



Universidade Federal de Goiás –
Campus Catalão
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



**PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE
DO $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ OBTIDO PELO
MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO
POR MICRO-ONDAS**

Sandra de Cássia Pereira

Bolsa CAPES

CATALÃO-GO
JANEIRO/2014



Universidade Federal de Goiás –
Campus Catalão
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE
DO $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ OBTIDO PELO
MÉTODO HIDROTÉRMICO ASSISTIDO
POR MICRO-ONDAS.**

SANDRA DE CÁSSIA PEREIRA

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: Professor Dr Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

**CATALÃO-GO
JANEIRO/2014**

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

P436p Pereira, Sandra de Cássia.
Propriedade fotoluminescente do $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas [manuscrito] / Sandra de Cássia Pereira. - 2014.
77 f. : il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Campus Catalão, Departamento de Química, 2014.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas e tabelas.

1. Perovsqita. 2. Terras-raras. 3. Síntese hidrotérmica. 4. Fotoluminescência. I. Título.

CDU: 546.824'41

*Dedico esse trabalho aos meus pais,
Euclébia e José e as minhas irmãs,
Elisa e Rita, que sempre me apoiaram
em todos os momentos e nunca me
deixaram sozinha e desamparada!!
Amo vocês!*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me dar força, determinação e sabedoria para chegar até aqui.

Aos meus pais, José e Euclébia, minhas irmãs Elisa e Rita, e minha Tia Marly pelo amor, incentivo e apoio nos momentos bons e ruins. Amo vocês!

Ao meu namorado, Samuel Vilela, pelo apoio, incentivo e por me “emprestar” seu apartamento para horas de estudos!

Ao meu orientador, professor Dr Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo, pela orientação ao longo de 4 anos, apoio, incentivo, confiança depositada em mim para a realização desse trabalho. E também pela paciência em alguns momentos.

Ao professor Dr Máximu Siu Li por permitir a realização das medidas de fotoluminescência.

A Gleice Lorena pelas medidas de UV-visível.

Ao técnico Rorivaldo Camargo pelas medidas de MEV.

A Dra. Tatiane Oliveira do Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução pelas medidas de MET e EDS.

As minhas amigas Maysa, Gracy Kelly e Mell, pela amizade e por sempre estarem ao meu lado.

As minha amigas Bianca Duarte, Victória e Bianca Leão, que me apoiaram nos momentos difíceis e também nos momentos de felicidade.

Ao colega Maciel por ajudar quando precisei. Raphael, Kellen e Ariadne, companheiros de laboratório.

Aos técnicos e estagiários do laboratório de Química: Márcia, Glenda, Régis, Nara e Juliana.

Meus sinceros agradecimentos a todos os professores do Curso de Química pelos ensinamentos passados durante os anos de graduação. Se hoje estou aqui devo muito a vocês.

A Universidade Federal de Goiás, campus Catalão e ao Curso de Química que oportunizaram a realização deste trabalho.

A Capes pelo suporte financeiro.

“Aprender é a única coisa
que a mente nunca se
cansa, nunca tem medo, e
nunca se arrepende.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

Nos últimos anos, óxidos do tipo perovsqita dopados com íons terras-raras tem atraído grande interesse na pesquisa, principalmente no campo da fotoluminescência (FL). Essa propriedade sempre atraiu o interesse da comunidade científica, principalmente a partir de sua descoberta a temperatura ambiente. O presente trabalho tem como objetivo estudar a propriedade FL do CaTiO_3 (CT) dopado com os íons terras-raras Yb(III) e Tm (III). Amostras do CT puro e dopadas com os íons terras-raras, $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ (x e $y = 0, 0,01, 0,0075, 0,005, \text{ ou } 0,0025$), foram obtidas pelo método de coprecipitação e processadas utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, que foi utilizado por ser um método de processamento relativamente novo, bastante promissor e ainda pouco utilizado. As amostras obtidas foram caracterizadas por diferentes técnicas, a difração de raios X confirmou a obtenção de materiais monofásicos com estrutura perovsqita do tipo ortorrômbica, comprovando que o método hidrotérmico é eficiente na síntese das amostras de interesse em curtos períodos de tempo. A espectroscopia de absorção UV-Visível permitiu o cálculo do “gap” óptico, comprovando a presença de níveis intermediários entre a banda de valência e a de condução nas amostras dopadas. A caracterização por MEV e por EDS comprovou, respectivamente, a obtenção de partículas aproximadamente cúbicas e a presença exclusiva dos cátions de interesse. Os resultados de FL mostram que a dopagem do CT leva a formação de defeitos de alta e baixa energia nas amostras. E a maior intensidade FL ocorre quando a dopagem é realizada na mesma proporção dos dopantes.

Palavras-chave: Perovsqita, Terras-raras, Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas, Fotoluminescência.

ABSTRACT

In recent years, the perovskite type oxides doped with rare-earth ions has attracted great interest in the research, especially in the field of photoluminescence (PL). This property has always attracted the interest of the scientific community, especially since their discovery room temperature. The present work aims to study the PL property CaTiO_3 (CT) doped with rare-earth ions Yb (III) and Tm (III). Samples of CT pure and doped with rare-earth ions, $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ (x and $y = 0, 0,01, 0,0075, 0,005, \text{ ou } 0,0025$), were obtained by co-precipitation method and processing using hydrothermal system assisted by microwave , which was used to be a relatively new, promising little used method of processing. The samples were characterized by different techniques, the X-ray diffraction confirmed to obtain a single phase material of orthorhombic perovskite type structure, confirming that the hydrothermal synthesis method is effective in the samples of interest in shorter periods of time. Ultraviolet-visible absorption spectroscopy, allowed calculation of the "gap" optic, confirming the presence of intermediate levels between the valence band and the conduction in the doped samples. The characterization by SEM and EDX confirmed, respectively, obtaining approximately cubic particles and exclusive presence of the cations of interest. PL results show that the doping of CT formation leads of defects to high and low energy in the samples. The highest FL intensity occurs when the doping is performed in proportion to the doping.

Keywords: Perovskite, Rare earths, Hydrothermal synthesis assisted by microwave, Photoluminescence.

Lista de Abreviaturas

CT	Titanato de cálcio
TR	Terra-rara
HTMW	Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas
FL	Fotoluminescência
EL	Elétron livre
BL	Buraco livre
EANR	Elétron armadilhado em um estado de energia raso
EANP	Elétron armadilhado em um estado de energia profundo
BANR	Buraco armadilhado em um estado de energia raso
BANP	Buraco armadilhado em um estado de energia profundo
LED	Diodos emissores de luz
DRX	Difração de raios X
UV-vis	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e do Visível.
EDS	Espectroscopia dispersiva de raios X
FEG/MEV	Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo
TC	Tamanho médio do cristalito
“Gap”	ΔE entre a banda de valência e a banda de condução
BV	Banda de valência
E_F	Energia de Fermi
BC	Banda de condução
eV	Elétron-volt
nm	Nanômetro

