra distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti – O – Ti, essas distorções caracterizam a ordem a médio alcance, sendo que, quando este ângulo é de 180° o material é completamente ordenado estruturalmente, que é ilustrado em (c) a longa distância, para o caso dos titanatos hexacoordenados. [21]

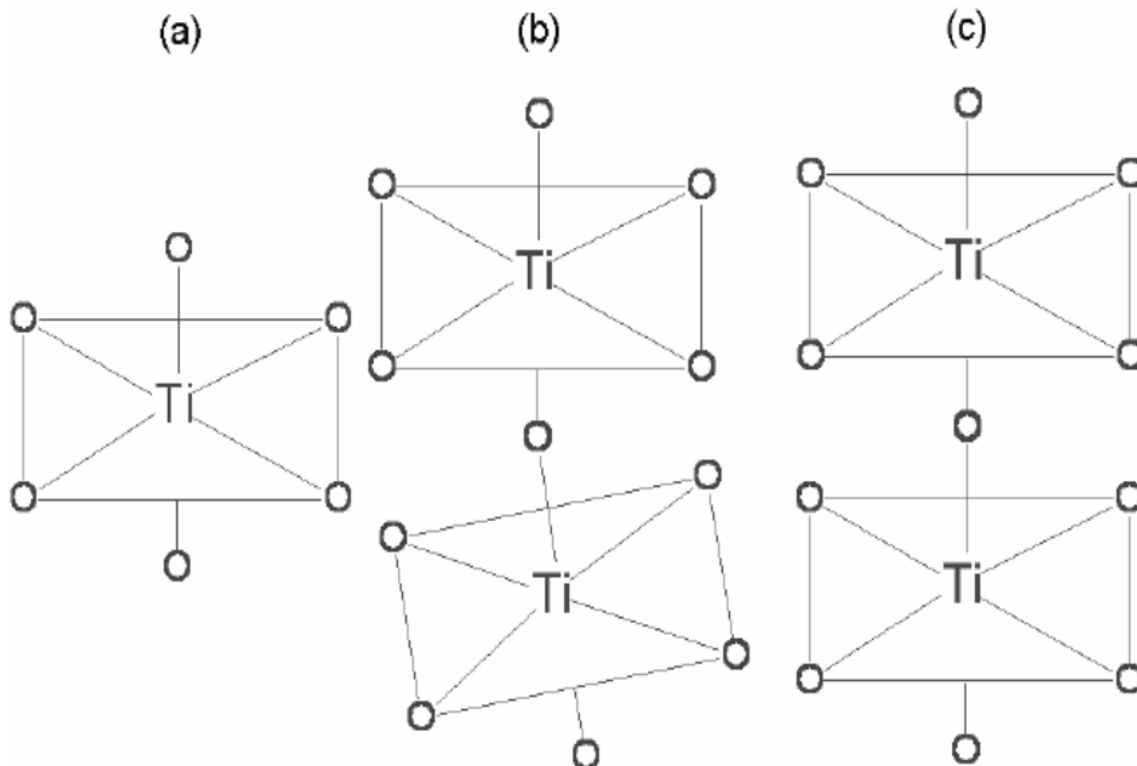


FIGURA 1.3 - Ordem estrutural a (a) a curta distância, (b) a média distância, (c) a longa distância

Os compostos do tipo $ATiO_3$ que pertencem a família das perovskitas possuem o titânio hexacoordenado (TiO_6) em suas estruturas cristalinas, como no caso do $BaTiO_3$, $CaTiO_3$ e outros . No entanto, quando estes materiais apresentam uma estrutura desordenada passa a coexistir o titânio pentacoordenado (TiO_5), o que se atribui as propriedades fotoluminescentes destes materiais. As estruturas do TiO_6 e TiO_5 estão ilustradas na FIGURA 1.4.

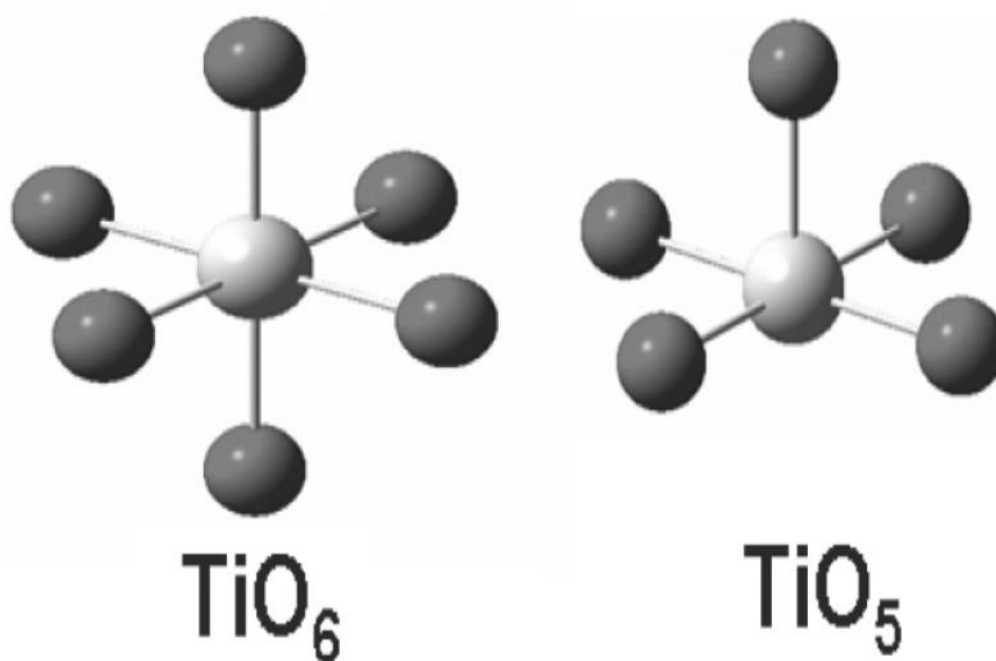


FIGURA 1.4 – Representação da estrutura do TiO_6 e TiO_5

A literatura reporta a utilização de dados experimentais de espectroscopia de absorção de raios X (XANES), para $PbTiO_3$ sintetizados por métodos químicos, que indicaram a presença de dois modos de coordenação diferentes para as amostras desordenadas estruturalmente. Sendo que um destes modos de coordenação é o titânio pentacoordenado, (TiO_5 – pirâmide de base quadrada), e o outro modo presente é o hexacoordenado, (TiO_6 – octaedro) com estrutura octaédrica.[22]

1.4 Luminescência

O estudo da propriedade luminescente em materiais sempre despertou o interesse da comunidade científica especializada, sendo que materiais com essa propriedade encontram diversas aplicações tecnológicas, tais como diodos emissores de luz (LED), lasers de luz visível e componentes de fibras óticas. [23-25]

O diagrama de Jablonski ilustra os processos de absorção e relaxação de um átomo ou molécula quando submetido a radiação eletromagnética. A absorção de radiação no UV ou visível induz uma transição eletrônica do estado fundamental, S_0 , até algum nível vibracional dos estados eletrônicos excitados, S_1 ou S_2 . Este fenômeno ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} s. O diagrama de Jablonski ilustrado abaixo (Figura 1.5) representa os principais tipos de transições eletrônicas. [19]

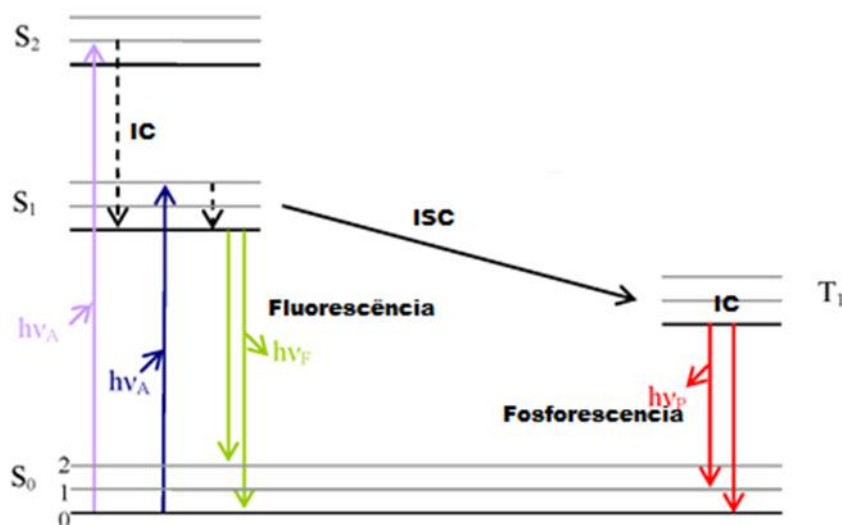
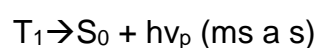
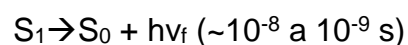


FIGURA 1.5 - Esquema do diagrama de Jablonski

Após a absorção de luz $S_0 + h\nu_A \rightarrow S_n$, ocorrem diversos processos:

Transições radiativas



Relaxações não radiativas

$S_n \rightarrow S_1$ ($\sim 10^{-12}$ s)

$S_1 \rightarrow T_1$

$S_1 \rightarrow S_0$

$T_1 \rightarrow S_0$

Transições radiativas $S_1 \rightarrow S_0$ permitidas pela regra de conservação do spin – esse tipo de decaimento é chamado de fluorescência; decaimentos radioativos $T_1 \rightarrow S_0$ são proibidos pela regra de conservação do spin – este fenômeno é chamado de fosforescência.

Quando um fóton com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível energético superior (S_n) é absorvido ocorre uma transição óptica entre esses estados. Cada um desses níveis eletrônicos possui vários níveis vibracionais para os quais as transições ópticas podem ocorrer. O fóton de menor energia absorvido pelo material tem energia igual à diferença entre S_0 e o primeiro estado excitado (S_1). Fótons mais energéticos podem ser absorvidos resultando em transições ópticas para níveis energéticos superiores a S_1 . Como as transições ocorrem quase que totalmente, a partir do mais baixo nível vibracional S_0 (o qual é mais densamente populado), o espectro de absorção reflete, basicamente, os níveis vibracionais do estado excitado e seu acoplamento com o estado fundamental.

Os estados excitados mais energéticos tem tempo de vida muito curto e os elétrons excitados a esses níveis rapidamente relaxam para o nível vibracional mais baixo do S_1 , que tem tempo de vida mais longo. Esse processo de decaimento não radiativo entre níveis de mesma multiplicidade (S-S, T-T) é conhecido como conversão interna (IC).

Transições ópticas a partir de S_1 podem ocorrer para um dos níveis vibracionais do estado fundamental, via decaimento radiativo, ou seja, com emissão de luz. Esse fenômeno é denominado fluorescência. Analogamente à absorção, a linha do espectro de fluorescência está estritamente relacionada com níveis vibracionais dos estados de menor energia.

Outra possibilidade, após a relaxação de um nível excitado mais energético para o primeiro nível vibracional de S_1 - por conversão interna – é a

ocorrência de cruzamento intersistema (ISC) que dá origem a elétrons excitados no estado triplete. O termo ISC é utilizado para designar transições não-radiativas entre estados de diferentes multiplicidades (S-T). Em geral, o primeiro nível triplete está situado em uma energia mais baixa que o primeiro nível singlete. Isso se deve ao não emparelhamento dos elétrons que formam o estado triplete.

Como a multiplicidade do estado triplete ($2S+1 = 3$) é diferente da do estado fundamental ($2S+1 = 1$), uma transição óptica direta é dita proibida. O decaimento do elétron de um nível triplete a um estado menos energético pode ocorrer de duas maneiras: i) Novo ISC para um nível vibracional do estado fundamental de maior energia e posterior relaxação não radiativa. ii) decaimento radiativo T_1 para S_0 , processo este conhecido como fosforescência. Como a fosforescência envolve uma transição “proibida”, o tempo do elétron no estado excitado triplete é bastante longo, muito superior ao da fluorescência.

Num processo de luminescência, elétrons que ganharam energia de alguma fonte excitadora e, como consequência, passaram de seu estado fundamental para um estado excitado, retornam após certo tempo ao seu estado inicial cedendo uma quantidade de energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvida no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons, pelos fônons da rede ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto os demais são processos de decaimento não radiativo, pois não resultam na emissão de radiação. [26]

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta ou no infravermelho. A luminescência é observada em todos os estados da matéria, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos. [27, 28]

O termo luminescência é uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência, sendo que o que as difere entre si é a energia utilizada para excitação. Como exemplo tem-se: a eletroluminescência, excitada por uma voltagem elétrica, cátodo luminescência, excitada por um feixe de elétrons de alta energia, quimiluminescência, pela energia de uma

reação química; a termoluminescência, a qual se refere a uma emissão luminescente que foi excitada por outro meio, que não o térmico; e a fotoluminescência, sendo esta resultado da absorção de fótons, utilizando-se a radiação eletromagnética.

O fenômeno de luminescência em materiais inorgânicos pode ser explicado através de um centro emissor esquematicamente representado pela FIGURA 1.6.

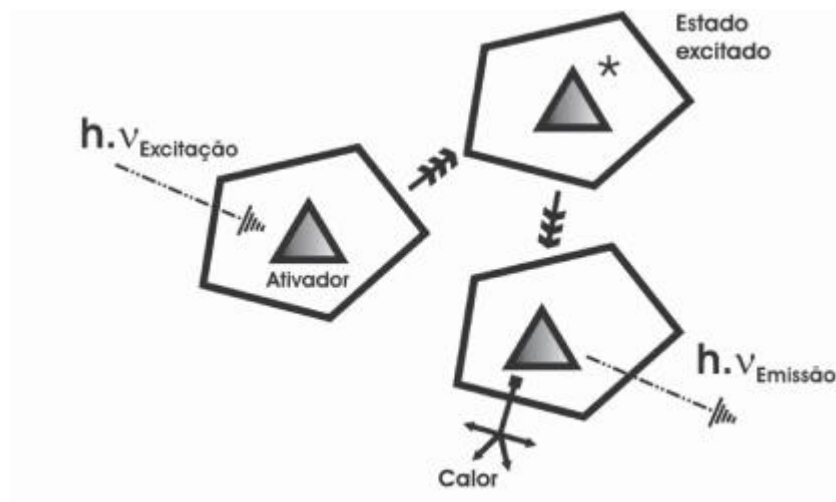


FIGURA 1.6 - Representação esquemática de um centro luminescente.

A fotoluminescência (FL) apresenta alta sensibilidade que resulta no fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons.

1.4.1 Emissão fotoluminescente em titanatos

Materiais com propriedade fotoluminescentes tornaram-se atrativos depois que Canham, em 1990, reportou emissão fotoluminescente na região do visível em silício poroso, em temperatura ambiente. Vários dispositivos que nos cercam fazem uso de materiais luminescentes, como: displays de relógio, calculadora, celulares, componentes de fibra-ótica, painéis

eletrônicos, entre vários outros. A emissão em temperatura ambiente favorece a aplicação destes materiais em tecnologias aplicáveis ao nosso cotidiano.[1]

A fotoluminescência em perovskita do tipo ABO_3 com estrutura desordenada, foi observada por Pizani et al, a temperatura ambiente, para pós altamente amorfos de $BaTiO_3$ (BT), $PbTiO_3$ (PT), e $SrTiO_3$ (ST), preparados pelo método dos precursores poliméricos.[29]

A partir de então vários trabalhos são publicados relatando a emissão FL para materiais como os titanatos, zirconatos-titanatos, tungstatos e molibdatos.[30] Estes trabalhos, assim como outros da literatura, relatam que para os materiais apresentarem FL à temperatura ambiente, devem possuir desordem estrutural, já que sendo totalmente ordenado não apresentam esta propriedade. Além disso, já foi determinado que um material totalmente desordenado também não apresenta emissão FL.[31]

Os espectros de fotoluminescência a temperatura ambiente apresentam uma forma típica, um processo multifóton, ou seja, apresenta vários níveis de decaimento radiativo que resultam na formação da banda larga de energia. Assim, a banda larga de emissão de FL consiste na soma de diferentes emissões. Essas emissões surgem de uma recombinação radiativa do par elétron-buraco nos estados intermediários que estão associados à presença de imperfeições ou defeitos na rede cristalina.[32-40]

Os níveis intermediários são identificados experimentalmente pela formação de uma calda de absorção óptica que cai exponencialmente na região em que normalmente é transparente em sólidos cristalinos. Esta região é denominada banda de Urbach, a qual é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados próximos a energia do “gap”.

Diante do interesse em conhecer melhor o fenômeno da FL, vários trabalhos propuseram modelos e interpretações, para explicar a existência desta propriedade em diversos materiais.

Trabalhos reportados recentemente trazem uma discussão em torno das características intrínsecas ao material, ou seja, considera as características do material desordenado antes do processo de excitação, buscando assim, discutir quais as condições favoráveis para emissão de FL eficiente dos materiais. Informações a respeito da absorção de raios X (XANES) e cálculos mecânico-quântico têm possibilitado que se estabeleçam

alguns parâmetros para que o material desordenado estruturalmente fotoluminesça.

De uma forma geral, fotoluminescência está ligada à presença de níveis energéticos entre a banda de valência e a banda de condução (região do gap). A existência desses níveis energéticos pode ser atribuída à existência de diferentes modos de coordenação. Através de cálculos mecânicos-quânticos, justifica-se então a existência dos dois modos de coordenação em titanatos, que determinam a existência de dois clusters: i) um cluster coordenado $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ e ii) um cluster $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$. A coexistência destes clusters garante a FL nos titanatos, pois é responsável pela transferência de carga no material. [32, 33, 38-41]

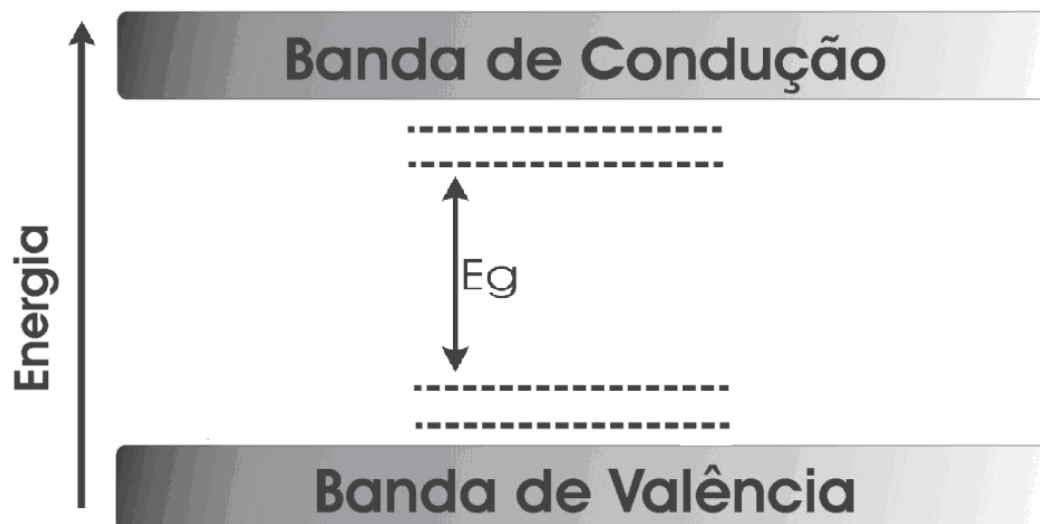


FIGURA 1.7 - Representação de níveis na região do “gap”.