Lista de Figuras

Figura 1.1: Estrutura perovsqita do CaTiO_3 . (a) Cella unitária. (b) Visualização a partir do poliedro BO_6	3
Figura 1.2: Elementos químicos conhecidos como terras-raras.	5
Figura 1.3: Raio atômico e iônico dos TR.	5
Figura 1.4: Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético.....	7
Figura 1.5: Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. [42].....	9
Figura 1.6: Direção do fluxo de calor no aquecimento a) por micro-ondas b) de convecção convencional.	10
Figura 1.7: Interação das micro-ondas com o material.	12
Figura 1.8: (a) Processo de absorção, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo.....	13
Figura 1.9: Transições possíveis que originam a emissão FL em semicondutores: (a) $\text{EL} \rightarrow \text{BL}$, (b) $\text{EANR} \rightarrow \text{BL}$, (c) $\text{EANP} \rightarrow \text{BL}$, (d) $\text{EANP} \rightarrow \text{BANP}$, (e) $\text{EL} \rightarrow \text{BANP}$ e (f) $\text{EL} \rightarrow \text{BANR}$	15
Figura 3.1: Fluxograma da síntese utilizando o hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	22
Figura 4.1: Difratoograma do pó obtido pelo método de coprecipitação sem processamento no HTMW.....	30
Figura 4.2: Difratoogramas do CaTiO_3 obtido pelo HTMW em diferentes tempos.	31
Figura 4.3: Difratoograma do CaTiO_3 puro e dopado com Tm (III).....	33
Figura 4.4: Difratoograma do CaTiO_3 puro e dopado com Yb(III).	33
Figura 4.5: Difratoogramas do CaTiO_3 puro e dopado com Yb(III) e Tm (III).	34
Figura 4.6: Ficha cristalográfica ICDD nº 22-0153 do CaTiO_3	34
Figura 4.7: Espectro de absorção óptica do CaTiO_3	39
Figura 4.8: Espectros de fotoluminescência do CT processados por diferentes tempos.....	40
Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência das amostras de CT puro e dopado com Yb (III) e Tm (III).	41

Figura 4.10: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 8 minutos no HTMW.....	44
Figura 4.11: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 0,5 minuto no HTMW.	45
Figura 4.12: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 2 minutos no HTMW.....	45
Figura 4.13: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 4 minutos no HTMW.....	46
Figura 4.14: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 8 minutos no HTMW.....	47
Figura 4.15: Fotomicrografia do CT:Tm _{1%}	48
Figura 4.16: Fotomicrografia do CT:Yb _{1%}	48
Figura 4.17: Fotomicrografia do CT:Yb _{0,25%} Tm _{0,75%}	49
Figura 4.18: Fotomicrografia do CT:Yb _{0,75%} Tm _{0,25%}	49
Figura 4.19: Fotomicrografia do CT:Yb _{0,5%} Tm _{0,5%}	50
Figura 4.20: Fotomicrografia do CT.....	51
Figura 4.21: Fotomicrografia do CT:Yb _{1%} Tm _{1%}	52
Figura 4.22: Fotomicrografia do CT:Yb _{0,5%} Tm _{0,5%} , indicando EDS da região 1.	52
Figura 4.23: Fotomicrografia do CT:Yb _{0,5%} Tm _{0,5%} , indicando EDS da região 2.	53

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Diferentes formas de luminescência.....	13
Tabela 1.2: Transições possíveis no processo de luminescência.	14
Tabela 3.1: CaTiO_3 obtido em diferentes tempos de processamento no HTMW a 140°C	19
Tabela 3.2: CaTiO_3 dopado com íons terras-raras, obtido a 140°C por 8 minutos.....	19
Tabela 3.3: Reagentes utilizados na síntese.....	20
Tabela 4.1: Planos cristalinos do CaTiO_3	31
Tabela 4.2: Tamanho médio do cristalito do CT processado no HTMW em diferentes tempos, a 140°C e aproximadamente 3 atm.	35
Tabela 4.3: Tamanho médio do cristalito do CT puro e dopado com terras-raras, obtido a 140°C por 8 minutos e aproximadamente 3 atm.	35
Tabela 4.4: Parâmetros de rede das amostras de CT dopado com terras-raras, obtidos a 140°C e aproximadamente 3 atm.	36
Tabela 4.5: “Gap” óptico do CT puro e dopado com os íons terras-raras.	39
Tabela 4.6: Resultados de EDS das amostras de CT, $\text{CT:Yb}_{1\%}\text{Tm}_{1\%}$ e $\text{CT:Yb}_{0,5\%}\text{Tm}_{0,5\%}$	55

Sumário

1. INTRODUÇÃO	2
1.1. Estrutura Perovskita	2
1.2. Terras-raras	4
1.3. Síntese Hidrotérmica Assistido por Micro-ondas (HTMW).....	7
1.4. Emissão Fotoluminescente	12
2. OBJETIVOS	18
2.1. Objetivo Geral.....	18
2.2. Objetivos Específicos	18
3. METODOLOGIA	20
3.1. Materiais e Métodos	20
3.1.1. Processamento por HTMW	22
3.2. Caracterização.....	23
3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	23
3.2.1.1. Cálculo da Largura à meia Altura (FWHM) e Tamanho do Cristalito (TC)	24
3.2.1.2. Parâmetros de rede	25
3.2.2. Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-vis).....	25
3.2.3. Cálculo do “gap” Óptico	26
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG -MEV)	26
3.2.5. Espectroscopia Dispersiva de Raios X.....	27
3.2.6. Emissão Fotoluminescente	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1. Difração de Raios X	30
4.1.1. Tamanho médio do Cristalito (TC) e Parâmetros de Rede....	36
4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (Uv-vis)	38
4.3. Emissão Fotoluminescente (FL)	40
4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Emissão de Campo (FEG/MEV).....	44
4.5. Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDS)	52
5. CONCLUSÃO.....	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	60

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estrutura Perovsquta

O mineral titanato de cálcio (CaTiO_3) é conhecido como perovsquta e possui estrutura que é modelo para inúmeros sólidos do tipo ABX_3 , onde A e B são cátions e X é um ânion. O CaTiO_3 (CT) tem atraído grande interesse e representa a mais importante classe de óxidos mistos. [1]

A maior classe de perovsqutas é aquela em que X é o íon óxido (O^{2-}), porém é possível que fluoretos, cloretos, hidretos, carbetos e sulfetos formem estrutura similar a perovsquta. Os óxidos com estrutura perovsquta compõem uma ampla família de materiais cerâmicos cristalinos. [2, 3] Nos óxidos, a soma das cargas dos cátions A e B devem totalizar +6, visto que a carga do O é -2. O sítio A pode ser ocupado por um metal alcalino, alcalino terroso ou um terra-rara e o sítio B é normalmente ocupado por um metal de transição como Ti, Co, Mn e Sn.

Na literatura são conhecidas inúmeras perovsqutas simples com fórmula estequiométrica $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ e $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ como o BaTiO_3 (titanato de bário) e LaAlO_3 (aluminato de lantânio), respectivamente. Esse número é ainda maior quando os cátions são substituídos formando perovsqutas compostas com fórmula $\text{A}^{2+}(\text{B}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{A}^{2+}(\text{B}^{3+}_{1/2}\text{B}^{5+}_{1/2})\text{O}_3$ como o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ e $\text{La}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ir}_{1/2})\text{O}_3$. [2-4]

Na sua forma ideal a estrutura perovsquta (ABO_3) é cúbica, Figura 1.1, o átomo A é o cátion modificador de rede e está localizado nos vértices do cubo possuindo número de coordenação 12. O cátion B é o formador de rede e ocupa um sítio octaédrico localizado no centro da cela unitária, estando coordenado a 6 átomos de oxigênio. [3, 4]

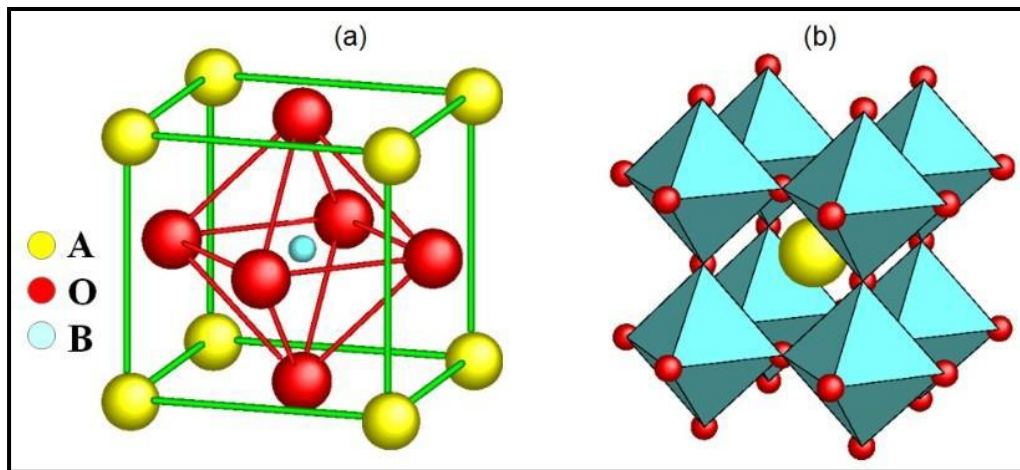


Figura 1.1: Estrutura perovskita do CaTiO_3 . (a) Cella unitária. (b) Visualização a partir do poliedro BO_6 .

A estrutura perovskita está intimamente ligada aos materiais que apresentam interessantes propriedades elétricas e ópticas que incluem ferroeletricidade, piezoeletricidade e a luminescência, por esses motivos materiais que possuem essa estrutura, principalmente zirconatos (AZrO_3) e titanatos (ATiO_3) ($A = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}$ e Pb), estão sendo frequentemente estudados nas últimas décadas. [2, 3]

Na área de dispositivos optoeletrônicos o CT dopado com terras-raras apresenta diversas aplicações e tem despertado grande atenção devido às suas amplas propriedades de luminescência [1, 5-8], alta estabilidade química [9], aplicações promissoras em displays de emissão de campo [10] e em diodos emissores de luz. [11]

As diferentes propriedades apresentadas pela perovskita estão diretamente relacionadas às distorções que esse tipo de estrutura pode sofrer. Frequentemente a estrutura perovskita cúbica é encontrada distorcida para sistemas com simetria ortorrômbica ou romboédrica, essas distorções ocorrem devido às diferenças no raio iônico dos elementos presentes na estrutura. [12-14]

A estrutura perovskita distorcida será formada se um fator de tolerância, t , estiver limitado entre os valores 0,8 e 1. A partir da Equação 1.1 obtém-se o fator de tolerância.

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

onde, r_A é o raio do cátion A, r_B é o raio do cátion B e r_O o raio do íon óxido.

Para íons de tamanho ideal em uma estrutura cúbica, t possui valor unitário. O fator de tolerância torna-se diferente da unidade quando os raios iônicos dos cátions divergem do ideal, ocasionando as distorções para sistemas com estrutura romboédrica ou ortorrômbica. Valores de t mais próximos da unidade favorecem distorções para estrutura romboédrica, já valores mais afastados originam estruturas distorcidas para sistemas ortorrômbicos. [12, 15]

Desse modo a estrutura perovskita possui a vantagem de alta flexibilidade para acomodar uma grande variedade de um ou mais cátions com diferentes estados de oxidação nos sítios A e B, possibilitando um maior controle das propriedades físicas e químicas e a manutenção da estrutura básica, mesmo com a presença de altas concentrações de defeitos. [16]

1.2. Terras-raras

Os elementos químicos conhecidos como terras-raras (TR), Figura 1.2, compreendem a família dos lantanídeos, começando pelo lantânio ($_{57}\text{La}$) até o lutécio ($_{71}\text{Lu}$), acrescidos do escândio ($_{21}\text{Sc}$) e ítrio ($_{39}\text{Y}$). [17] Esses elementos receberam essa denominação “terra” devido à aparência terrosa de seus óxidos, o termo “rara” está relacionado à dificuldade de extração desses elementos. Esse termo não é muito apropriado, pois alguns TR como o túlio (0,5 ppm) e o lutécio (0,08 ppm), que são os TR menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm). [18-20]

Pode-se notar que os raios atômicos e iônicos diminuem ao longo da série com o aumento do número atômico, esse fato é conhecido como contração lantanídica. Com o aumento do número atômico, o número de elétrons $4f$ aumenta progressivamente em uma unidade, porém a blindagem imperfeita de um elétron $4f$ por outro resulta em um aumento da carga nuclear efetiva, promovendo a redução no tamanho do átomo. O aumento no raio atômico apresentado pelos elementos Eu ($Z = 63$) e Yb ($Z = 70$) decorre do fato de que estes elementos apresentam camada de valência semi-preenchida e completa, respectivamente. [2, 18, 22]

A propriedade mais relevante dos elementos terras-raras é que, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos possuem a camada $4f$ incompleta. Além disso, os íons TR possuem um grande número de níveis que podem proporcionar emissões desde o infravermelho até o ultravioleta, sendo muitas na região do visível. [23]

As diversas aplicações desses elementos químicos são devido às suas excelentes propriedades, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. Os TR são aplicados em diversos ramos na indústria, por exemplo, na catálise, materiais luminescentes, vidros, laser e materiais magnéticos. [19]

Íons terras-raras são utilizados para dopar óxidos do tipo perovskita a fim de provocar mudanças no comportamento óptico, ou melhorar a capacidade de resposta desses materiais. [5] Os materiais dopados com esses íons estão sendo largamente estudados, pois podem ser aplicado a painéis de exibição de plasma, display de emissão de campo, diodos emissores de luz (LEDs), tubos de raios catódicos, e dispositivos optoeletrônicos. [24-26]

Recentemente titanatos dopados com íons terras-raras tem atraído muitas atenções devido as suas promissoras propriedades luminescentes e potencial aplicação como LEDs. [10, 27]

1.3. Síntese Hidrotérmica Assistido por Micro-ondas (HTMW)

Nos últimos anos, as pesquisas têm se intensificado no sentido de desenvolver novos métodos de processamento de materiais que oferecem mais vantagens, como uma maior rapidez e menor custo, em relação ao processo convencional atualmente utilizado, a fim de melhorar as propriedades físicas e químicas desses materiais para serem aplicados em novas tecnologias. [28] Neste sentido a síntese hidrotérmica assistido por micro-ondas tem se mostrado um método potencial para a produção de pós-cerâmicos, principalmente pela sua versatilidade e baixo consumo de energia. [29]

Micro-ondas são radiações eletromagnéticas não ionizantes, que se estendem na região do espectro de 1 mm até cerca de 1m, o que corresponde ao delta de frequência de 300.000 MHz. No espectro eletromagnético, as micro-ondas situam-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio, como pode se observar na Figura 1.4. [30, 31]

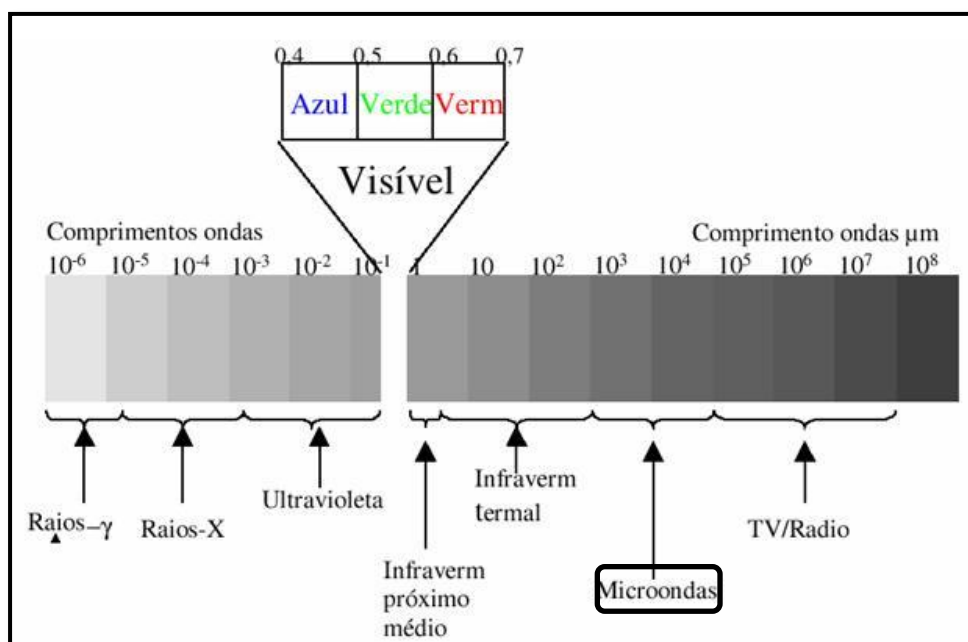


Figura 1.4: Localização das micro-ondas no espectro eletromagnético. [30]