Recentemente foi proposto um novo modelo – “Modelo de Banda Larga”. O modelo apresentado na FIGURA 1.8, leva em consideração a estrutura antes da excitação (a), com a presença dos níveis intermediários de energia, a excitação e formação dos elétrons auto-armadilhados (b) e o decaimento com a recombinação elétron-buraco (c).[33, 37-44]

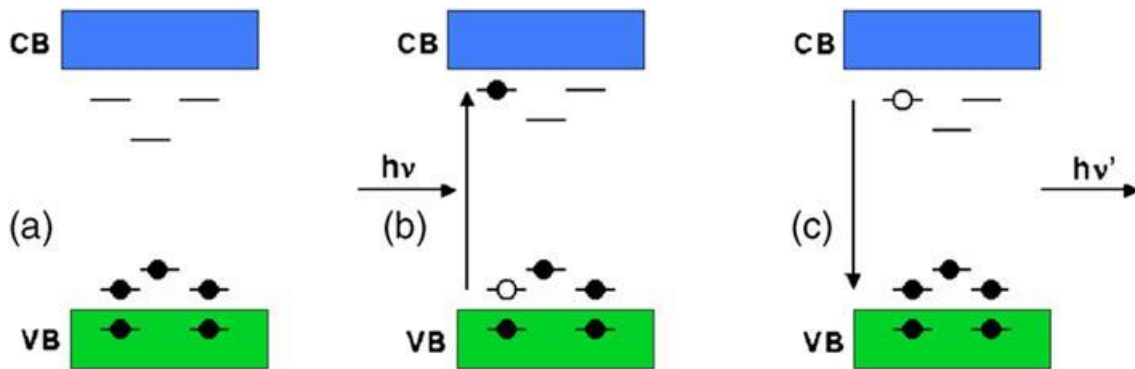


FIGURA 1.8 - Representação do Modelo de Banda Larga: (a) antes da excitação, (b) excitação-formação de STE e (c) após a excitação-recombinação elétron-buraco.

1.5 Método dos Precursores Poliméricos.

O método dos Precursores Poliméricos é derivado do método Pechini, que permite obter grande quantidade de óxidos metálicos, na forma de pó com controle estequiométrico.

Esse método consiste na quelação de cátions metálicos (fornecidos por vários sais inorgânicos), formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácidos fracos (o ácido hidroxicarboxílico, como por exemplo, ácido cítrico) para a formação de quelatos. Na sequência, os quelatos são aquecidos na presença de um álcool polihidroxílico (etilenoglicol) promovendo a reação de poliesterificação, resultando na formação de um poliéster, como é exemplificado na FIGURA 1.9.[21]

De acordo com a literatura (referências), o método dos precursores poliméricos utiliza o ácido cítrico e etilenoglicol por apresentarem algumas características peculiares tais como:

- 1- A maioria dos íons metálicos forma complexo do tipo quelatos estáveis com o ácido cítrico;

2- O complexo metálico formado pode ser estabilizado em etileno glicol que possui dois grupos funcionais hidroxi-alcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;

3- Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos (-COOH) e o etileno glicol dois grupos hidroxilas (-OH), reações subsequentes de esterificação podem ocorrer para a formação de um poliéster.

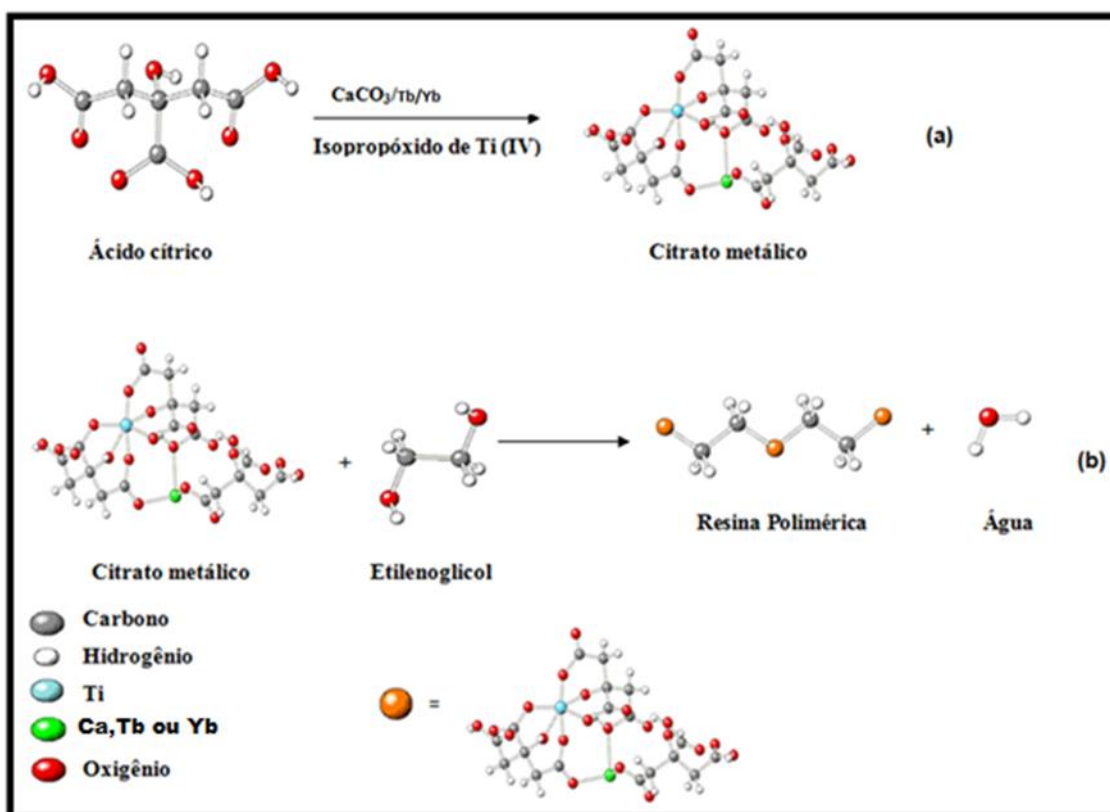


FIGURA 1.9 - Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos Precursores Poliméricos.

O método apresenta algumas vantagens como: a possibilidade de alto controle estequiométrico a nível molecular, alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais manométricos, facilidade para inserção de dopantes, utilização de precursores de custo relativamente baixo e a obtenção de material inicialmente desordenado estruturalmente, o que é imprescindível para os estudos de interesse nesse trabalho.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico no material obtido, resíduos dos precursores com esqueleto carbônico utilizado durante a síntese. Tem-se então, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. Essa desvantagem do método pode ser facilmente contornada, uma vez que para eliminar a matéria orgânica pode-se submeter o pó obtido a um tratamento térmico à baixa temperatura (300°C/20h). Ao contrário do método sol-gel, onde o metal se torna parte integrante da rede de gel, no MPP (método dos precursores poliméricos) a rede é formada pela esterificação do agente quelante e um álcool. Os íons metálicos são aprisionados na matriz orgânica, na qual possuem ligações fracas. Outro ponto importante é que este método tem uma larga quantidade de perda de massa ou formação de fortes aglomerados durante a calcinação, pois a decomposição do material orgânico durante a calcinação pode produzir um aquecimento adicional, devido à combustão levando a formação de aglomerados parcialmente sinterizados. [11]

CAPITULO 2:

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar materiais nanoestruturados baseados na matriz CaTiO_3 .

Dopar o material CaTiO_3 com íons terras-raras, em particular térbio e itérbio.

Estudar o comportamento da propriedade de fotoluminescência nos sistemas

$\text{Ca}_{0,99}\text{Tb}_{0,01}\text{TiO}_3$, $\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ e $\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Tb}_{0,01}\text{TiO}_3$.

CAPÍTULO 3:

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação das Resinas Poliméricas de $\text{Ca}_{0,99}\text{Tb}_{0,01}\text{TiO}_3$, $\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ e $\text{Ca}_{0,98}\text{Tb}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$.

Os materiais de interesse são formados a partir do CaTiO_3 (CT) dopado com íons terras raras. Para obtenção desses materiais foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos. A tabela 3.1 apresenta os reagentes utilizados nas sínteses.

TABELA 3.1 - Reagentes Utilizados e Procedência.

Reagentes	Fórmula Química	Procedencia (Pureza %)
Isopropóxido de titânio (IV)	$[\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4]$	Aldrich (97%)
ácido cítrico	$(\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$	Synth (99.5%)
Etilenoglicol	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})$	Synth
carbonato de cálcio	(CaCO_3)	NOAH (99%)
nitrato de itérbio pentahidratafo	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Aldrich (99.9%)
acetato de térbio hidratado	$\text{Tb}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Aldrich (99.9%)

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa precursora utilizando isopropóxido de titânio (IV) e ácido cítrico (AC), numa proporção molar de 3:1 de (AC):(Ti). Esta solução, chamada de citrato de titânio, foi homogeneizada numa temperatura de aproximadamente 80°C. A FIGURA 3.1 ilustra um fluxograma da síntese do citrato de titânio. A solução de citrato de titânio foi filtrada e submetida a uma análise gravimétrica para se determinar a quantidade de Ti^{4+} por relação estequiométrica direta com o TiO_2 produzido nessa análise (g/mol). Para esta análise foram utilizados cadinhos de porcelana, nos quais foram controlados os volumes e pesos da solução de citrato de titânio. Os cadinhos foram submetidos a uma temperatura de 900°C por duas horas em forno tipo mufla.

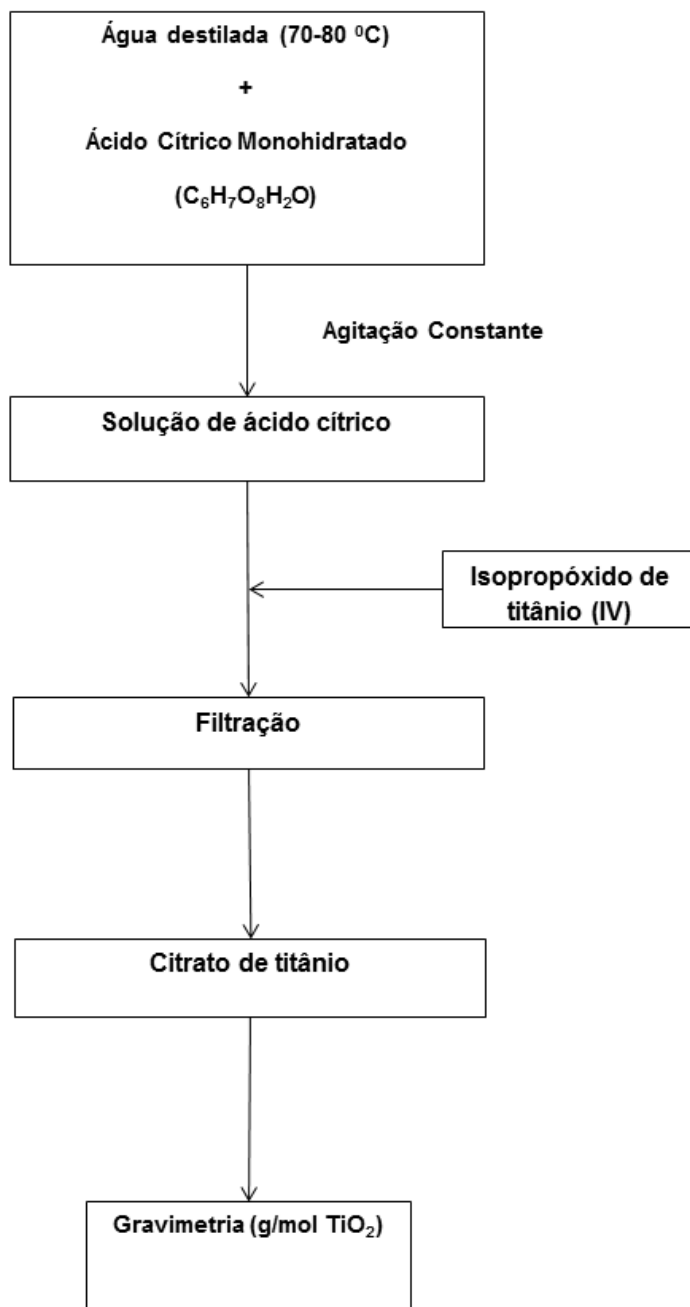


FIGURA 3.1– Fluxograma da síntese da solução precursora de citrato de titânio.

Para a síntese dos materiais de interesse (FIGURA 3.2) a solução de citrato de titânio é mantida numa temperatura de aproximadamente 80°C e é adicionado o precursor de Ca^{2+} . Após completa solubilização do carbonato de cálcio, é(são) acrescentado(s) o(s) íon(s) terra(s) rara(s) de interesse. O etilenoglicol é adicionado na proporção ácido cítrico/etilenoglicol (AC/EG) 60/40 em massa. A solução é mantida a uma temperatura de aproximadamente 70 °C e sob agitação constante para promover a reação de poliesterificação, dando origem a uma resina polimérica. O fluxograma abaixo ilustra o processo descrito:

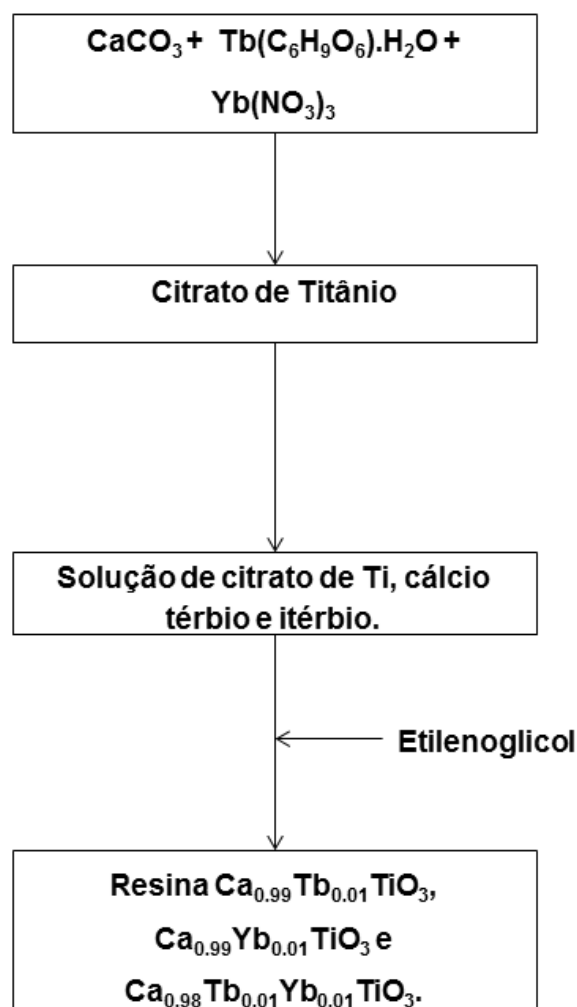


FIGURA 3.2– Fluxograma da síntese das resinas de CT

3.2 Preparação dos pós-cerâmicos de $\text{Ca}_{0,99}\text{Tb}_{0,01}\text{TiO}_3$, $\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$ e $\text{Ca}_{0,98}\text{Tb}_{0,01}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$.

Para obtenção dos pós cerâmicos de CT com os diferentes dopantes, as resinas poliméricas foram submetidas a tratamento térmico a 80°C por 2 horas para eliminação de água, e 300°C por 3 horas com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ para promover a pirolise dos compostos orgânicos. Após este tratamento obteve-se um polímero pirolisado, que é um material rico em matéria orgânica, denominado “puff”. Este material foi então desaglomerado com grau e pistilo de Ágata.

O “puff” foi calcinado numa faixa de temperatura de 400 a 600°C por duas horas, utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, para obtenção dos materiais de interesse.

3.3 Caracterização dos pós de CT.

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raio X consiste na incidência de um feixe de raio X sobre a amostra segundo um ângulo Θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , devem satisfazer a Lei de Bragg.

$$N\lambda = 2 d_{hkl}\text{sen}\Theta \quad \text{EQUAÇÃO 3.1}$$

Onde N é um inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} é a distância interplanar e Θ é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos da rede cristalina do material que causa difração. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Como efeito, a difração de raios X do pó fornece uma impressão digital da amostra. [45] Esta

técnica também pode ser utilizada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração.

As análises de difratometria de raios X foram realizadas em um aparelho Shimadzu, modelo XRD 6100, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com 2θ variando de 10 a 80° . As medidas foram realizadas no Departamento de Química da UFG campus Catalão. Esta técnica de caracterização foi utilizada com o objetivo de analisar os tipos de fases cristalográficas presentes na amostra para que se possa avaliar se o material apresenta apenas a estrutura desejada ou fases deletérias.

3.3.1.1 Cálculo da Largura à meia altura (FWHM) e Tamanho Médio do Cristalito (TC).

A técnica de difração de raios x, além de permitir avaliar os parâmetros da rede cristalina, também pode ser utilizada para calcular tamanho médio dos cristalitos, através da equação de Scherrer:

$$t = 0,9\lambda / B \cos \Theta \quad \text{EQUAÇÃO 3.2}$$

com: $B^2 = (B_{\text{obs}})^2 - (B_p)^2$

Onde λ é o comprimento de onda utilizado, θ o ângulo de difração e B a largura a meia altura do pico de difração. B_{obs} é a largura a meia altura do resultado experimental e B_p é o resultado de um padrão monocristalino externo analisado nas mesmas condições das amostras.[46]

O cálculo da Largura à meia altura do feito, a partir de uma função Gaussiana, considerando o plano 1 2 1 da perovskita. Os tamanhos médios dos cristalitos foram calculados a partir da equação de Scherrer.

3.3.1.2 Cálculo dos Parâmetros de Rede

Os parâmetros de rede da célula unitária do tipo ortorrômbica da estrutura perovskita do $\text{CaTiO}_3\text{:X}$ ($X = \text{Yb, Tb}$) foram determinados a partir da

reflexão dos planos (1 0 1), (1 1 1), (1 2 1), (1 2 0), (0 3 1), (2 2 0), (1 3 1), (2 2 1), (2 0 2), (0 4 0), (3 0 1), (3 1 1) e (1 2 3). As posições 2θ e os índices (h k l) foram dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na UNESP Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados. Este método fornece uma visão do comportamento da célula unitária na presença de dopantes na rede cristalina.