A energia de micro-ondas transforma-se em calor dentro do material, o que resulta em regra geral, em significativa economia de energia e redução do tempo de processamento, o que vem mostrando ser o fator decisivo na aceitação do uso das micro-ondas em muitas aplicações industriais. [32-35]

Dentre as muitas aplicações possíveis, como radares de aviação civil, aparelhos de telefonia celular e fornos de micro-ondas domésticos, a radiação de micro-ondas tem sido amplamente utilizada como uma nova rota para alcançar processamentos superiores em materiais cerâmicos, poliméricos e, em menor escala, em materiais metálicos. [36, 37]

O processamento hidrotérmico assistido por micro-ondas, HTMW, oferece muitas vantagens distintas sobre a síntese convencional. Incluem o aquecimento rápido até à temperatura de cristalização por aquecimento volumétrico, resultando na nucleação homogênea, acelerada supersaturação pela rápida dissolução dos precipitados e, eventualmente, um tempo de cristalização mais curto em comparação com o aquecimento convencional. Além disso, é energeticamente eficiente e econômica. [38-42] E ainda é uma técnica pouco utilizada.

A síntese utilizando o sistema HTMW, Figura 1.5, consiste em um forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador de temperatura contendo um reator de teflon no qual é inserido um copo coletor, também de teflon, que recebe a mistura reacional. O sistema também é composto por termopar, junta de vedação em silicone, parafusos, manômetro para monitoramento da pressão, válvula de segurança e um forno de micro-ondas. [43]



Figura 1.5: Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. [44]

No sistema HTMW, o aquecimento da solução e processamento do material de interesse é direto e homogêneo. Com a associação do processo hidrotérmico com a irradiação de micro-ondas, o gradiente térmico quase não existe, tendo-se assim uma nucleação homogênea, um crescimento de partícula uniforme e, conseqüentemente, uma distribuição uniforme no tamanho das partículas. [5] Assim, a síntese HTMW proporciona rápido tratamento térmico que envolve mecanismo de polarização iônica e dipolar, e o efeito não-térmico resultante da variação do campo eletromagnético, que oscila na frequência de 2,45 GHz. Estes efeitos não-térmicos podem resultar num aumento da taxa de difusão, redução na energia de ativação pela polarização, por altas temperaturas localizadas em regiões microscópicas ou por relaxação dielétrica dos nanomateriais. [43]

Durante a síntese, o aquecimento se dá no interior do óxido, e dele é transferido para as vizinhanças, Figura 1.6a. Neste caso, o material susceptível contribui com o aumento da temperatura do sistema. Enquanto que no método de síntese hidrotérmica convencional o material

começa a se aquecer a partir da sua superfície e esta transfere energia térmica para o óxido que está sendo processado, Figura 1.6b. [43]

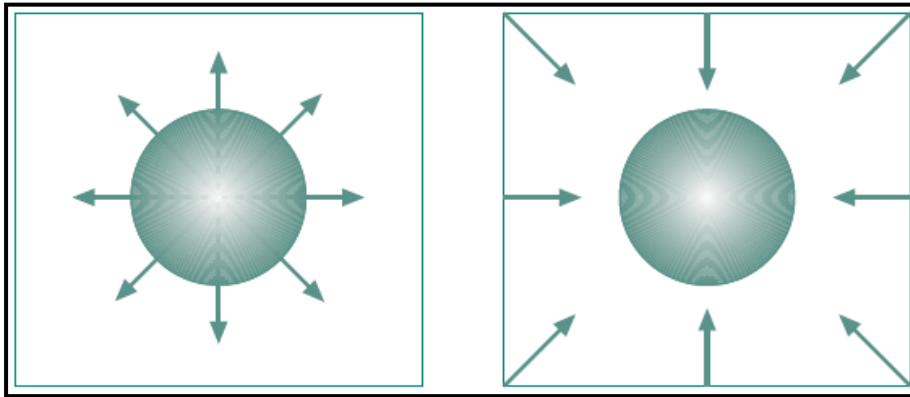


Figura 1.6: Direção do fluxo de calor no aquecimento a) por micro-ondas b) de convecção convencional. [43]

O aquecimento provocado pelas micro-ondas é também chamado de aquecimento dielétrico, e existem dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor. [45] O primeiro deles é chamado rotação de dipolo, e relaciona-se com o alinhamento das moléculas (que tem dipolos permanentes ou induzidos) com o campo elétrico aplicado. Estes movimentos das moléculas excitadas perturbam as outras moléculas, não excitadas, de modo que o conjunto é aquecido através das colisões geradas. O segundo mecanismo é chamado de condução iônica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção, que acontecem através da migração de íons dissolvidos quando sob a ação de um campo eletromagnético. [46]

A Equação 1.2 descreve a eficiência de conversão da radiação eletromagnética que um material recebe, a uma dada frequência, em calor: [46]

$$\tan.\delta = \epsilon'' / \epsilon' \quad (1.2)$$

Onde, ϵ'' é o fator de perda dielétrica e mede a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. ϵ' é a constante dielétrica e quantifica a capacidade do material em armazenar energia

eletromagnética. A razão, ϵ''/ϵ' , chamada de fator de dissipação, significa a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor. Quanto maior o valor do fator de dissipação mais a substância é aquecida por micro-ondas. [46]

Os materiais podem ser divididos basicamente em três categorias em relação a sua forma de interação com as micro-ondas, Figura 1.7. Os materiais transparentes as micro-ondas permitem a total passagem das ondas através de si, sem perdas significativas de energia. O CaTiO_3 enquadra-se nessa classe de materiais. Os materiais opacos refletem as ondas eletromagnéticas, sendo os metais os principais representantes dessa categoria. A última categoria de materiais pode ser dividida em duas. A primeira subdivisão abrange os materiais com elevadas perdas dielétricas, que contêm uma ou mais fases. Esses materiais interagem com as micro-ondas absorvendo-as eficientemente, o que provoca o seu rápido aquecimento. A segunda subdivisão é a categoria de materiais de absorção mista, em que a matriz é um isolante com baixas perdas, e a fase dispersa (ou fases) é constituída por materiais com elevadas perdas dielétricas. [32]