3.3.2 “X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)”

A técnica XANES é bastante utilizada na caracterização de materiais, pois fornece informações sobre a ordem local ao redor dos cátions em óxidos. Resultados experimentais da Ti K-edge em titanatos fotoluminescentes revelaram a coexistência de dois tipos de ambientes para os átomos de Ti, pentacoordenado TiO_5 (pirâmide de base quadrada) e TiO_6 (octaedro) em materiais desordenados.[16]

Os espectros de absorção na borda K do Titânio (Ti-XANES) foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando a linha D04B-XAS1. O anel do LNLS foi operado a 1,36 GeV a 100 – 160 mA. Os materiais analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de 0,2 μm . Os espectros de XANES das amostras foram coletados para a borda da camada K do titânio, no modo de transmissão, utilizando um monocromador tipo “*channel-cut*” Si. Os espectros das amostras foram coletados entre 4910 e 5100 eV, usando um passo de energia de 0,5 eV. A calibração foi realizada entre cada espectro utilizando-se uma folha de titânio metálico. O TiO_2 (rutilo) foi utilizado como referência de titânio hexacoordenado (TiO_6). Para comparação entre amostras diferentes todos os espectros tiveram o “background” removido e foram normalizados. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3.3 Luminescência

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e de formação de novos estados de formação do “gap”. [47]

O comprimento de onda de excitação de 350,7 nm foi obtido de um laser com íons de kriptônio (CoherentInnova), com uma potência de saída do laser de 500 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4:

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da fase dos pós cerâmicos de $\text{CaTiO}_3:\text{Yb,Tb}$.

A figura 4.1 ilustra o difratograma das amostras dos pós calcinados a 600 °C, que revela a presença de uma única fase. Observam-se picos característicos que comprovam a formação da fase perovskita tipo ortorrômbico com grupo espacial Pbnm. Os picos foram indexados em acordo com o cartão padrão ICDD nº 42-423.

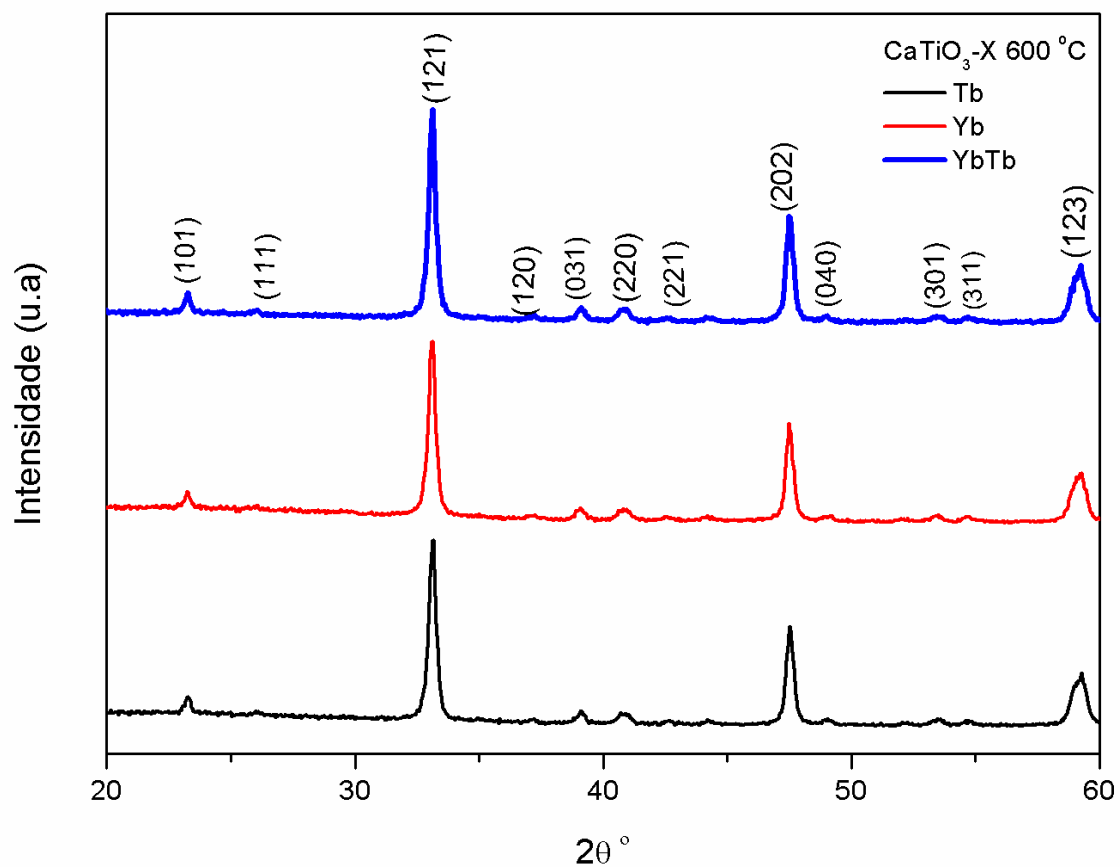


FIGURA 4.1 Difratogramas de raios X do CT:X tratado termicamente a 600 °C.

TABELA 4.1. Planos Cristalográficos.

2θ (°)	Plano Cristalográfico
23	(101)
26	(111)
33	(121)
37	(120)
39	(031)
41	(220)
43	(131)
44,5	(221)
48	(202)
49	(040)
54	(301)
54,5	(311)
59,5	(123)

Todos os picos dos padrões de DRX indicam claramente que as amostras dos $\text{CaTiO}_3\text{:X}$ ($\text{X}=\text{Tb}, \text{Yb}$) possuem estrutura cristalina ortorrômbica, sem a presença de outros picos adicionais de fases deletérias.

4.2 Avaliação da ordem estrutural por difração de raios X (DRX)

As amostras dos pós de CT:Tb, CT:Yb, CT:YbTb sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos foram calcinadas em diferentes temperaturas por 2 horas. As FIGURAS de 4.2 a 4.4 apresentam a evolução térmica do material.

As amostras calcinadas a uma temperatura baixa mostraram um padrão de material desordenado estruturalmente, confirmando que estas amostras não possuem ordem a longa distância, enquanto que as amostras calcinadas acima de 550 °C apresentam o padrão de um material cristalino,

evidenciando que estas amostras são estruturalmente ordenadas a longa distancia. Nas amostras amorfas obtidas por meio de um processo que mantém uma memória química, tal como o método do precursor polimérico, uma transformação de estrutura desordenada para uma estrutura ordenada ocorre a medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico ao qual a amostra é submetida.[34] Essa é uma das muitas vantagens do método de síntese: proporcionar uma boa homogeneidade química dos multi componentes em escala molecular possibilitando o controle direto e preciso da estequiometria em sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas.

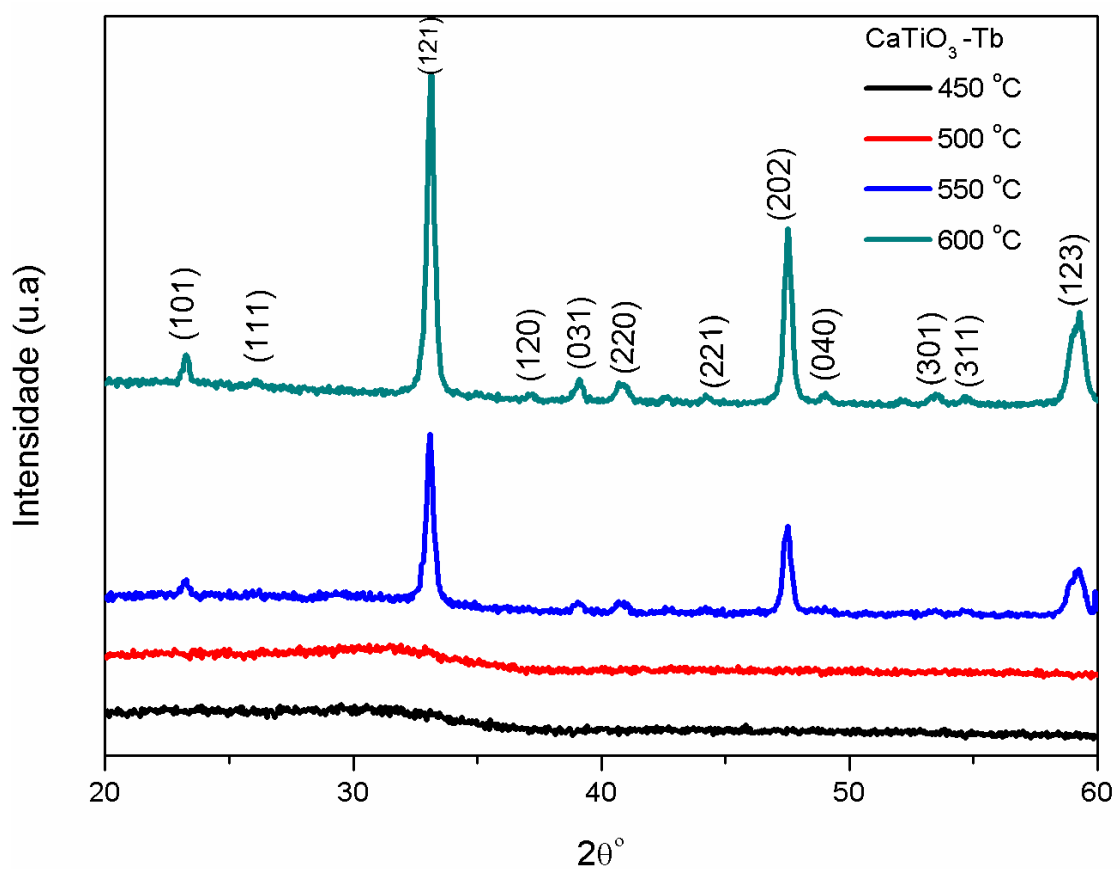


FIGURA 4.2– Difratomogramas de raios X para o CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

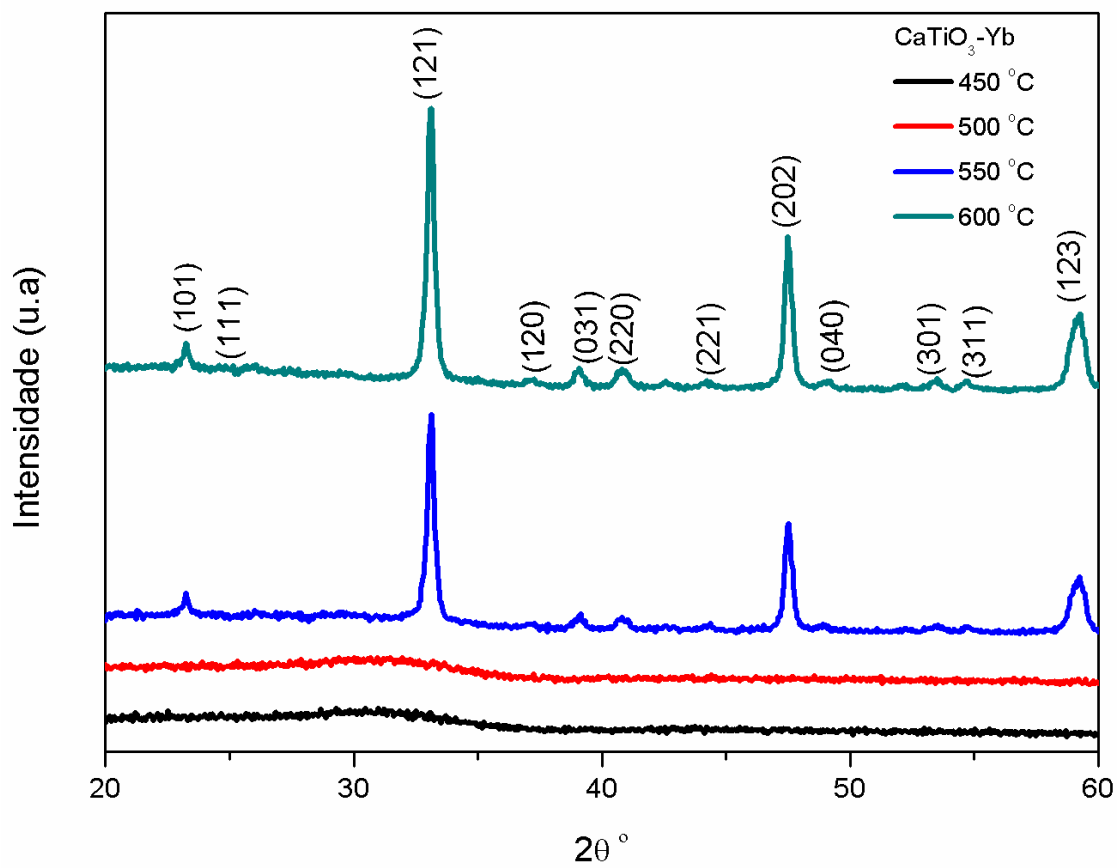


FIGURA 4.3 - Difratoogramas de raios X para o CT:Yb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

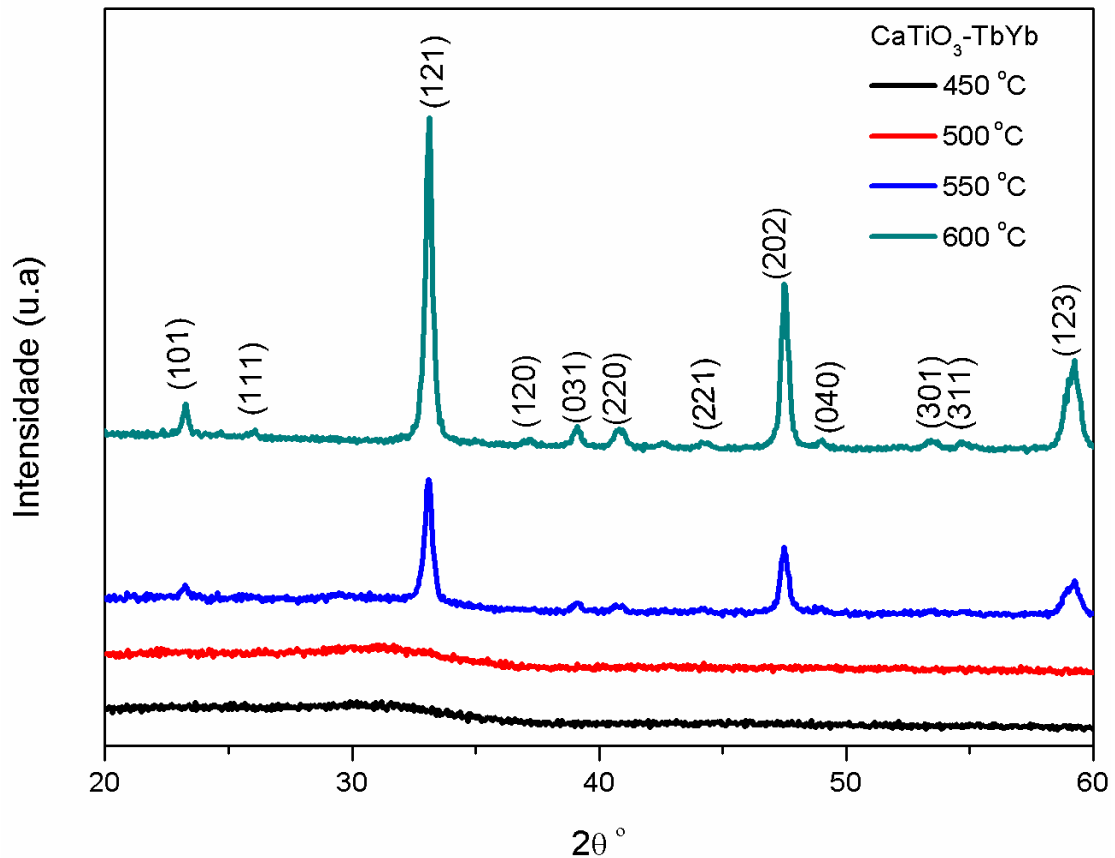


FIGURA 4.4 - Difratogramas de raios X para o CT:YbTb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

4.2.1 Cálculo da Largura à meia altura (FWHM), Tamanho do Cristalito (TC) e Cálculo dos Parâmetros de Rede.

A Lei de Bragg considera que os feixes incidentes estão em fase e colimados. Na prática existe um intervalo em torno do ângulo de Bragg em que o feixe incide no cristal. Então, existe também um intervalo onde a intensidade possui uma magnitude apreciável. Essa intensidade é máxima na posição central do pico de difração e cai pela metade no ponto chamado de *full width at half maximum* (FWHM), ou seja, a FWHM é considerada a medida da largura de um pico de difração no ponto onde a intensidade cai para a metade. Este alargamento pode ser utilizado para medir o tamanho médio dos cristalitos. A partir da equação para a intensidade de um feixe difratado pode-se obter uma relação entre a largura a meia altura do pico de difração e o

tamanho da partícula. A equação de Scherrer é a equação que relaciona essas grandezas. [48]

TABELA 4.2 - Dados obtidos para o cálculo dos parâmetros de rede das amostras calcinadas a 600°C .

Amostra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	TMC (nm)
Padrão	5,3796	5,4423	7,6401	27,789
CT:Yb	5,4256	5,4297	7,4126	29,661
CT:Tb	5,4203	5,4493	7,4226	29,181
CT:YbTb	5,4207	5,4323	7,4187	29,702

Como já mencionado, na estrutura os Ca^{2+} ocupam os lugares vazios entre os octaedros de oxigênio, e seu raio iônico é 106 pm. Os íons dopantes térbio (Tb^{3+}) e itérbio (Yb^{3+}) com raios iônicos iguais a 97 pm e 86pm, respectivamente, ao substituir o Ca^{2+} poderão causar uma distorção na rede do CaTiO_3 . Observando os dados da TABELA 4.2 percebe-se um aumento do parâmetro de rede a e uma diminuição do parâmetro de rede b. O tamanho médio do cristalito varia em relação ao padrão com um relativo aumento para as três amostras, no entanto quando o dopante é o íon itérbio o aumento é maior do que comparado com o íon térbio, e ainda maior na amostra dopada com os dois íons.

4.3 Espectro XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure).

Experimentos de XANES podem ser utilizados para obter informações diretas qualitativas a respeito da estrutura local em sólidos cristalinos e não cristalinos.

Espectros de XANES foram coletados na borda k do Ti para as amostras do CT: X (X=Tb e Yb), calcinados nas temperaturas de 450 a 600°C. As Figuras 4.9 a 4.11 ilustram os espectros das amostras. A região da pré-borda do espectro de XANES é caracterizada por se localizar antes da borda de absorção.

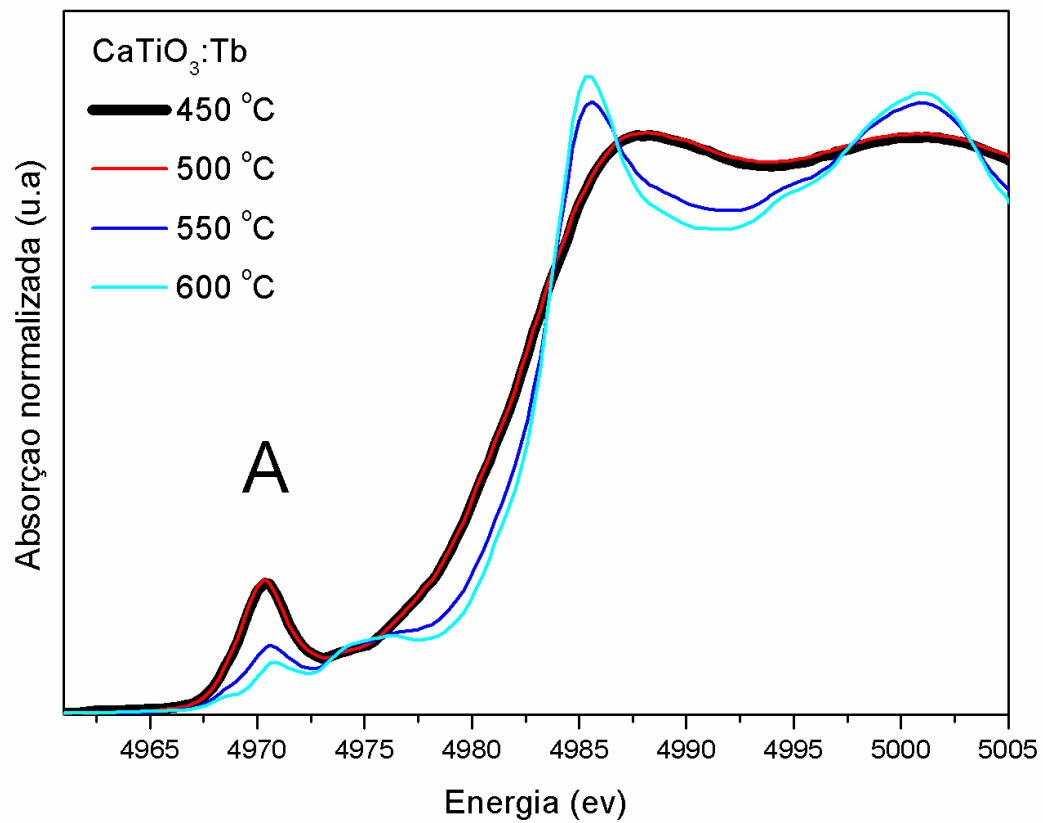


FIGURA 4.5 - Espectros de XANES para CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

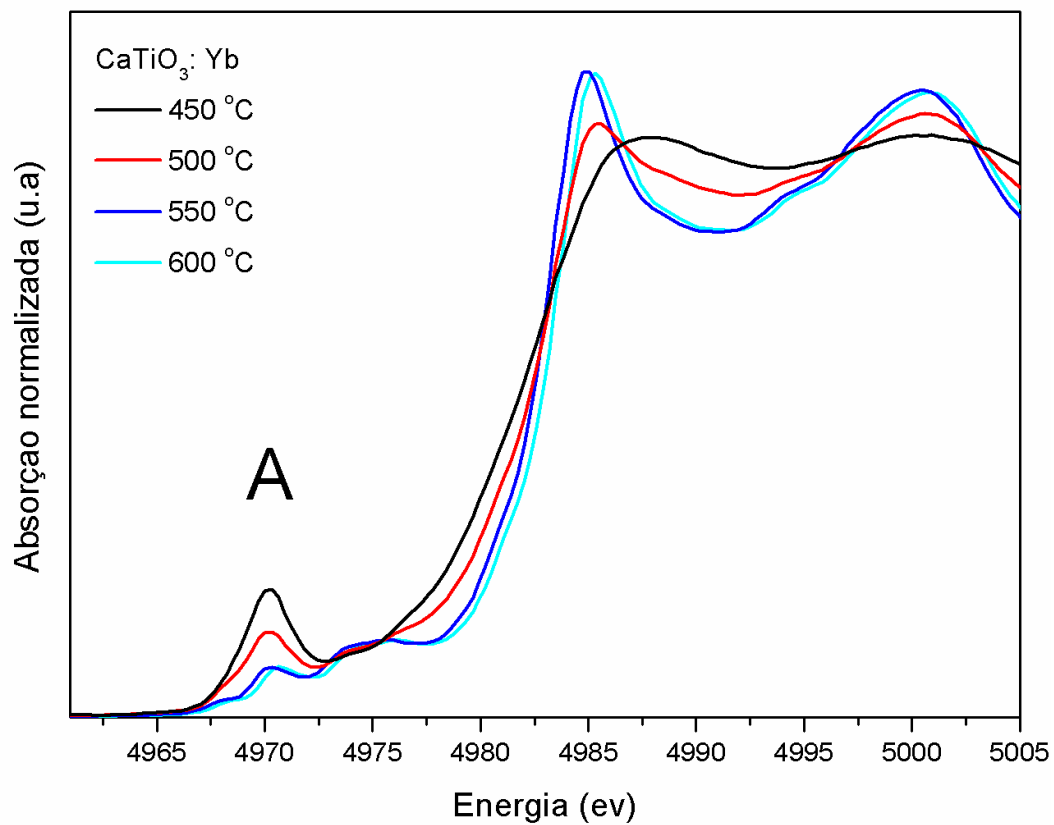


FIGURA 4.6 - Espectros de XANES para CT:Yb em tratado termicamente em diferentes temperaturas.

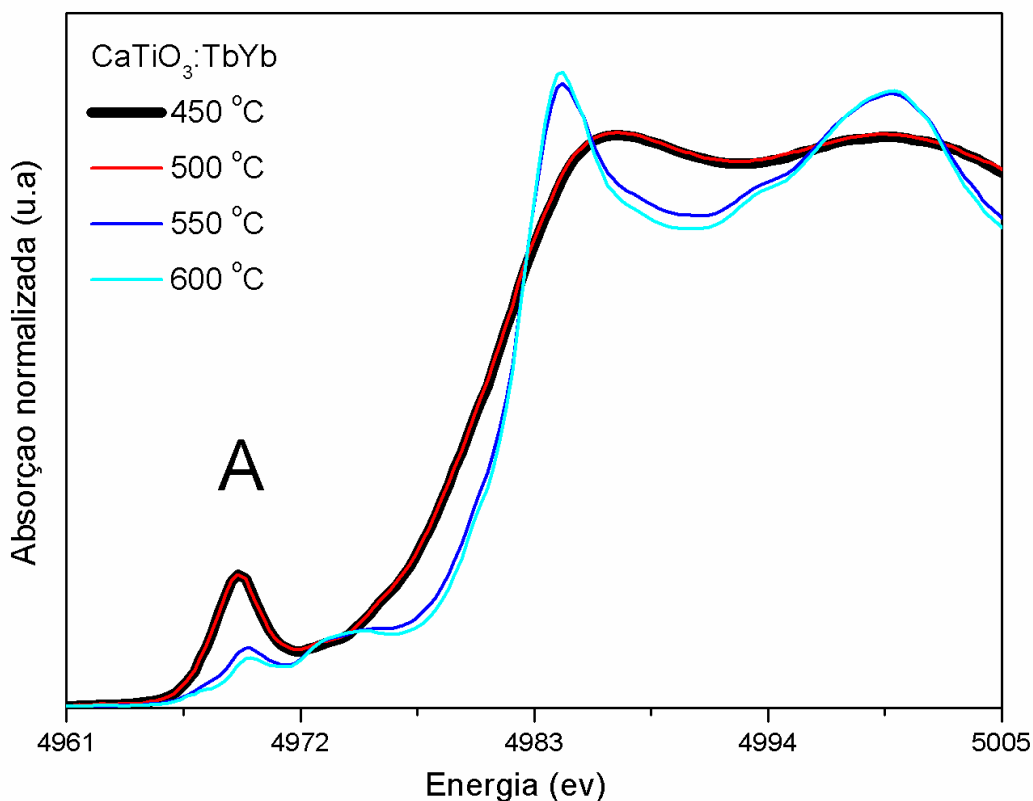


FIGURA 4.7 - Espectros de XANES para CT:YbTb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

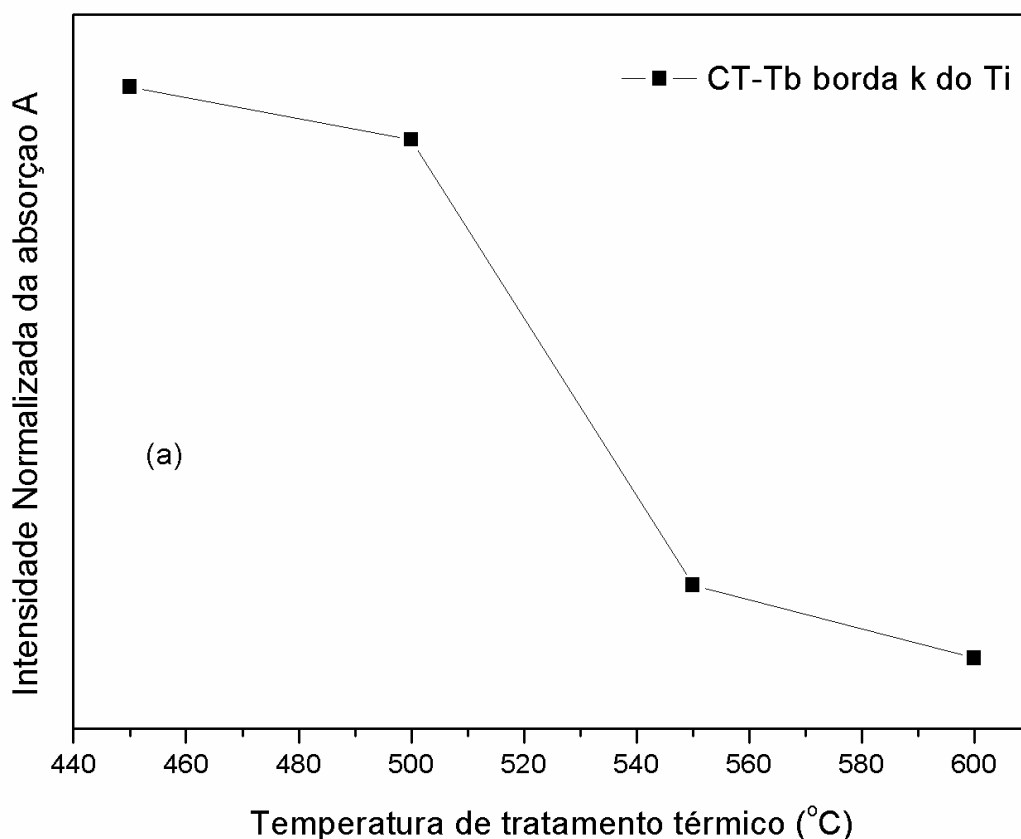
De acordo com a literatura, a transição A é causada pela transição eletrônica do elétron 1s do Ti para os estado e_g do átomo ionizado de titânio. Esta transição eletrônica não ocorre no meio centrossimétrico (TiO_6) e estão assim, relacionadas com a distorção do octaedro TiO_6 . As diminuições dos picos da pré-borda estão relacionadas com a diminuição desta distorção.[1, 32, 35, 49-52]

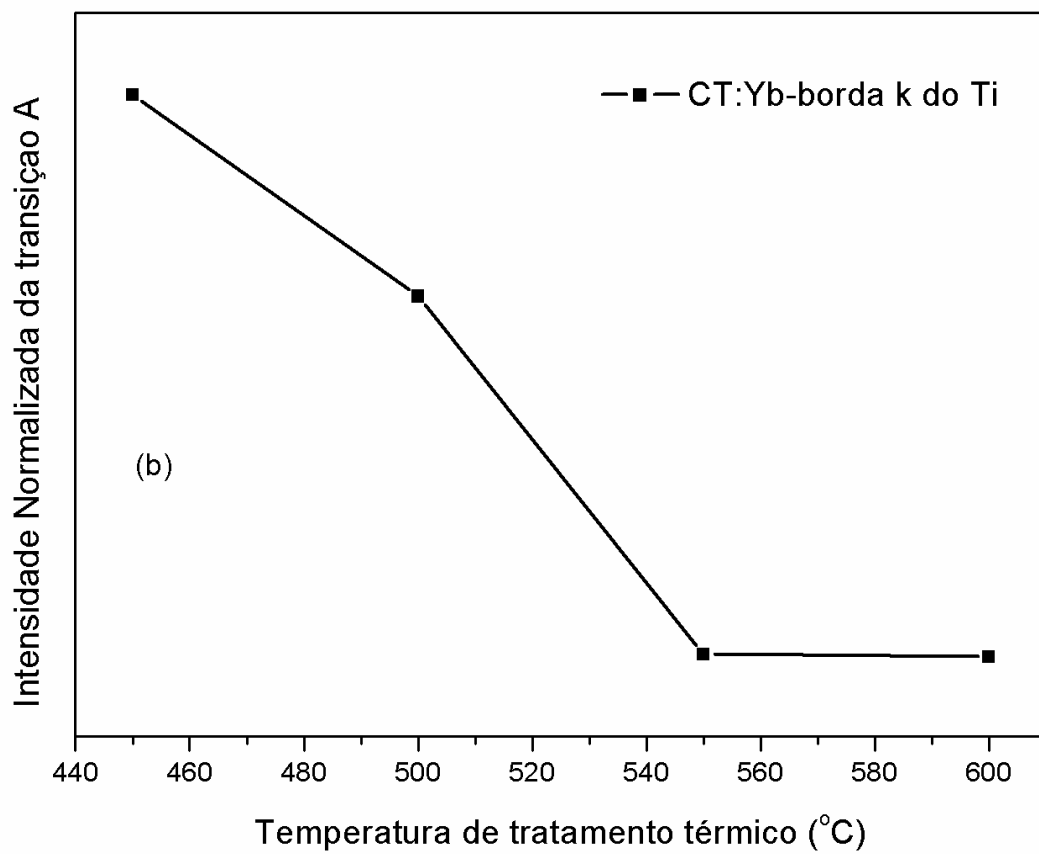
O espectro de XANES para os pós tratados termicamente a 600 °C revela que a estrutura local ao redor dos átomos de titânio é característico de titânios hexacoordenados TiO_6 , com estrutura octaédrica. Isso significa que o material apresenta-se com alto grau de organização. Este resultado confirma os resultados de DRX, em que também foi verificada uma ordem completa na estrutura, ou seja, a curta e a longa distância.

Os pós tratados termicamente a 450, 500 e 550°C apresentam espectros de Ti-XANES que confirmam a presença de átomos de titânios

coordenados a cinco oxigênios, formando uma estrutura pentacoordenada correspondendo a uma geometria piramidal de base quadrada, com quatro átomos de oxigênios no plano e um no ápice.

Vários autores reportaram que a pré-borda no espectro de XANES obtido para a borda K do titânio é um excelente método para estudar o modo de coordenação do titânio na amostra. Esses autores utilizaram a altura da pré-borda para identificar e quantificar titânio em modos de coordenação 4, 5 e 6.[32, 53-56] Uma vez que os espectros de XANES revelam nitidamente a presença de mais de um modo de coordenação para o titânio nos espectros obtidos para os materiais obtidos nesse trabalho, a altura da pré-borda no espectro foi obtida e correlacionada com a temperatura do tratamento térmico ao qual o material foi submetido. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.12 a 4.14. Uma função Gaussiana foi utilizada para determinar a altura da pré-borda (A), e relacioná-la essa com a concentração de TiO_5 presente na amostra.





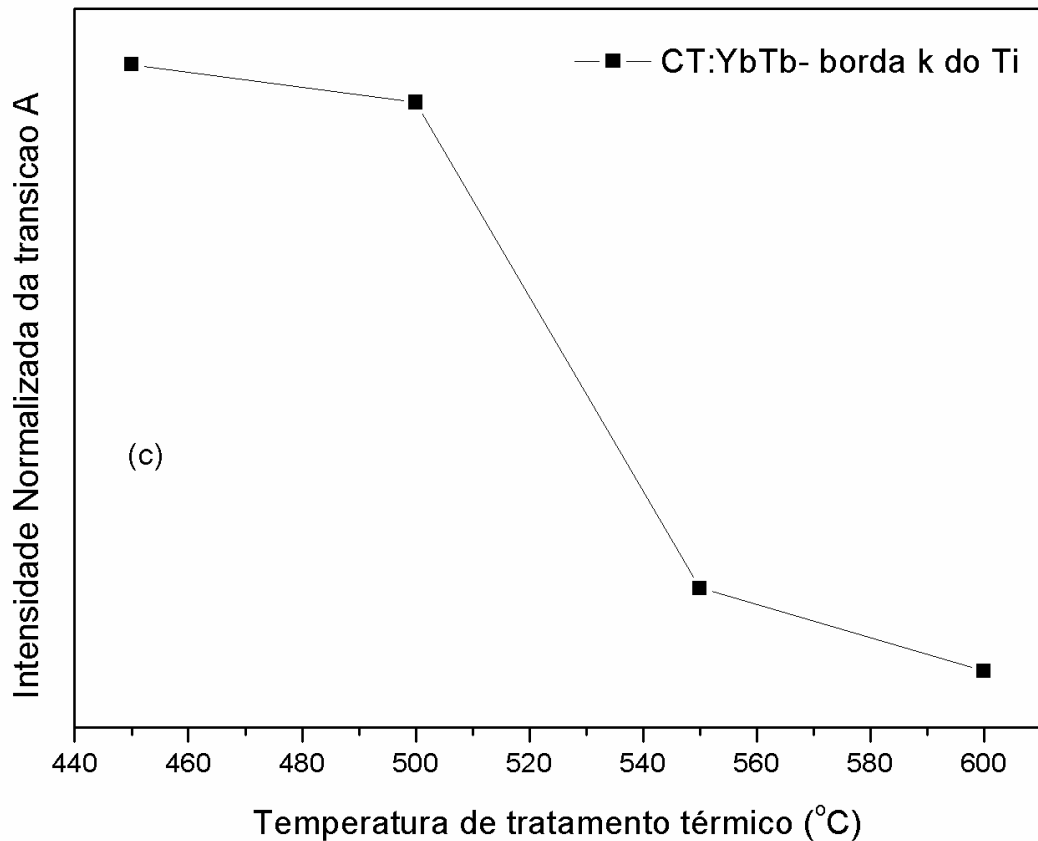


FIGURA 4.8– Evolução da pré borda do Ti (A) em função do tratamento térmico em diferentes temperatura (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.