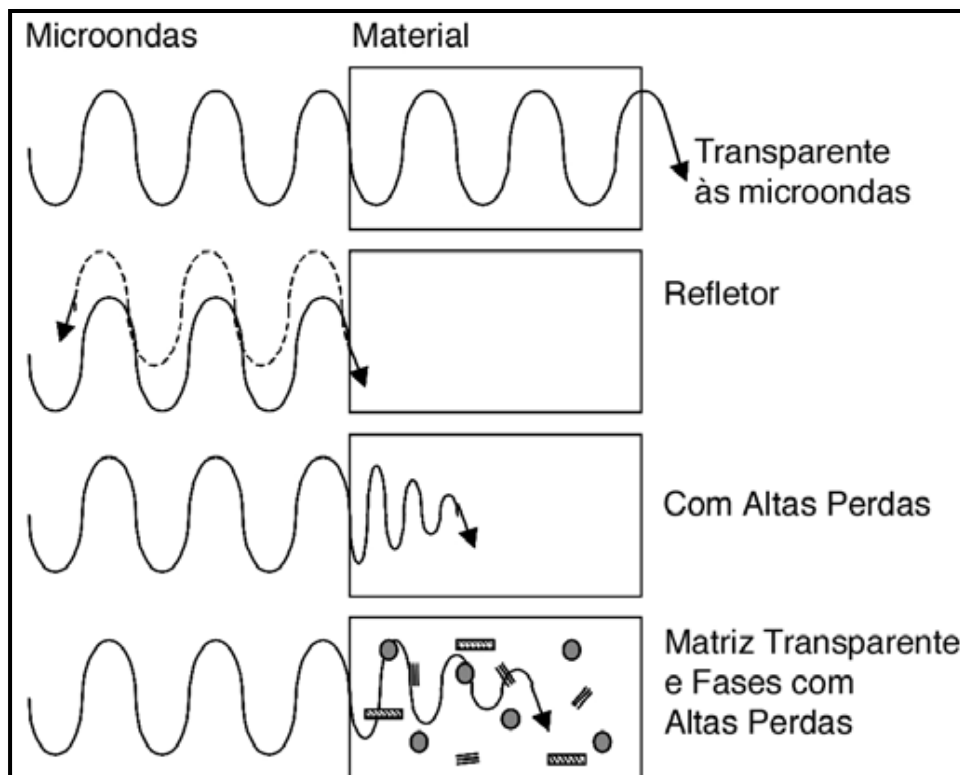


Figura 1.7: Interação das micro-ondas com o material. [47]

1.4. Emissão Fotoluminescente

A palavra luminescência tem origem no latim (lúmen = luz), citada inicialmente em 1888 como luminescenz pelo físico e historiador Eilhardt Wiedemann para descrever todos os fenômenos de emissão de luz que não estão relacionados com a elevação da temperatura (fenômeno da incandescência). [48]

Um material luminescente é aquele que tem capacidade de converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. A luminescência é a generalização do fenômeno de absorção de um fóton de maior energia e a emissão de um fóton de menor energia. [49, 50]

O processo de luminescência pode ser esquematicamente representado pela Figura 1.8, que mostra a excitação de um elétron do estado fundamental (E_0) através da absorção de energia excitante, Figura 1.8(a), para o estado excitado (E_5). Quando ocorre a excitação o elétron deixa no estado fundamental um buraco. Pelas leis físicas os elétrons

possuem tendência a retornar ao estado fundamental, sendo que para isso o elétron deve emitir energia excedente, e na emissão luminescente o faz na forma de emissão de radiação eletromagnética, Figura 1.8(b). Se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno o material tende a apresentar um decaimento de energia não radiativo, Figura 1.8(c), e ao invés de emitir fótons de luz, ocorre emissão de fônons, liberando energia na forma de calor. [49]

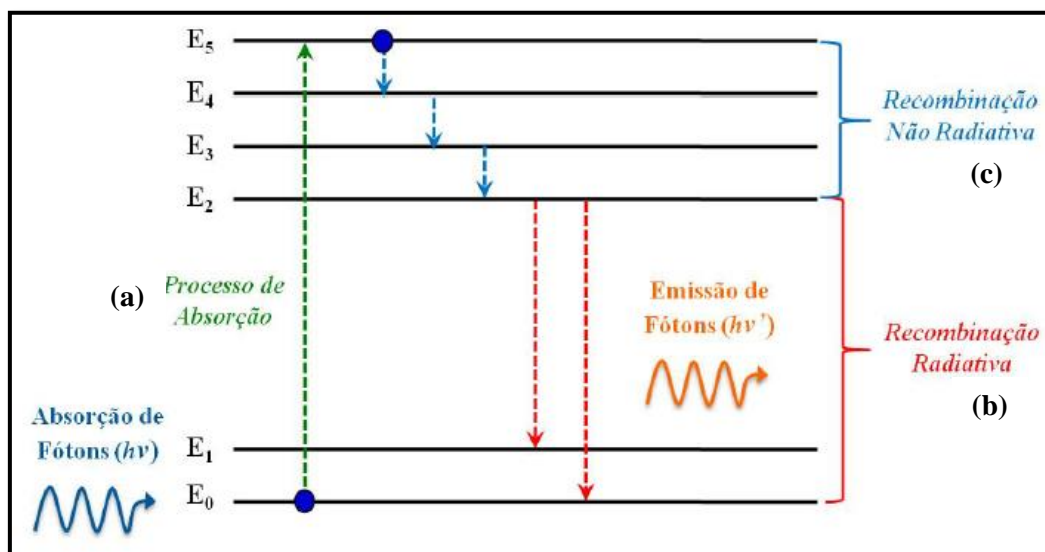


Figura 1.8: (a) Processo de absorção, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo.

Existem vários tipos de luminescência as quais diferem entre si pelo tipo de energia utilizada para provocar a excitação, onde as principais fontes de energia são mostradas na Tabela 1.1:

Tabela 1.1: Diferentes formas de luminescência.

Fonte excitante	Luminescência
Feixe de elétrons	Catodoluminescência
Voltagem elétrica	Eletroluminescência
Reação química	Quimioluminescência
Temperatura abaixo do ponto de incandescência	Termoluminescência
Radiação eletromagnética	Fotoluminescência

A propriedade fotoluminescente (FL) sempre despertou o interesse da comunidade científica, principalmente a partir da descoberta da fotoluminescência a temperatura ambiente, o que favorece as aplicações tecnológicas como em diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibra ópticas. [51]

Na literatura encontram-se vários modelos que explicam essa propriedade óptica e entre eles existe um consenso de que a desordem estrutural é responsável pela emissão fotoluminescente. Um material totalmente ordenado ou um totalmente desordenado não apresenta FL. Sendo assim, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material apresentar essa propriedade óptica. [52]

A adição de dopantes gera desordem em um material, o que provoca a formação de vários níveis de energia dentro do “gap” (intervalo entre a banda de valência e a banda de condução) que são fundamentais no processo de emissão FL. Os níveis intermediários podem ser utilizados na recombinação do par elétron-buraco responsável pela emissão fotoluminescente.

Segundo Bhat *et al* [53], o processo de decaimento radiativo, luminescência, em semicondutores ocorre devido à recombinação elétron-buraco, e essa recombinação pode ter origem em seis diferentes tipos de transição, produzindo emissão FL com comprimento de onda diferente. A Tabela 1.2 mostra as transições possíveis no processo de luminescência.

Tabela 1.2: Transições possíveis no processo de luminescência.

Transições possíveis	Representação
Elétron livre e um buraco livre	$EL \rightarrow BL$
Elétron armadilhado em um estado de energia raso e um buraco livre	$EANR \rightarrow BL$
Elétron armadilhado em um estado de energia profundo e um buraco livre	$EANP \rightarrow BL$
Par elétron-buraco armadilhados em estados de energia profundos	$EANP \rightarrow BANP$
Elétron livre e um buraco armadilhado em um estado profundo	$EL \rightarrow BANP$
Elétron livre e um buraco armadilhado em um estado raso	$EL \rightarrow BANR$

Essas transições são representadas na Figura 1.9.