Resultados de Ti-XANES para SrTiO_3 , PbTiO_3 e CaTiO_3 desordenados estruturalmente indicaram a coexistência dos dois tipos de coordenação para o titânio (TiO_5 e TiO_6).[57] Com o aumento da temperatura diminui a concentração de TiO_5 na amostra, ou seja, uma maior ordem estrutural está presente no sistema. Estes resultados podem ser somados aos resultados de DRX para apontar que quando o CT:X é tratado termicamente a 450 e 500 °C o material encontra-se altamente desordenado estruturalmente. Quando o material é tratado termicamente a 550 °C ele apresenta baixa quantidade de TiO_5 e também pouca desordem estrutural. Por outro lado, quando o material é tratado termicamente a 600 °C ele apresenta completa ordem estrutural, e a quantidade de TiO_5 é nula.

4.4 Luminescência

Na literatura já é reportado que a presença de defeitos é um indicativo de desordem estrutural. Esses defeitos podem favorecer a formação de estados intermediários entre a banda de valência e a banda de condução, criando assim condições para haver fotoluminescência a temperatura ambiente, diferentemente do material cristalino ou com maior grau de orientação. [58-61]

O estudo da propriedade luminescente foi realizado nos materiais titanato de cálcio dopado com térbio e Itérbio, tratados termicamente em diferentes temperaturas como ilustrado nas FIGURAS 4.9 a 4.11

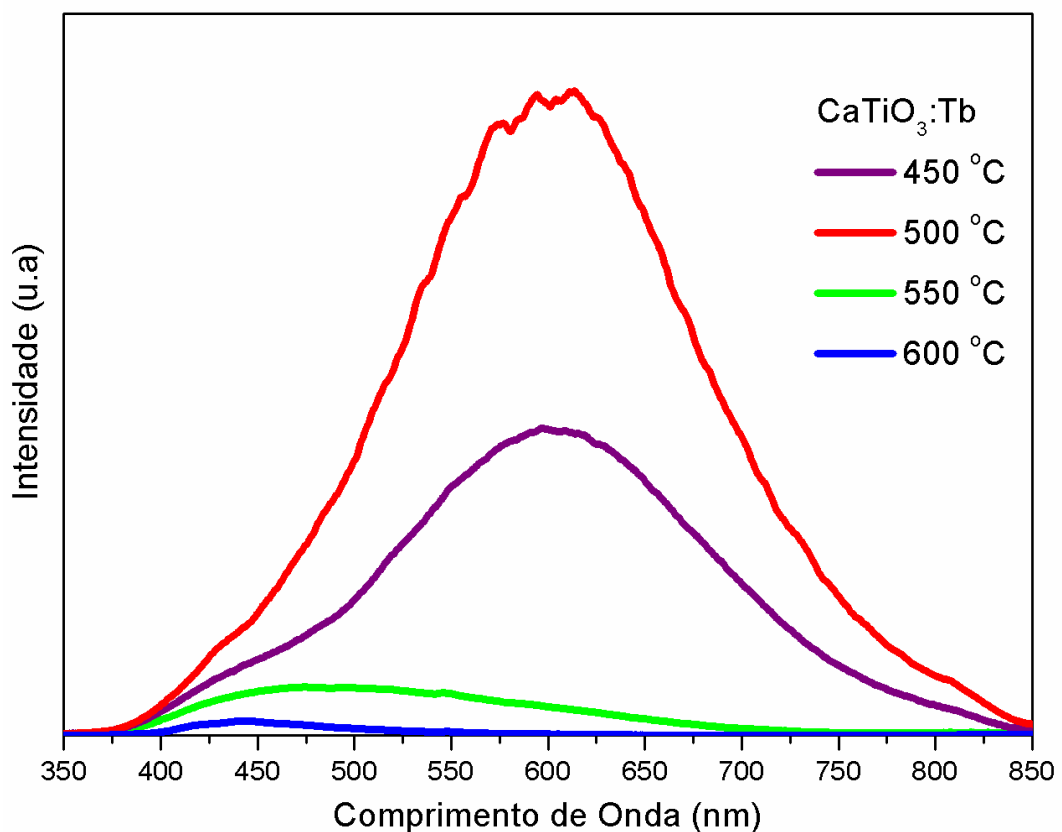


FIGURA 4.9 – Espectros de luminescência para CT:Tb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

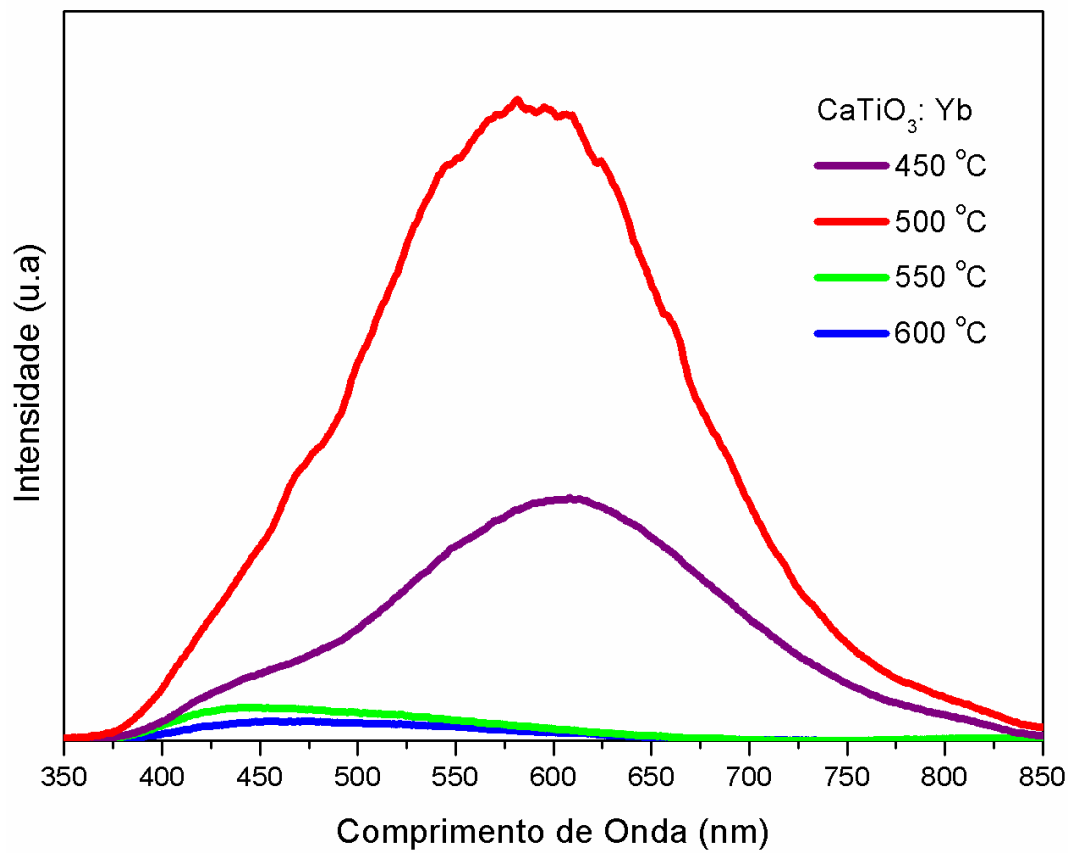


FIGURA 4.10 – Espectros de luminescência para CT:Yb tratado termicamente em diferentes temperaturas.

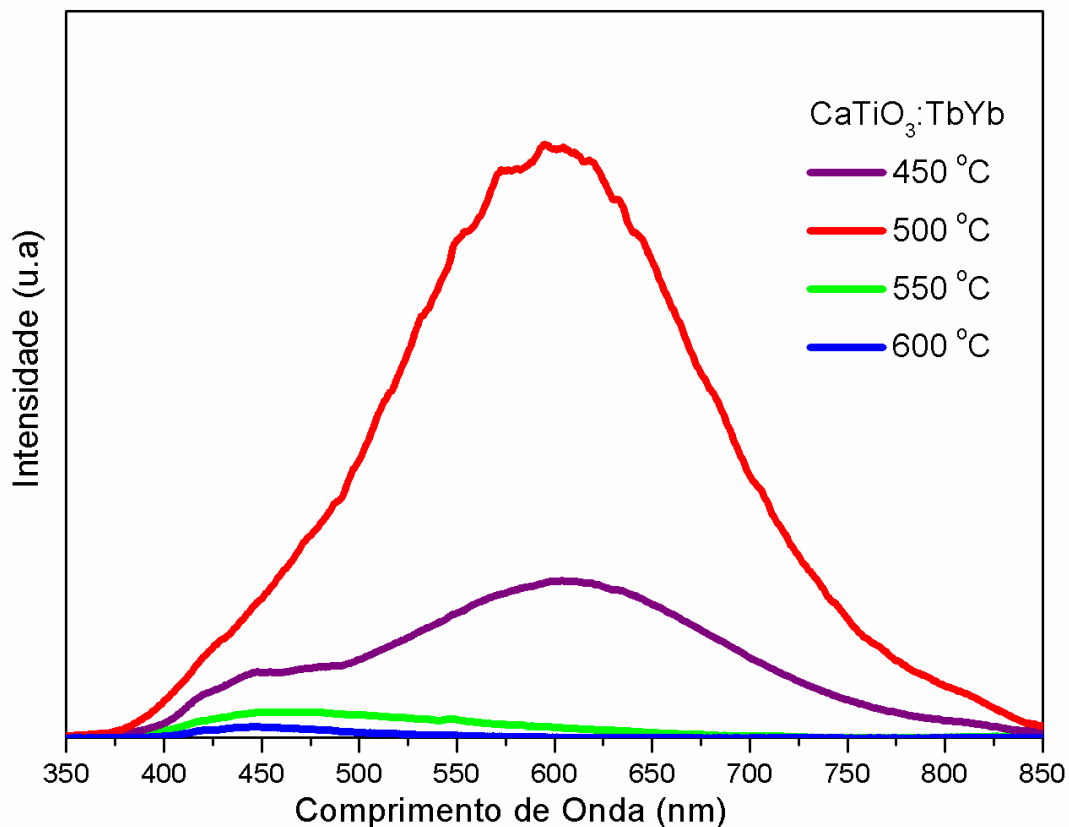


FIGURA 4.11 – Espectros de luminescência para CT:YbTb calcinado em diferentes temperaturas.

O comportamento da FL observado para amostras de titanatos a temperatura ambiente, apresenta uma banda larga na região do visível. A banda larga é atribuída a presença de inúmeros modos de recombinação elétron-buraco possibilitando emissões de fótons com distintos comprimentos de onda abrangendo toda região entre 350 e 850 nm. Para o CaTiO₃ desordenado estruturalmente a literatura reporta um comprimento de onda máximo de emissão em 590 nm. Para as amostras do CT:Yb, CT:Tb e CT:YbTb calcinadas a 500 °C os comprimentos de onda máximo de emissão foram: 587 nm, 599 nm, e 600 nm, respectivamente.

A força da interação elétron-fônon pode ser relatada pela diferença entre a excitação e o máximo de emissão (deslocamento de Stokes). O deslocamento de Stokes é afetado pelo modificador de rede indicando uma dependência da interação elétron-fônon no comprimento de onda da excitação, que é afetado pelo grau de desordem estrutural da rede.

A posição da banda de FL é principalmente determinada pela energia de separação entre os estados intermediários e o band gap.

Sabe-se que o material amorfo não apresenta organização estrutural a longo alcance, entretanto, a estrutura pode não estar totalmente desordenada apresentando assim uma ordem estrutural local.

Nas figuras 4.9 a 4.11 pode-se averiguar que o CT:X tratado termicamente a 450°C apresenta emissão FL. Esta emissão é observada porque embora o DRX desses materiais indique uma alta desordem estrutural (FIGURAS 4.2 a 4.4) o XANES (FIGURAS 4.5 a 4.7) confirma a presença de uma ordem local através da identificação de unidades de TiO₅.

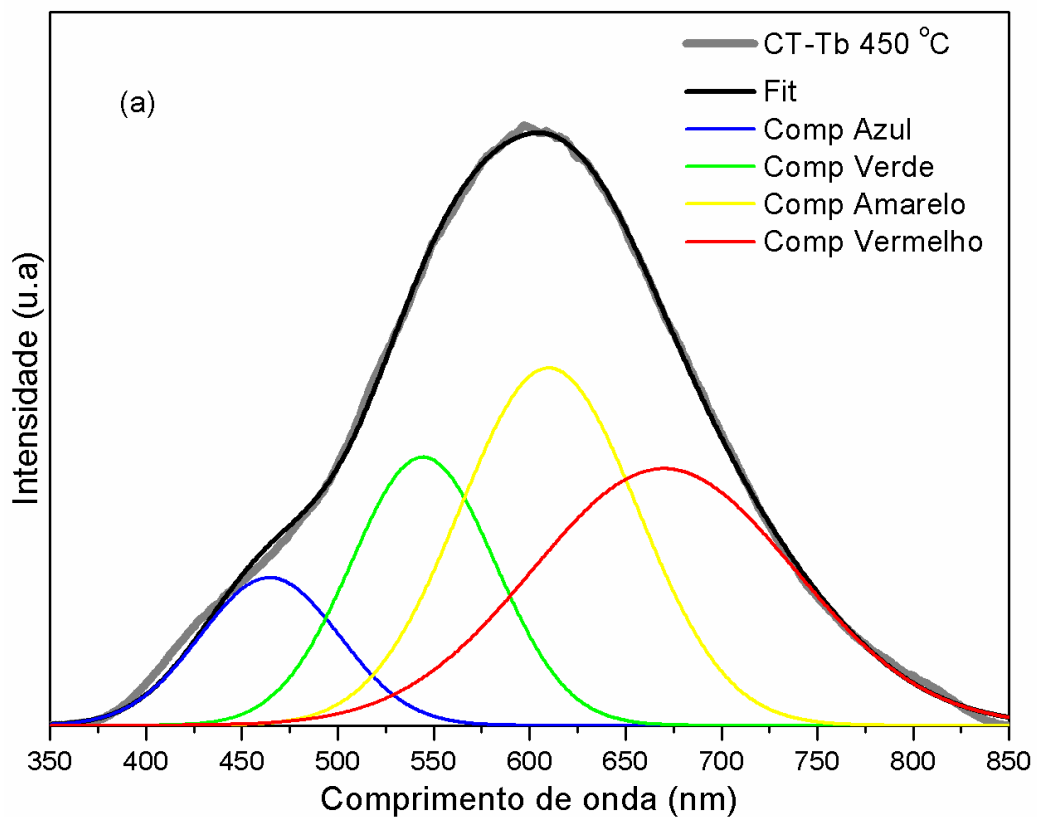
Comparando a emissão luminescente dos CT:X tratados termicamente a 450 °C e 500 °C observa-se que a intensidade da emissão FL é maior a 500 °C. Esse fato pode ser explicado pela influência da ordem-desordem estrutural na propriedade luminescente, uma vez que o tratamento térmico influencia diretamente na ordem-desordem estrutural e, conseqüentemente, na intensidade da emissão FL. Para que o material exiba PL a temperatura ambiente é necessário que o mesmo apresente-se desordenado, mas com alguma ordem estrutural. Em síntese, pode-se atribuir a alta emissão FL para o CT:X tratado termicamente a 500 °C nas composições estudadas como sendo uma propriedade intrínseca do CT que nesta temperatura apresenta-se desordenado mais com alguma ordem estrutural no seu sistema.

A partir de 550 °C a intensidade da FL diminui em relação aos pós de CT:X tratados em temperaturas inferiores. Este comportamento pode ser atribuído a um grande aumento na ordem estrutural quando o material é tratado termicamente nesta temperatura. O aparecimento desta ordem pode ser evidenciado nos resultados de DRX das amostras (Figuras 4.2 a 4.4) e também nos espectros de XANES (FIGURAS 4.5 a 4.7).

As amostras tratadas termicamente a 600 °C apresentam ordem estrutural a curta e a longa distância. Os DRX ilustram todos os picos esperados para a fase ortorrômbica como única fase. Esse padrão de difração observado evidencia a presença da ordem estrutural a longa distância. Os espectros de XANES confirmam que o material está ordenado. Nesta temperatura os pós de CT:X apresentam ordem estrutural completa, não

possuindo mais desordem estrutural, sendo esperado que não seja observada FL. Essa ausência de emissão FL ilustrada nas FIGURAS 4.9 a 4.11, aponta para a ausência de desordem estrutural nas amostras tratadas termicamente na temperatura de 600 °C.

Os pós de CT estudados apresentaram uma banda larga no espectro de emissão fotoluminescente típicas de sistemas com inúmeros estados intermediários dentro do “gap” do material. De acordo com esse comportamento, os espectros de emissão FL dos pós tratados termicamente a diferentes temperaturas foram decompostos em componentes usando uma função gaussiana. Com estas decomposições pode-se atribuir o quanto cada componente contribui para a emissão. [34, 39, 52, 59] As decomposições podem ser vistas nas FIGURAS 4.12 a 4.14 e as contribuições de cada componente em porcentagem estão expressas na TABELA 4.3. Cada cor no espectro eletromagnético representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e está relacionada a um arranjo estrutural específico.