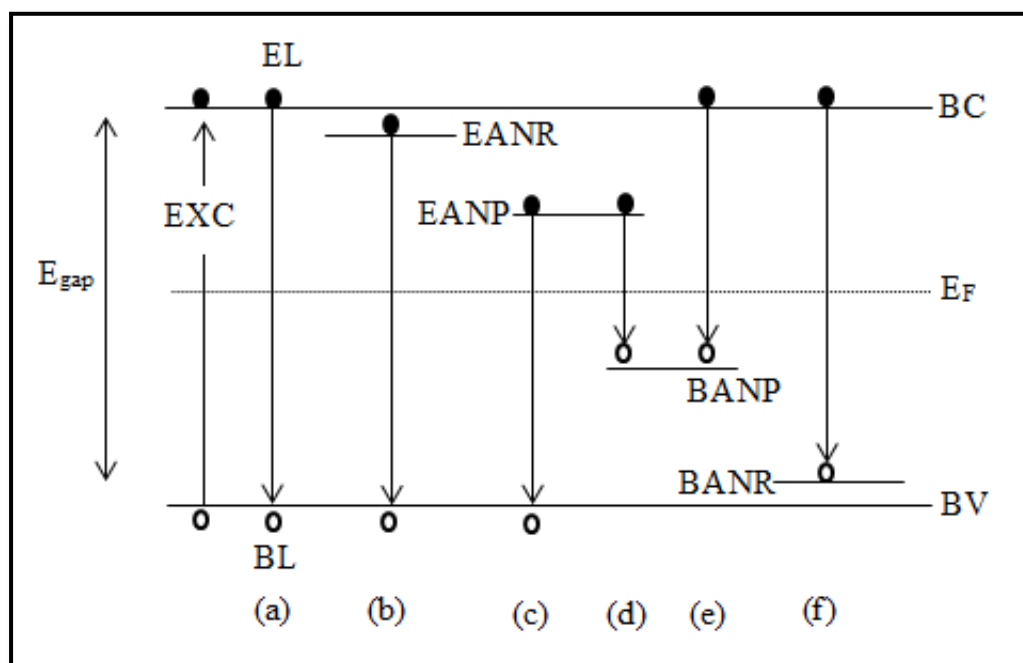


Figura 1.9: Transições possíveis que originam a emissão FL em semicondutores: (a) $EL \rightarrow BL$, (b) $EANR \rightarrow BL$, (c) $EANP \rightarrow BL$, (d) $EANP \rightarrow BANP$, (e) $EL \rightarrow BANP$ e (f) $EL \rightarrow BANR$.

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Sendo que estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas. [54]

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo estudar a propriedade fotoluminescente do titanato de cálcio dopado com diferentes concentrações de íons terras-raras, especificamente Yb (III) e Tm (III), ($\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$). Os materiais foram obtidos pelo método de coprecipitação e processadas utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HTMW).

2.2. Objetivos Específicos

- Sintetizar o titanato de cálcio puro e dopado com Tm (III) e Yb (III), em diferentes concentrações, pelo método de coprecipitação e processadas utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.
- Caracterizar estruturalmente o $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ por difração de raios X.
 - Realizar o refinamento dos parâmetros de rede.
 - Estimar o tamanho médio do cristalito (TC) das amostras.
- Caracterizar morfologicamente o $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FEG-MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).
- Caracterizar quantitativamente os elementos químicos por EDS.
- Caracterizar opticamente o $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ por espectroscopia de absorção Ultravioleta–visível (UV-Visível) para determinar o “gap” óptico.
- Avaliar as propriedades ópticas do $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ por emissão fotoluminescente.

CAPÍTULO 3

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais e Métodos

Os materiais de interesse, que são listados nas Tabelas 3.1 e 3.2, foram obtidos pelo método de coprecipitação e processadas utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HTMW).

Tabela 3.1: CaTiO_3 obtido em diferentes tempos de processamento no HTMW a 140°C e aproximadamente 3 atm.

Tempo de processamento a 140°C do CaTiO_3 (minutos)
0,5
2
4
8

Tabela 3.2: CaTiO_3 dopado com íons terras-raras, obtido a 140°C por 8 minutos e aproximadamente 3 atm.

Material Sintetizado	Representação
CaTiO_3	CT
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{1%}
$\text{Ca}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{TiO}_3$	CT:Tm _{1%}
$\text{Ca}_{0,995}\text{Yb}_{0,005}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{0,5%}
$\text{Ca}_{0,995}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$	CT:Tm _{0,5%}
$\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Tm}_{0,01}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{1%} Tm _{1%}
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{0,5%} Tm _{0,5%}
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,0025}\text{Tm}_{0,0075}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{0,25%} Tm _{0,75%}
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,0075}\text{Tm}_{0,0025}\text{TiO}_3$	CT:Yb _{0,75%} Tm _{0,25%}

A Tabela 3.3 apresenta os reagentes utilizados na síntese. Os precursores dos íons metálicos foram solubilizados em água destilada, obedecendo à estequiometria desejada.

Tabela 3.3: Reagentes utilizados na síntese.

Reagente	Fórmula química	Procedência (pureza)
Oxissulfato de titânio (IV)	TiOSO ₄	Aldrich (99,9%)
Cloreto de cálcio (II) dihidratado	Ca(Cl) ₂ · 2H ₂ O	Vetec (99%)
nitrato de itérbio (III) pentahidratado	Yb(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	Aldrich (99,9%)
nitrato de túlio (III) pentahidratado	Tm(NO ₃) ₃ · 5H ₂ O	Aldrich (99,9%)
Hidróxido de potássio	KOH	Qhemis

As soluções precursoras de interesse foram misturadas e transferidas para o copo coletor de Teflon do sistema hidrotérmico, e mantidas sob constante agitação. Foi adicionado 50 mL de solução de KOH (6 M), para agir como agente mineralizador e obter um pH 14. Esse procedimento promove a coprecipitação do hidróxido de titânio amorfo (TiO(OH)₂), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), hidróxido de itérbio (Yb(OH)₃) e/ou hidróxido de túlio (Tm(OH)₃) formando a mistura reacional. [5]

A suspensão obtida no copo de teflon foi transferida para o reator, que foi hermeticamente selado e colocado no sistema hidrotérmico. A mistura reacional de CT puro foi tratada a 140 °C sob pressão de aproximadamente 3 atm, por diferentes tempos de processamento, anteriormente apresentadas na Tabela 3.1, e as amostras de CT dopadas com os íons terras-raras foram processadas unicamente a 8 minutos.

Após o período de processamento o reator foi arrefecido naturalmente a temperatura ambiente, o precipitado obtido foi centrifugado e lavado inúmeras vezes com água destilada para total remoção do hidróxido de potássio presente, e em seguida seco a 80 °C por 12 horas. O pó obtido foi caracterizado estruturalmente, morfologicamente e a propriedade fotoluminescente estudada.

O fluxograma da síntese é mostrado na Figura 3.1.

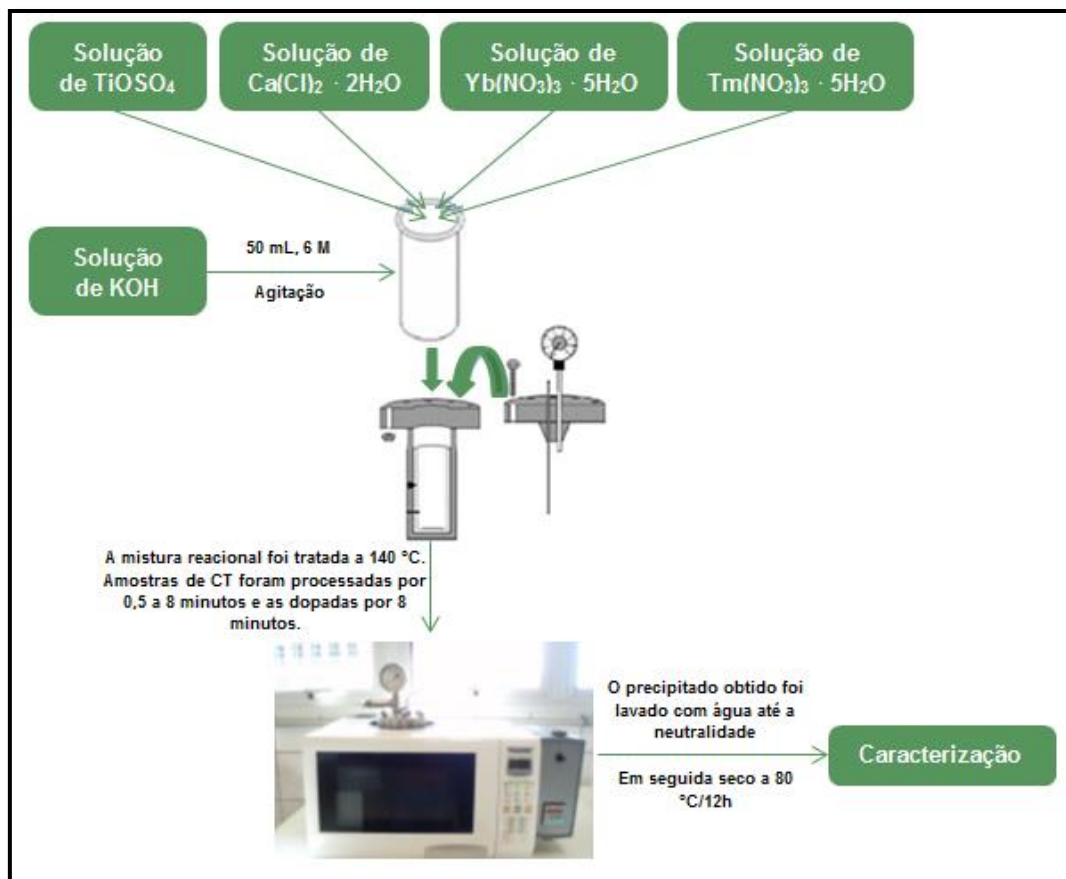


Figura 3.1: Fluxograma da síntese utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas.

3.1.1. Processamento por HTMW

Os principais métodos de obtenção de óxidos são através da reação de estado sólido e pelo método dos precursores poliméricos. Apesar disso, esses não foram os métodos utilizados nesse trabalho, pois são necessários elevadas temperaturas de calcinação e o tempo para finalização da síntese é maior.

A síntese pelo método de coprecipitação foi o escolhido nesse trabalho, pois, não se faz necessário elevadas temperaturas, obtêm-se amostras com elevado grau de homogeneidade química, é um método que pode ser aplicado em diversos materiais, e ainda o processo de lavagem facilita a eliminação de impurezas solúveis. Neste método ocorre à dissolução dos sais precursores em solução aquosa, com a

formação de espécies iônicas que darão origem ao óxido em questão que será precipitado na forma e na quantidade ideal.

Para a obtenção dos materiais de interesse o processamento por HTMW foi utilizado a fim de reduzir o tempo de síntese, pois essa técnica de processamento é rápida, é de baixo custo, uma vez que se utiliza um forno de micro-ondas doméstico adaptado, produz partículas manométricas com baixa distribuição de tamanho e alta pureza atribuída a uma nucleação rápida e homogênea na mistura. Embora isso, ainda é uma técnica pouco utilizada.

3.2. Caracterização

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por DRX para analisar se o sistema é monofásico e também estimar o tamanho médio do cristalito.

Quando se aplica o feixe monocromático de raios X sobre a amostra, ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X, pelos planos cristalinos da amostra. As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas/picos de difração que é relacionado ao espaçamento entre os planos do retículo cristalino e à intensidade da reflexão, num ângulo de difração igual ao de incidência, o que possibilita a caracterização da fase. Para que a difração de raios X ocorra é necessário que a Lei de Bragg, Equação 3.1, seja satisfeita:

$$2d \operatorname{sen} \Theta = n\lambda \quad (3.1)$$

onde, n é um número inteiro, d é a distância interplanar, Θ é o ângulo de incidência do raio X e λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento, mais

particularmente na engenharia e ciência de materiais, engenharias metalúrgica, química e de minas, além de geociências, dentre outros. [55]

O padrão de difração de um sólido é único para cada tipo de cristal. Dessa forma, é possível descobrir a composição de materiais através da difração de raios X. De uma maneira simples, uma rede cristalina pode ser definida como composta de arranjos atômicos ou moleculares cuja estrutura repete-se numa forma periódica tridimensional. Essa definição é o que se convencionou a chamar ordem estrutural à longa distância. [2]

Quando o feixe de raios X incide em uma amostra, o faz em ângulos variáveis, de tal maneira que, construindo um gráfico do ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada X a intensidade do pico gerado devido à interferência construtiva das ondas espalhadas obtém-se uma série de picos conhecido como padrão de difração ou difratograma da amostra. [2]

Os difratogramas foram obtidos na Universidade Federal de Goiás – Campus Catalão por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 5 a 80° e comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pelo método computacional, com base na ficha cristalográfica ICDD n° 22–0153. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.2.1.1. Cálculo da Largura à meia Altura (FWHM) e Tamanho do Cristalito (TC)

Além da caracterização da fase a técnica de DRX possibilita calcular o tamanho médio do cristalito das amostras, a partir da equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \Theta} \quad (3.2)$$

em que D representa o tamanho médio do cristalito, k uma constante empírica cujo valor depende da forma da partícula, sendo 0,9 para partículas esféricas de tamanho uniforme e 1,0 para as outras formas [56], λ o comprimento da radiação eletromagnética utilizada, Θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura a meia altura do pico de difração, que é corrigida pela Equação 3.3:

$$\beta^2 = (FWHM_{amostra})^2 - (FWHM_{padrão})^2 \quad (3.3)$$

onde, $FWHM_{amostra}$ é a largura a meia altura do pico difratado da amostra (com intensidade 100%) e $FWHM_{padrão}$ a largura a meia altura de um pico difratado do padrão a uma região próxima ao pico da amostra a ser analisado.

3.2.1.2. Parâmetros de rede

Para determinar os parâmetros de rede dos materiais obtidos foi utilizado o programa *rede93*[®]. Baseado no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede e o volume de uma célula unitária a partir dos dados obtidos por DRX.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção UV-Visível (UV-vis)

As medidas de espectroscopia de absorção UV-Visível foram obtidas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) na Universidade Federal de São Carlos, através de um espectrofotômetro VARIAN, CARY 5G. Em modo de reflectância difusa e variando o comprimento de onda na faixa de 200 nm a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min.

A partir dos espectros de reflectância das amostras foi possível estimar o valor do “gap” óptico desses materiais. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.2.3. Cálculo do “gap” Óptico

O “gap” óptico foi obtido pelo método de Wood e Tauc [57], nesse método a energia do “gap” está relacionada com a absorbância e a energia do fóton por meio da seguinte equação:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_g^{opt})^2 \quad (3.4)$$

em que h é a constante de Planck, α a absorbância, ν a frequência e E_g o “gap” óptico da banda.

A absorbância pode ser calculada utilizando a expressão abaixo.

$$\alpha = -\ln(R/100) \quad (3.5)$$

em que R é a reflectância.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG -MEV)

A obtenção de informação sobre morfologia e tamanho dos grãos das amostras é realizada por microscopia eletrônica de varredura. Essa técnica fornece informações a respeito da topografia, textura e de superfície de pós ou filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície da amostra, gerando novos elétrons, resultando em uma imagem que pode ser tratada de diferentes maneiras. [58, 59]

A análise da superfície das partículas do sistema $\text{Ca}_{1-(x+y)}\text{Yb}_x\text{Tm}_y\text{TiO}_3$ foi realizada em microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (FEG- MEV), Zeiss Supra 35 usando 2 a 4 kV em diferentes ampliações, disponibilizado pelo LIEC na Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

3.2.5. Espectroscopia Dispersiva de Raios X

O EDS (energy dispersive x-ray detector, EDX ou EDS) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Por EDS podem ser caracterizados elementos com número atômico superior a 11. Quando o feixe de elétrons incide sobre um mineral, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MET mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo possuem energias distintas, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos que estão presentes naquele local e assim identificar que mineral está sendo observado.

O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição mineral em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual. O uso em conjunto do EDS com o MET é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MET proporciona nítidas imagens o EDS permite sua imediata identificação.

As análises de EDS foram realizadas no Laboratório de Multiusuários de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), na Universidade Federal de Goiás.