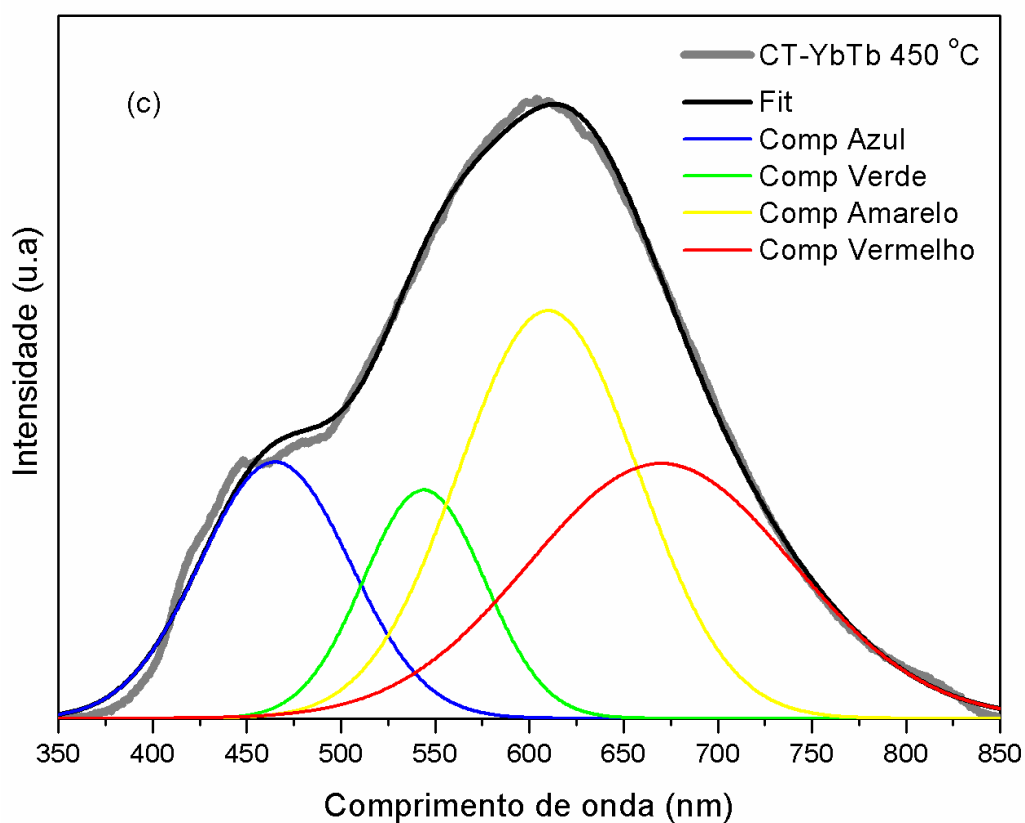
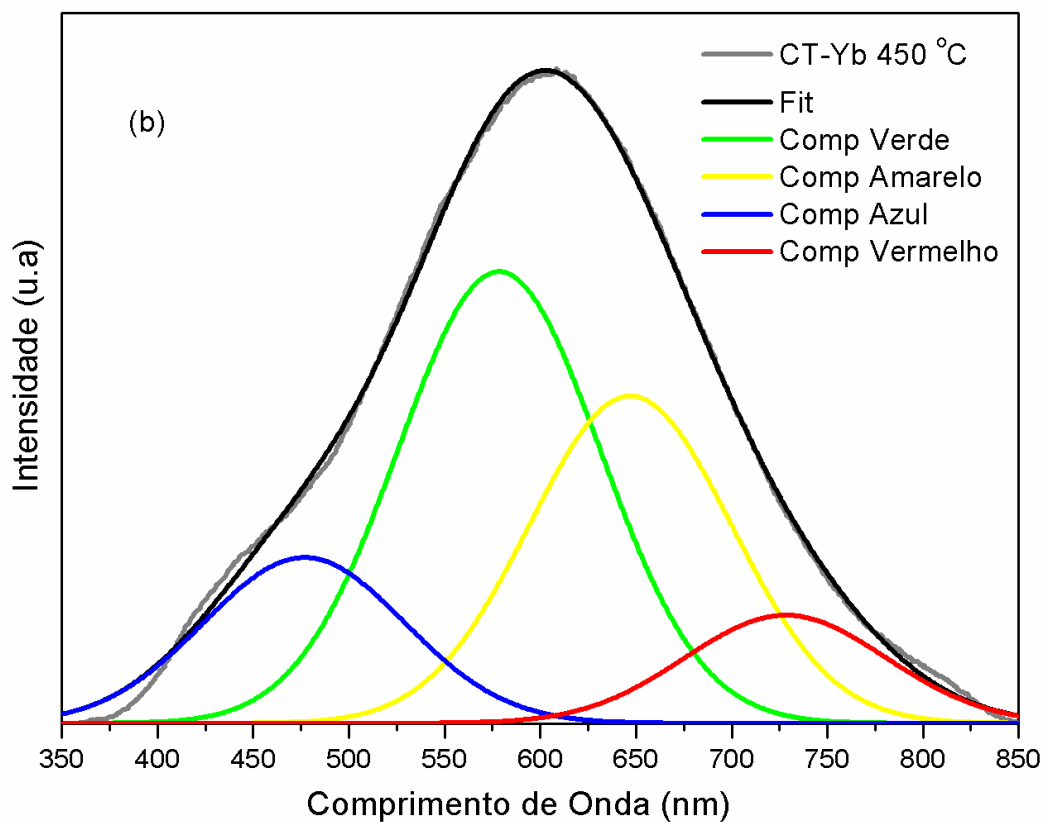
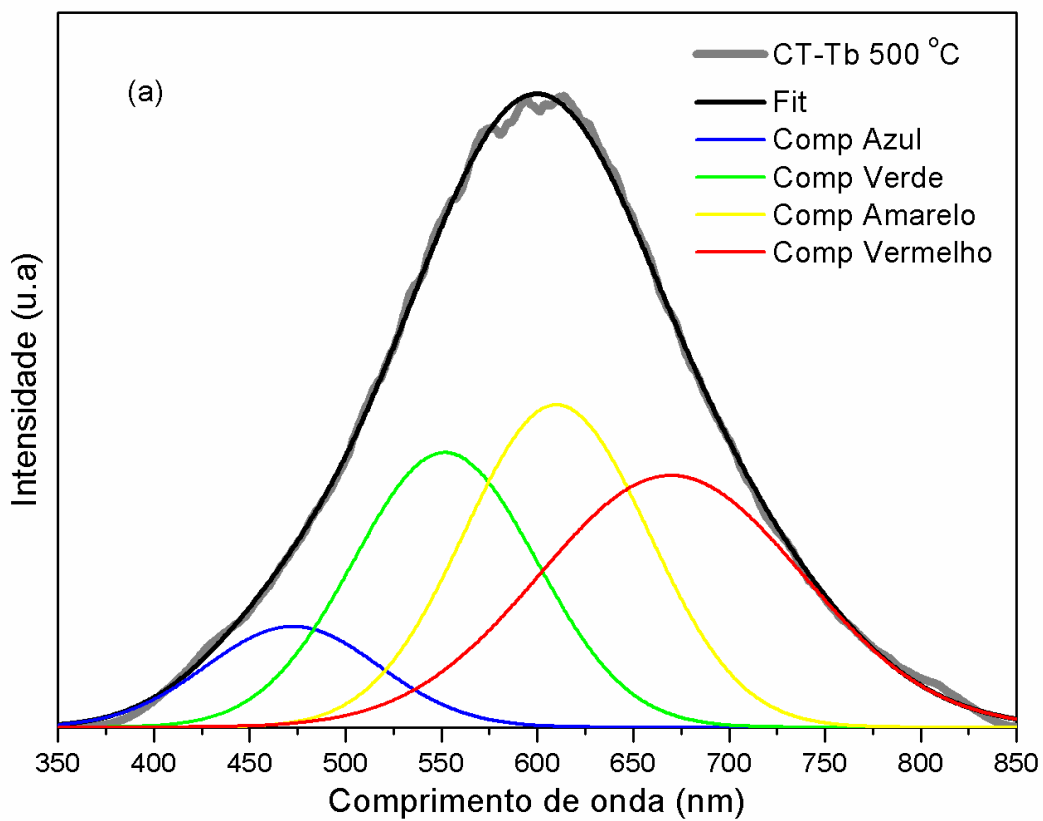
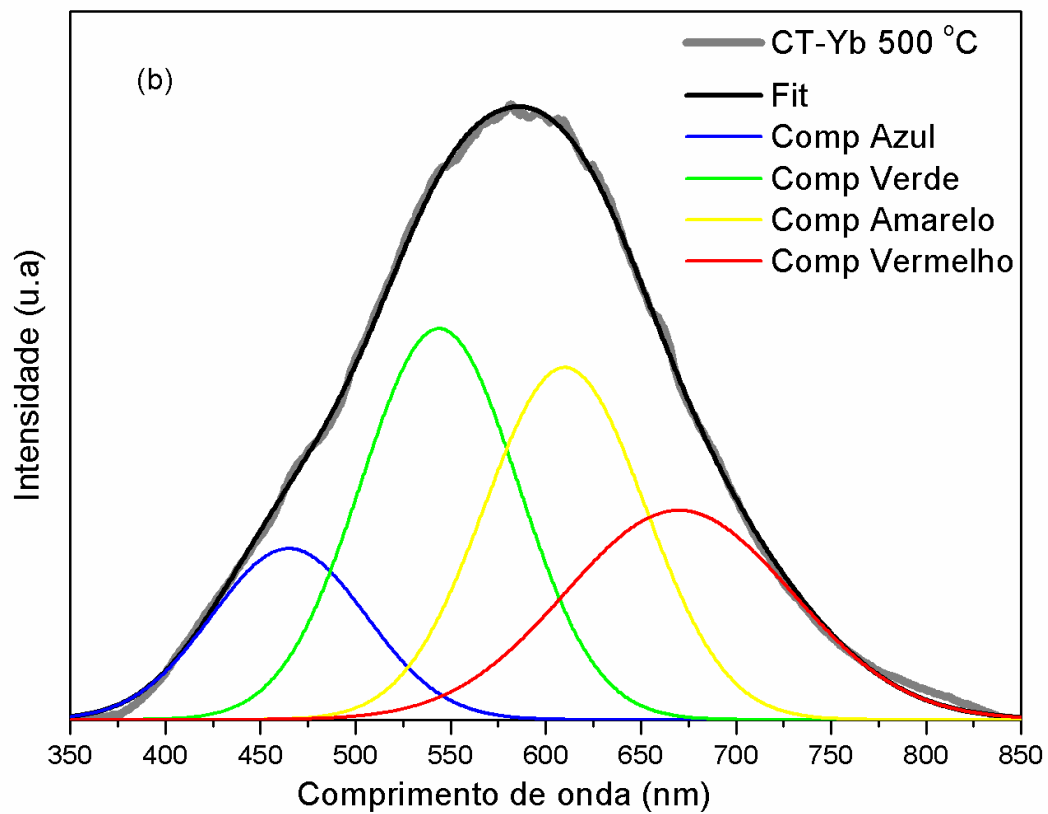


FIGURA 4.12 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 450 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.



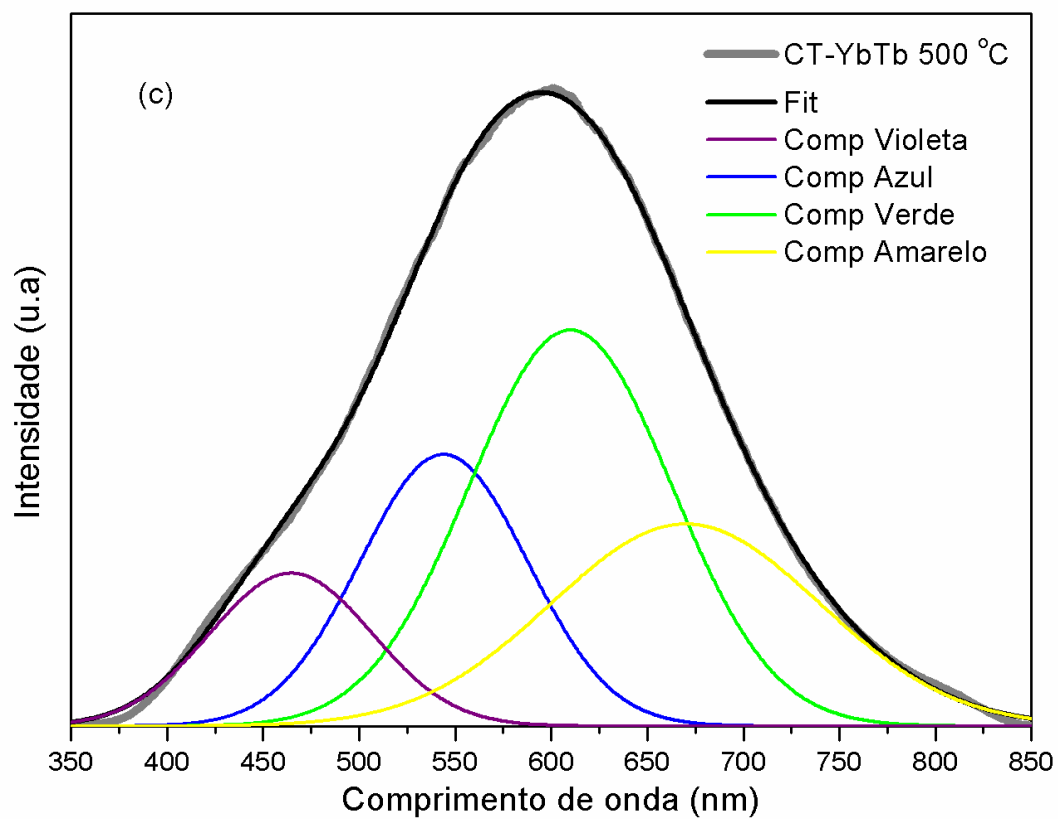
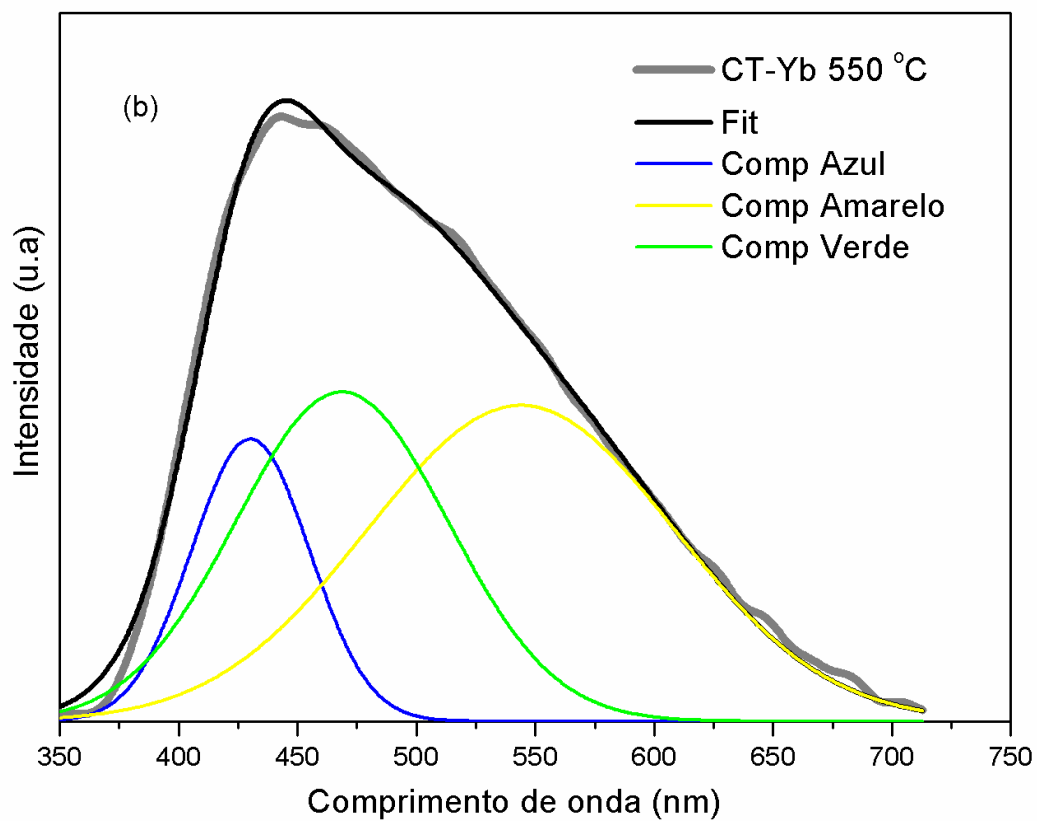
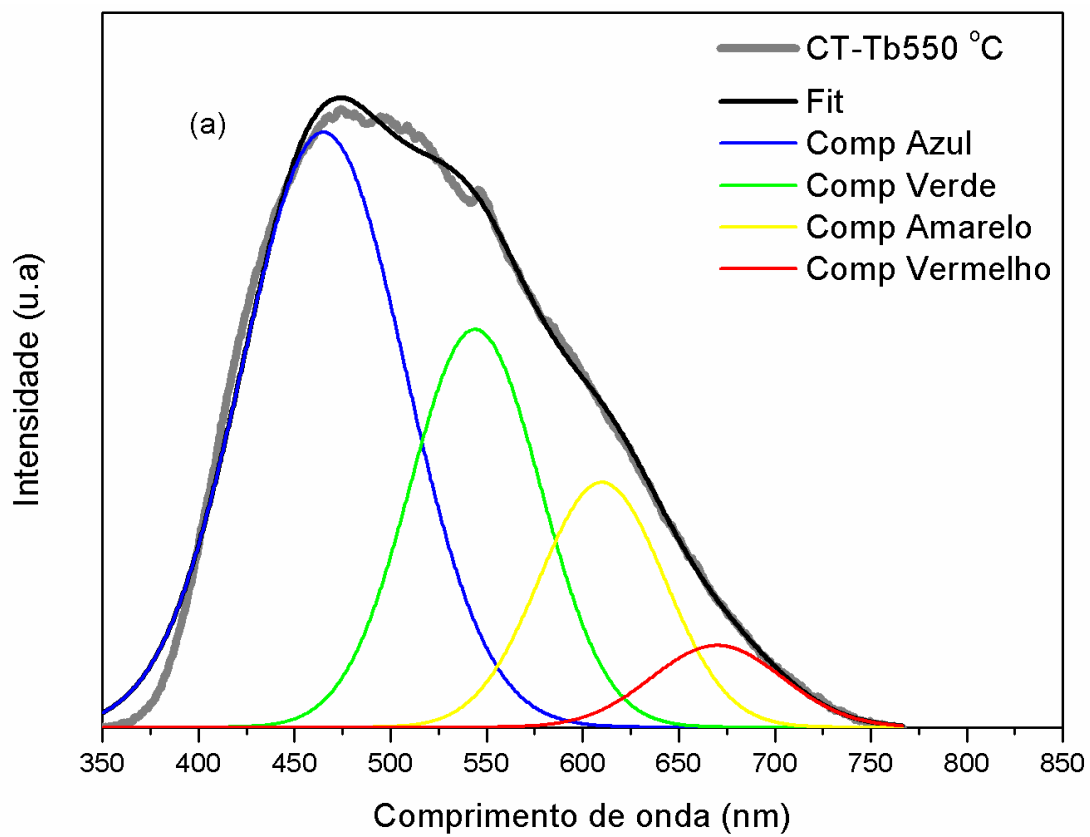


FIGURA 4.13 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 500 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.



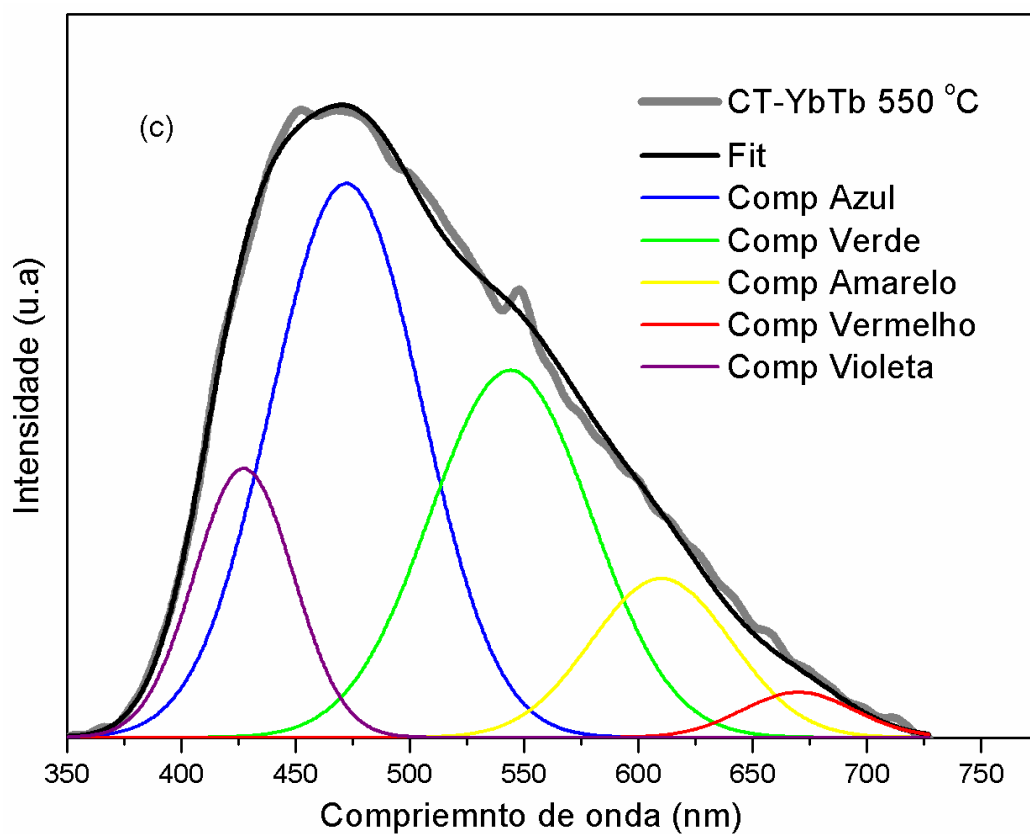
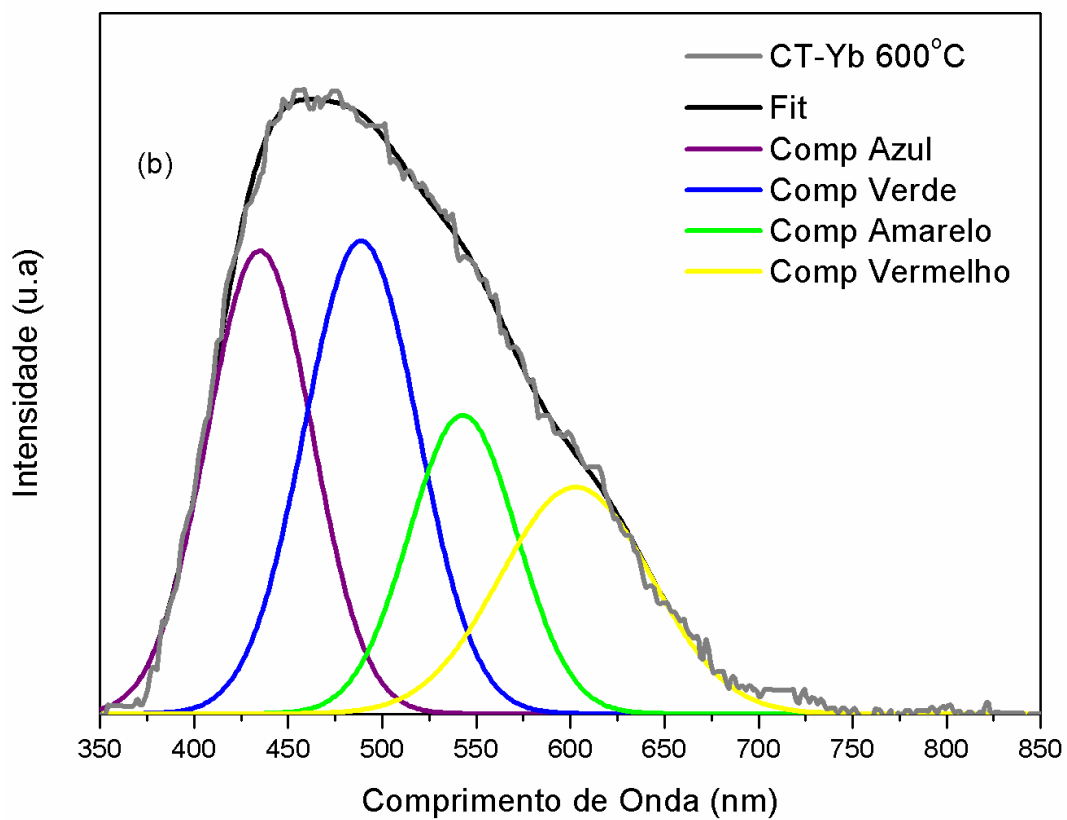
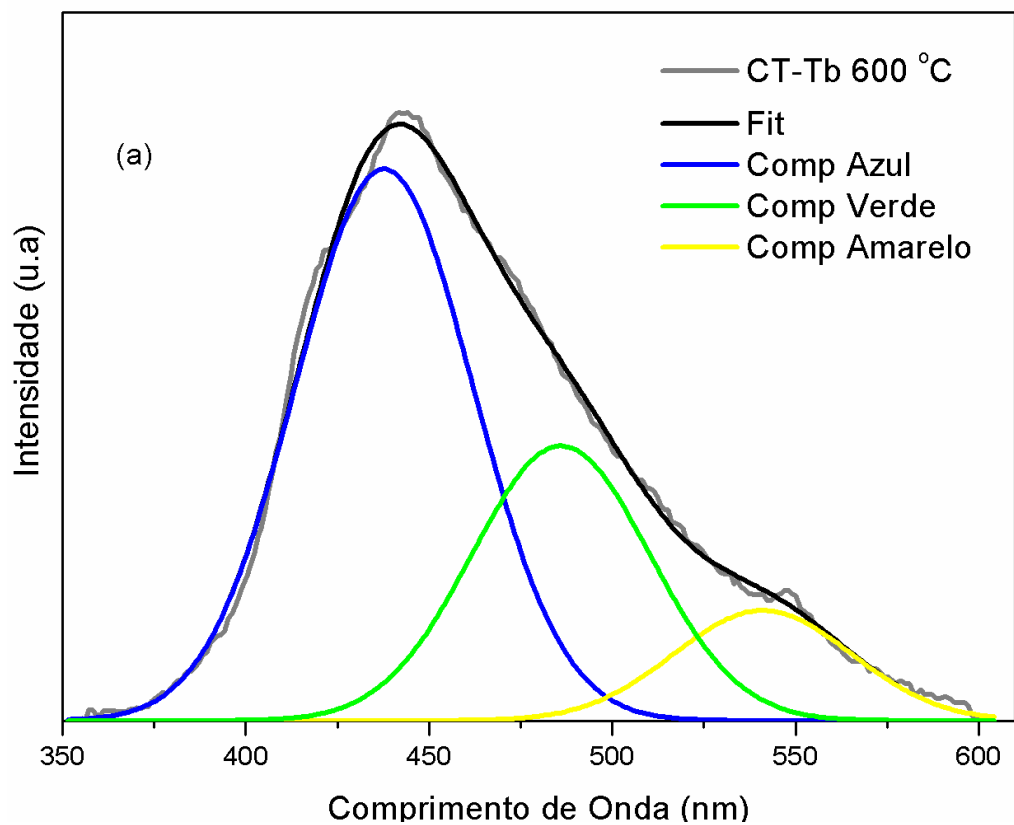


FIGURA 4.14 – Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 550 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.



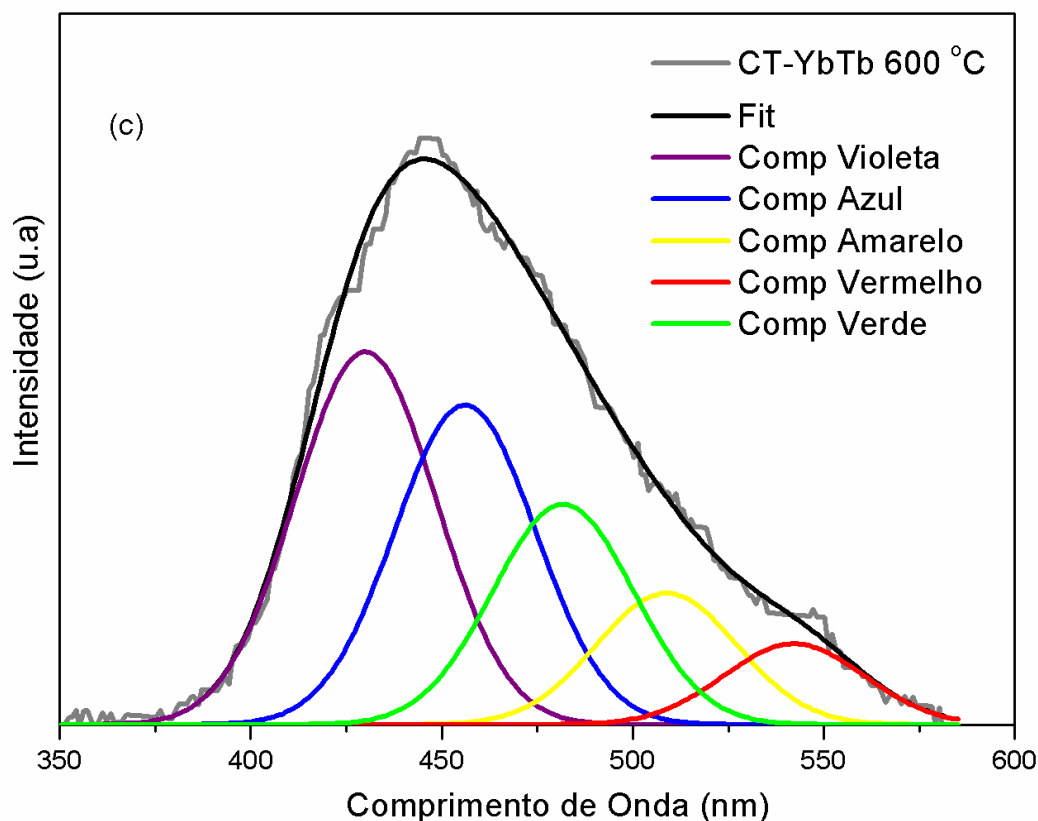


FIGURA 4.15 - Decomposição da curva de emissão FL do CT:X tratado termicamente a 600 °C (a) CT:Tb, (b) CT:Yb e (c) CT:YbTb.

De acordo com as decomposições realizadas foi verificado que nas temperaturas de 450 °C e 500 °C há uma maior contribuição em comprimentos de onda maiores, ou seja, de menores energias. Uma maior contribuição da cor vermelha foi verificada nestas temperaturas. Com o aumento da temperatura para 550 °C e 600 °C foi verificado uma maior contribuição em comprimentos de onda de maiores energias. O que leva a uma diminuição da componente vermelha para um aumento da azul, além do surgimento da componente violeta confirmando assim, o aumento da ordem estrutural.

Analisando as decomposições para os pós-dopados com Itérbio, percebe-se que a medida que a temperatura aumenta é observado uma diminuição das componentes de comprimento de onda maiores (vermelho) e um aumento das componentes de onda menores (azul e verde). Para a temperatura de 550 °C a componente vermelha desaparece totalmente e ocorre um aumento das componentes de menor comprimento de onda.

Para os pós dopados com térbio e Itérbio, a 450 °C observa-se uma maior porcentagem das componentes amarela e vermelha, a medida que aumenta-se a temperatura para 500 °C percebe-se nitidamente a diminuição destas componentes e um aumento das componentes verde e azul, e o surgimento de uma nova componente violeta, esse padrão permanece para as temperaturas de 550 °C e 600 °C

Antes da cristalização dos pós, a estrutura é uma mistura de clusters TiO_5 - TiO_6 . Quanto maior a temperatura do tratamento térmico maior é a concentração de TiO_6 e conseqüentemente, mais ordenada é a estrutura. Como analisado anteriormente, a medida que aumenta-se a temperatura do tratamento térmico, há uma prevalência das componentes de menor comprimento de onda, ou seja, de maior energia. Este comportamento é atribuído ao aumento da simetria que o cálcio proporciona, ou seja, um aumento na ordem estrutural a curta distância. Isto indica a permanência apenas de estados intermediários no “gap” que estejam próximos às bandas de condução e valência e, com isso são favorecidas as transições mais energéticas. Este resultado mostra que a FL pode ser um excelente indicativo do grau de ordem-desordem estrutural.

TABELA 4.3 – Parâmetros aproximados obtidos com a decomposição das curvas de FL-

		CVL	CAZ	CVD	CAM	CVM
Amostras	T (°C)	*430	*464	*544	*610	*670
		%^(a)	%^(a)	%^(a)	%^(a)	%^(a)
CaTiO₃:Tb	450	0	10,85	20,30	33,40	35,45
	500	0	9,06	26,00	30,64	34,30
	550	0	50,87	27,29	16,16	5,67
	600	58,87	29,33	11,78	0	0
CaTiO₃:Yb	450	0	13,08	15,30	38,50	33,12
	500	0	24,78	31,93	29,45	24,78
	550	16,61	34,90	48,47	0	0
	600	28,92	31,76	19,04	20,29	0
CaTiO₃:YbTb	450	0	18,62	13,37	35,36	32,63
	500	0	12,12	22,20	39,13	26,53
	550	13,56	42,36	30,10	11,36	2,60
	600	33,13	28,41	19,57	11,68	7,16

T= Temperatura de tratamento.*Pico máximo (nm). CVL= componente violeta da FL, CAZ = componente azul da FL, CVD = componente verde da FL, CAM = componente amarela da FL e CVM = componente vermelha da FL. %^(a) = obtido pela divisão da área da componente da FL pela curva total da FL.

Analisando as FIGURAS 4.15 e 4.16 percebe-se que a amostra dopada com Tb e Yb e tratada termicamente a 500 °C apresenta maior emissão luminescente do que as amostras dopadas separadamente. Outro ponto a ser analisado é que amostra dopada com Yb apresentou menor FL em relação as demais, isso pode ser explicado pelos resultados de XANES apresentados na FIGURA 4.16. Como já foi mencionado anteriormente a altura da pré-borda k do Ti está relacionada a concentração de clusters TiO₅-TiO₆, e no caso da amostra dopada com o íon Tb, o espectro de XANES revela uma maior concentração de TiO₆ e, conseqüentemente, uma menor emissão luminescente.

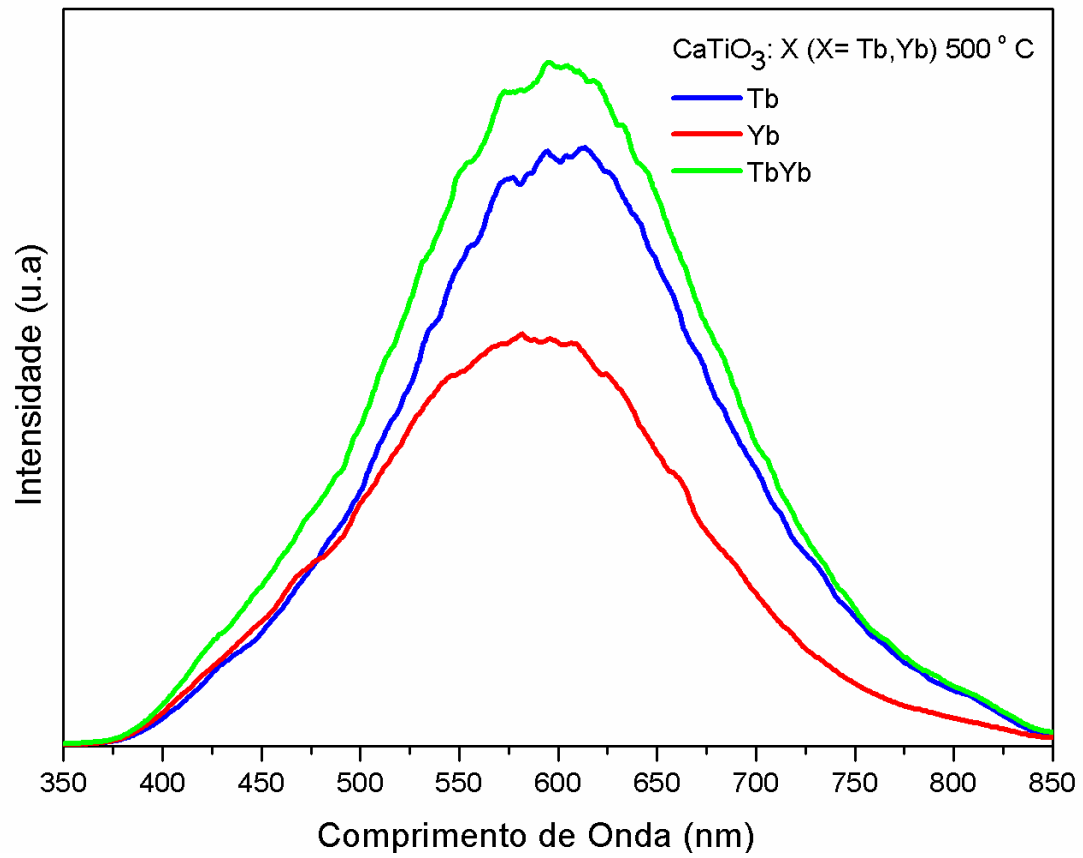


FIGURA 4.16 – Espectros de luminescência para CT:X tratado termicamente a 500 °C

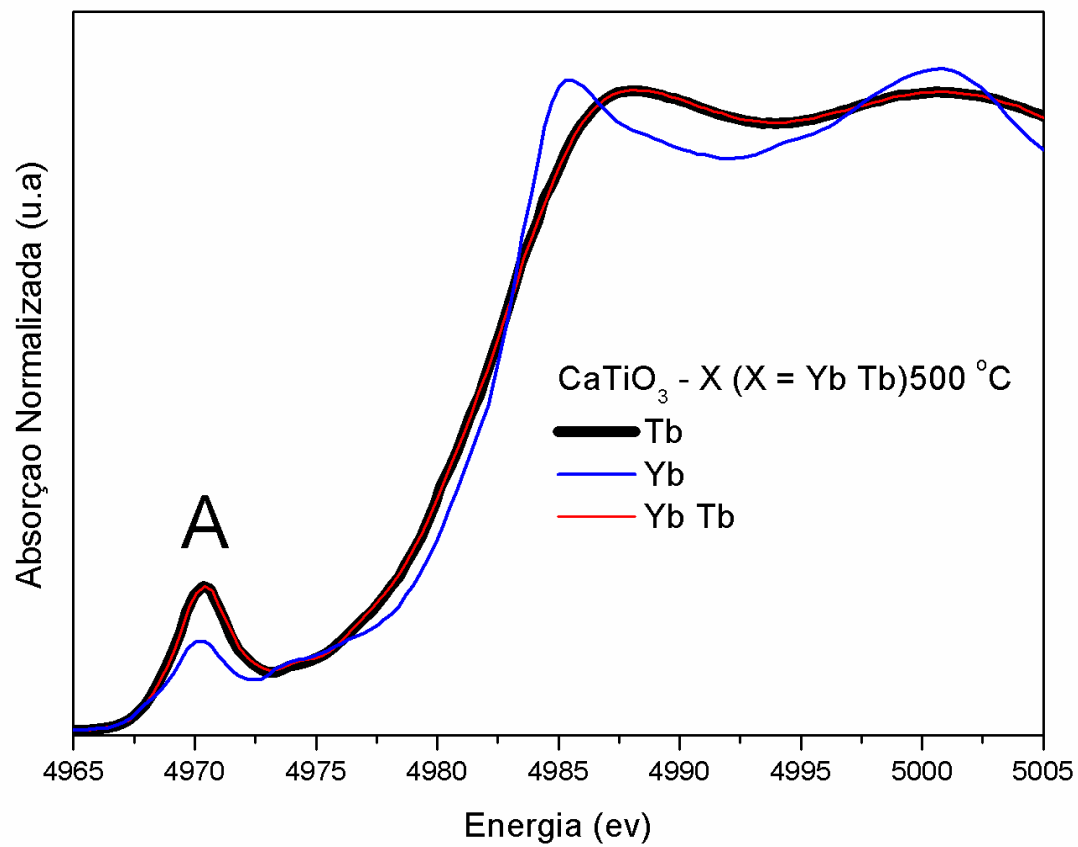


FIGURA 4.17 – Espectros de XANES para CT:X tratado termicamente a 500 °C.

CAPÍTULO 5:

5 CONCLUSÕES

Sumarizando, o trabalho conseguiu atingir os objetivos propostos. Foi possível obter materiais nas composições desejadas. Todos os materiais apresentam-se com uma única fase, ou seja, livre da presença de fases intermediárias. Sendo assim, o método dos precursores poliméricos se mostra como ideal para a síntese do material.

Utilizando a difratometria de raios X foi possível verificar a obtenção da fase nos materiais tratados termicamente a 600°C, além disso, a técnica foi útil para avaliação da ordem-desordem estrutural nas composições sintetizadas nas várias temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

Estudos de XANES confirmaram que a ordem-desordem estrutural está ligada a presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ e $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$.

Os estudos de FL apresentaram bandas características de titanatos desordenados, como em 450°C e 500°C.

Por fim, pode-se concluir que a presença e a intensidade da emissão fotoluminescente nos materiais estudados estão relacionadas à relação ordem-desordem estrutural, o que pode ser correlacionado com a presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$.

CAPÍTULO 6:

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. da Motta, F.V., *Estrutura e Propriedade Fotoluminescente Titanato de Bário e Cálcio obtido pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC)*, in *Departamento de Química*. 2008, Universidade Federal de São Carlos.: São Carlos. 88p.
2. Cavalcante, L.S., M. Anicete-Santos , J.C. Sczancoski, L.G.P. Simões, M.R.M.C. Santos, J.A. Varela, P.S. Pizani, E. Longo. *Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ powders: An experimental/theoretical correlation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 69: 1782, **2008**.
3. Singh, V., Watanabe,S., Gundu Rao, T. K., Al-Shamery, K., Haase, M., Jho, Y.,, *Synthesis, characterisation, luminescence and defect centres in solution combustion synthesised CaZrO₃:Tb³⁺ phosphor*. Journal of Luminescence, 132: 2036, **2012**.
4. Al-Hartomy, O.A., Ubaidullah, M., Kuma, D., Madani, J., H. Ahmad, T., *Dielectric properties of Ba_{1-x}Sr_xZrO₃ (0 ≤ x ≤ 1) nanoceramics developed by citrate precursor route*. Journal of Materials Research, 28: 1070, **2013**.
5. Sahraoui, D.Z. and T. Mineva, *Structural properties of Y-doped BaZrO₃ as a function of dopant concentration and position: A density functional study*. Solid State Ionics, 232: 1, **2013**.
6. Zhang, J., Zhang, H., Yang, H. Wang, Z. L., *Sol-Gel Synthesis and Luminescence Properties of ZnMoO₄:Tb³⁺ Nano-Structural Materials*. Asian Journal of Chemistry, 25: 4022, **2013**.
7. Pasternak, M.P., Amanowicz, M., Milner, A. P., Rozenberg, G. K., Taylor, R. D., Hearne, G. R., Brister, K. E. , *High-pressure p-p band closure of the negative-triangle Sr₂FeO₄ perovskite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177: 1377, **1998**.
8. Schileo, G., Luisman, L., Feteira, A., Deluca, M., Reichmann, K., *Structure-property relationships in BaTiO₃-BiFeO₃-BiYbO₃ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 33: 1457, **2013**.
9. Jones, A. P., Wall, F., Williams T., *Rare Earth Minerals.Chemistry, Origin and ore Deposits*. Vol. 1. 1996.
10. TONIOLO, S.F., *Óxidos Mistos do Tipo Perrovskita Para a Geração de Gás de Síntese.*, in *Departamento de Engenharia Química*. 2010, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro. 209p.

11. MONTEIRO, de B.D., *Desenvolvimento e Caracterização de Fibras de Titanato de Ca e Sr.*, in *Departamento de Física*. 2011, Universidade De Aveiro. 48p.
12. De MELO. S. Danniely, *Pigmentos Pretos a base de Cobaltitas de Lantânio.*, in *Departamento de Química*. 2007, Universidade Federal da Paraíba.: João Pessoa. 84p.
13. Zhang, R., Yang, J., Li, Y., Yan, D., Su, W., Guo, Z., *Immobilization of Strontium waste into Synroc by the Combustion Synthesis*, in *Advanced Materials*, 239-242: 1109, **2011**.
14. Ha, M.G., Byeon, M. R., Hong, T. E., Bae, J. S., Kim, Y., Park, S., Yang, H. S., Hong, K. S. , *Sm³⁺-doped CaTiO₃ phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties*. *Ceramics International*, 38: 1365, **2012**.
15. Souza, A.E., Silva, R. A., Santos, G. T. A., Moreira, M. L., Volanti, D. P., Teixeira, S. R., Longo, E. , *Photoluminescence of barium-calcium titanates obtained by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH)*. *Chemical Physics Letters*, 488: 54, **2010**.
16. Moreira, M.L., Paris, E. C., do Nascimento, G. S., Longo, V. M., Sambrano, J. R., Mastelaro, V. R., Bernardi, M. I. B., Andres, J., Varela, J.A., Longo, E., *Structural and optical properties of CaTiO₃ perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight*. *Acta Materialia*, 57: 5174, **2009**.
17. Inaguma, Y., Tsuchiya, T., Mori, Y., Imade, Y., Sato, N., Katsumata, T., Mori, D., *Temperature dependence of luminescence properties of praseodymium-doped perovskite CaTiO₃:Pr³⁺*. *Thermochimica Acta*, 532: 168, **2007**.
18. Gheorghies, C., Boutinaud, P., Loic, M., Atanasiu, V. O., *Results on nanosized CaTiO₃:Pr³⁺ phosphor*. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 11: 583, **2009**.
19. Shriver, D.F.A., P.w., *Química Inorgânica*. 3^o Edição ed. 2003.
20. Chen, X.Q., Li, Y. L., Kong, F., Li, L. P., Sun, Q., Wang, F. P, *Red, green, blue and bright white upconversion luminescence of CaTiO₃:Er³⁺/Tm³⁺/Yb³⁺ nanocrystals*. *Journal of Alloys and Compounds*, 541: 505, **2012**.
21. de Figueiredo, A.T., *Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência do CaTiO₃:Sm.*, in *Departamento de Química*. 2007, Universidade Federal de São Carlos: São Carlos. 110p.

22. Alam, S., Ahmad, J., Ohya, Y., Dong, C., Hsu, C., Lee, J., Mitsuhiro, S., Miki, K., ADEYAB, Salem S., Guo, J., Nishimura, C. , *Theory and the Experimental Confirmation of the Local Electronic Structure of the Multiferroic PbVO₃, a New Member of PbTiO₃ Family, Studied by X-ray Near Edge Absorption Structure: I*. Journal of the Physical Society of Japan, 81, 074709, **2012**.
23. Wu, B., Zhang, Q. H., Wang, H. Z., Li, Y. G., *Low-temperature preparation of monodispersed Eu-doped CaTiO₃ LED phosphors with controllable morphologies*. Crystengcomm., 14: 2094, **2012**.
24. Choi, S.G., Lee, H., Yeom, G. Y., Park, H., *Investigation of the Properties of Ba-Substituted La_{0.7}Sr_{0.3-x} Ba (x) MnO₃ Perovskite Manganite Films for Resistive Switching Applications*. Journal of Electronic Materials, 42: 1196, **2013**.
25. Long, S., Hou, J., Zhang, G., Huang, F., Zeng, Y., *High quantum efficiency red-emission tungstate based phosphor Sr(La_{1-x}Eu_x)₂Mg₂W₂O₁₂ for WLEDs application*. Ceramics International, 39: 6013, **2013**.
26. SOUSA, S.C., *Estrutura e Luminescência do Sistema SrSnO₃: Nd⁺³*, in *Departamento de Química 2009*, Universidade Federal da Paraíba: João Pessoa 148p.
27. Rybak, J.-C., Hailmann, M., Matthes, P. R., Zurawski, A., Nitsch, J., Steffen, A., Heck, J. G., Feldmann, C., Goetzendoerfer, S., Meinhardt, J., Sextl, G., Kohlmann, H., Sedlmaier, S. J., Schnick, W., Mueller-Buschbaum, K. *Metal-Organic Framework Luminescence in the Yellow Gap by Codoping of the Homoleptic Imidazolate (3)(infinity)[Ba(Im)₂] with Divalent Europium*. Journal of the American Chemical Society, 135: 6896, **2013**.
28. Yan, X., S.S. Lv, and R. Guo, *A New Indicator for Potassium Ions at Physiological pH by Using a Macrocyclic Luminescent Metal Complex*. Chemistry-a European Journal, 19: 464, **2013**.
29. 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 ABO₃ perovskites*. Applied Physics Letters, 77: 824, **2000**.
30. Zhang, J.C., X.S. Wang, and X. Yao, *Enhancement of luminescence and afterglow in CaTiO₃:Pr³⁺ by Zr substitution for Ti*. Journal of Alloys and Compounds, 498: 152, **2010**.
31. 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, 18: 2904, **2006**.

32. 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_{0.99}Sm_{0.01}TiO₃ perovskite and correlation with photoluminescence emission*. Chemical Physics Letters, 544: 43, **2012**.
33. Milanez, J., de Figueiredo, A. T., de Lazaro, S., Longo, V. M., Erlo, R., Mastelaro, V. R., Franco, R. W. A., Longo, E., Varela, J. A , *The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO₃*. Journal of Applied Physics, 106: 043526, **2009**.
34. de Figueiredo, A.T., Longo, V. M., de Lazaro, S., Mastelaro, V. R., De Vicente, F. S., Hernandez, A. C., Li, M. S., Varela, J. A., Longo, E., *Blue-green and red photoluminescence in CaTiO₃ : Sm*. Journal of Luminescence, 126: 403, **2007**.
35. Moreira, M. L.; Longo, V. M.; Avansi, Jr., W.; Ferrer, M.M.; Andres, J.; Mastelaro, V. R.; Varela, J. A.; Longo, E., Quantum Mechanics Insight into the Microwave Nucleation of SrTiO₃ Nanospheres. Journal of Physical Chemistry C, 116: 24792, 2012.
36. Motta F.V., Marques A.P.A., Espinosa J.W.M., Pizani P.S, Longo E., Varela J.A., *Room temperature photoluminescence of BCT prepared by Complex Polymerization Method*. Current Applied Physics, 10: 16, **2010**.
37. Gracia, L., Andrés, J., Longo, V.M. , Varela, J.A., Longo, E., *A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃*. Chemical Physics Letters, 493: 141, **2010**.
38. Longo, V. M., Cavalcante L. S. , Costa, M. G. S., Moreira, M.L., de Figueiredo, A. T., Andrés, J., Varela, J. A., Longo, E., *First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites*. Theoretical Chemistry Accounts, 124: 385, **2009**.
39. Longo. M., de Figueiredo, A. T., de Lázaro, S., Gurgel M. F. , Costa, M. G. S., Paiva-Santos C. O., Varela J. A., Longo, E., Mastelaro V. R., DE Vicente F. S., Hernandez A. C., Franco,R. W. A. *Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach*. Journal of Applied Physics, 104: 023515, **2008**.
40. Longo, V. M., Cavalcante L. S., Erlo, R., Mastelaro V. R., de Figueiredo, A. T., Sambrano, J.R., de Lazaro, S., Freitas, A. Z., Gomes, L., Vieira, N.D., Varela, J.A., Vieira, N.D., *Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study*. Acta Materialia, 56: 2191, **2008**.
41. Milanez, J., *Estrutura e Propriedade Luminescente da Solução Sólida de Titanato de Chumbo, Estrôncio e Cálcio.*, in *Departamento de Química*. 2008, Unversidade Federal de São Carlos.: São Carlos. 93p.

42. Longo, V. M., de Figueiredo, A. T., Campos, A.B., Espinosa, J.W. M., Hernandez, A. C., Taft, C. A., Sambrano, J.R., Varela, J.A., Longo, E., *Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate*. Journal of Physical Chemistry A, 112: 8920, **2008**.
43. Cavalcante, L. S.; Sczancoski, J. C.; Longo, V. M.; Vicente, F. S. De ; Sambrano, J. R.; Figueiredo, A. T. De; Dalmaschio, C. J.; Li, M. Siu ; Varela, J. A.; Longo, E., *Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO₃ powders: A theoretical and experimental investigation of structural order-disorder*. Optics Communications, 281: 3715, **2008**.
44. de Lazaro, S., Milanez, J., de Figueiredo, A. T., Longo, V. M., Mastelaro, V. R., De Vicente, F. S., Hernandez, A. C., Varela, J. A., Longo, E., *Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier*. Applied Physics Letters, 90: 111904, **2007**.
45. CALLISTER, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 5 ed. São Paulo. **2002**.
46. Bernstein, J., et al., *The Basics of Crystallography and Diffraction*. 3 ed. **2009**
47. Inaguma, Y., Tsuchiya, T., Mori, Y., Imade, Y., Sato, N., Katsumata, T., Mori, D., *Temperature dependence of luminescence properties of praseodymium-doped perovskite CaTiO₃:Pr³⁺*. Thermochemica Acta, 532: 168, **2012**.
48. ALVARENGA, D.R., *Semicondutores cerâmicos: um estudo estrutural de filmes espessos de CdS*, in *Departamento de Física*. 2006, Universidade Federal de Minas Gerais: Belo Horizonte. 85p.
49. Yoon, S., Otal, E. H., Maegli, A. E., Karvonen, L., Matam, S. K., Riegg, S., Ebbinghaus, S. G., Fallas, J. C. Hagemann, H., Walfort, B., Pokrant, S. Weidenkaff, A., *Improved photoluminescence and afterglow of CaTiO₃:Pr³⁺ by ammonia treatment*. Optical Materials Express, 3: 248, **2013**.
50. Hashimoto, T., Yoshiasa, A., Okube, M., Okudera, H., Nakatsuka, A., *Temperature dependence of XANES spectra for ATiO(3), A(2)TiO(4) and TiO(2)Compounds with structural phase transitions*, in *X-Ray Absorption Fine Structure-XAFS*, 13: 428, **2007**.
51. Motta, F.V., de Figueiredo, A. T., Longo, V. M., Mastelaro, V. R., Freitas, A. R., Gomes, L., Vieira, N. D., Longo, E., Varela, J.A., *Disorder-dependent photoluminescence in Ba_{0.8}Ca_{0.2}TiO₃ at room temperature*. Journal of Luminescence, 129: 686, **2009**.
52. Longo, E., de Figueiredo, A. T., Silva, M.S., Longo, V. M., Mastelaro, V. R., Vieira, N. D., Cilense, M., Franco, R. W. A., Varela, J.A., *Influence of*

- structural disorder on the photoluminescence emission of PZT powders. Journal of Physical Chemistry A*, 112: 8953, **2008**.
53. Farges, F., *A Ti K-edge EXAFS study of the medium range environment around Ti in oxide glasses. Journal of Non-Crystalline Solids*, 244: 25, **1999**.
 54. Ravel, B., Stern, E. A., Vedrinskii, R. I., Kraizman, V. *Local structure and the phase transitions of BaTiO₃. Ferroelectrics*, 206: 407, **1998**.
 55. Farges, F., G.E. Brown, and J.J. Rehr, *Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. Physical Review B*,. 56: 1809, **1997**.
 56. Ravel, B. and E.A. Stern, *Local Disorder and near-Edge Structure in Titanate Perovskites. Physica B*,. 208: 316, **1995**.
 57. de Figueiredo, A.T., et al., *Towards An Insight On The Photoluminescence Of Disordered Titanates From A Joint Experimental And Theoretical Analysis*, in *Photoluminescence Research Progress*, H.K. Wright and G.V. Edwards, Editors. Nova Science Publishers: New York. **2008**
 58. Otal, E. H., Maegli, A. E., Vogel-Schauble, N., Walfort, B., Hagemann, H., Yoon, S., Zeller, A., Weidenkaff, A. , *The influence of defects formed by Ca excess and thermal post-treatments on the persistent luminescence of CaTiO₃:Pr. Optical Materials Express*,. 2: 405, **2012**.
 59. Longo, V. M.; Silva, M. S.; de Figueiredo, A. T.; Franco, R. W. A.; Vila, C.; Cilense, M.; Varela, J. A.; Longo, E.; Andres, J. *Photoluminescence in quasi-amorphous Pb_{0.8}X_{0.2}Zr_{0.53}Ti_{0.47}O₃ (X = Ca, Sr and Ba) powders: An optical and structural study. Chemical Physics Letters*, 475: 96, 2009.
 60. Cavalcante, L. S., Anicete-Santos, M., Sczancoski, J. C., Simoes, L. G. P., Santos, M. R. M. C., Varela, J. A., Pizani, P. S., Longo, E. *Intense and broad photoluminescence at room temperature in structurally disordered Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O₃ powders: An experimental/theoretical correlation. Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69: 1782, **2008**.
 61. Silva, M.S., Cilense, M., Orhan, E., Góes, M.S, Machado, M.A.C., Santos, L.P.S, Paiva-Santos, C.O., Longo, E, Varela, J.A., Zaghete, M.A., Pizani, P.S *The nature of the photo luminescence in amorphized PZT. Journal of Luminescence*, 111: 205, **2005**.