3.2.6. Emissão Fotoluminescente

As medidas de emissão fotoluminescente foram realizadas com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 mW. O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel-Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 acoplado a um sistema de aquisição composto de 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 feitas a temperatura ambiente.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Difração de Raios X

O difratograma do CT obtido por coprecipitação, sem processamento no HTMW é mostrado na Figura 4.1. É possível notar que no difratograma da amostra antes do processamento estão presentes diversas fases e ainda não exibe a fase completa do titanato de cálcio. Sendo assim, a radiação de micro-ondas é fundamental na obtenção da fase de interesse.

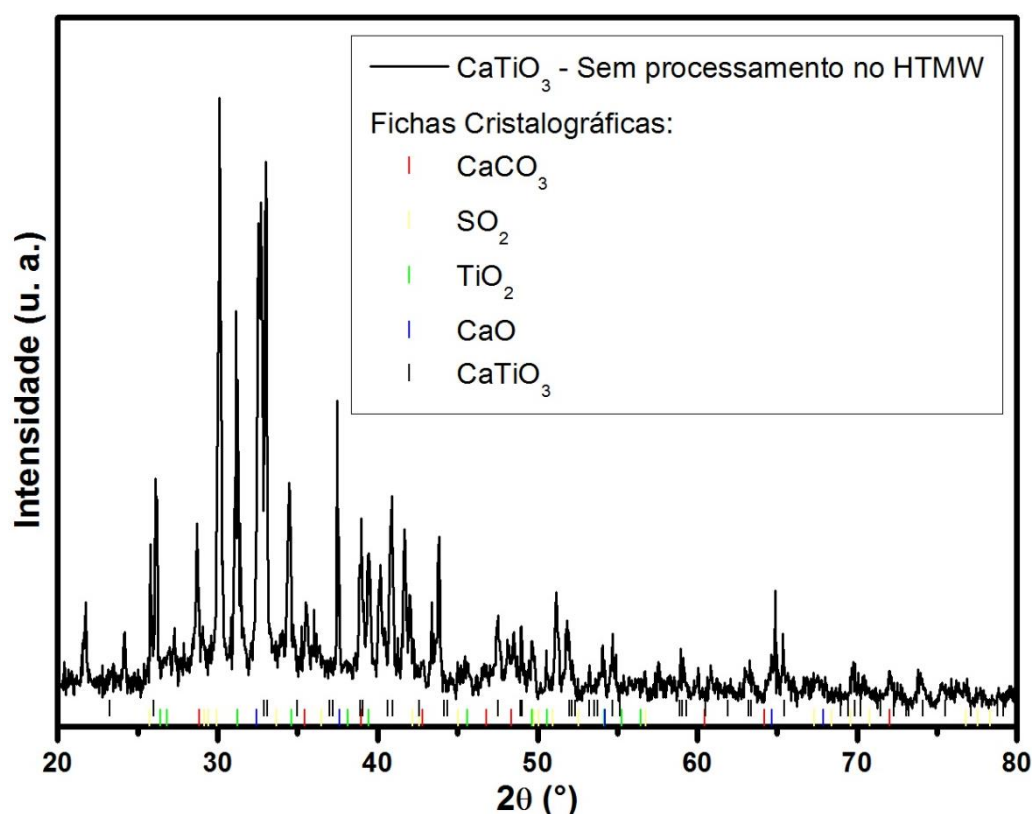


Figura 4.1: Difratograma do pó obtido pelo método de coprecipitação sem processamento no HTMW.

Moreira *et. al.* [60] reportam a síntese do CT obtido pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas por um tempo mínimo de 10 minutos onde a fase de interesse já é obtida. No presente trabalho, o CT foi sintetizado em tempos inferiores a 10 minutos para averiguar se a

fase de interesse é obtida. A Figura 4.2 apresenta os difratogramas das amostras de CT processadas por diferentes tempos no HTMW.

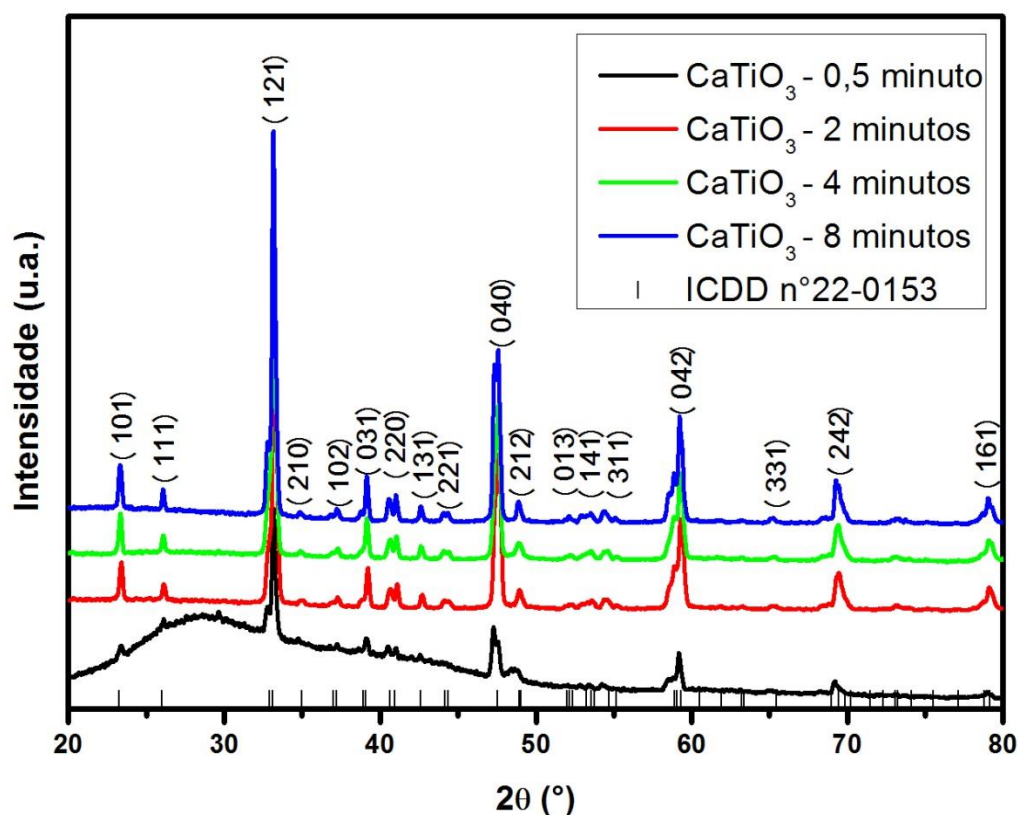


Figura 4.2: Difratogramas do CaTiO₃ obtido pelo HTMW a 140 °C, aproximadamente 3 atm e em diferentes tempos.

A partir da Figura 4.2 é possível notar no difratograma do CaTiO₃ – 0,5 minuto a formação dos picos, indicando o início do estabelecimento da fase de interesse, apesar do pouco tempo de permanência da amostra no HTMW.

As amostras submetidas a tratamento superiores à 0,5 minuto apresentam picos de difração bem definidos e à medida que se aumenta o tempo de permanência do CT no HTMW os picos ficam levemente mais intensos o que sugere um aumento na cristalinidade do material.

Os resultados de DRX mostram que curtos períodos de tempo são suficientes para obtenção da fase de interesse, o que e deve a ação das micro-ondas associada às condições de temperatura e pressão,

confirmando os relatos da literatura de que o processamento por HTMW reduz tempos de síntese. [37, 39]

Os picos de difração das amostras sintetizadas foram comparados à ficha cristalográfica ICDD nº22-0153 do CT. Acima de cada pico de difração encontram-se os planos cristalinos referentes a estrutura perovskita do tipo ortorrômbica com grupo espacial Pnma, tal como indexados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Planos cristalinos do CaTiO_3 .

2θ (°)	Plano Cristalográfico	2θ (°)	Plano Cristalográfico	2θ (°)	Plano Cristalográfico
23,2	(101)	40,7	(220)	53,6	(141)
26,0	(111)	42,6	(131)	54,7	(311)
33,1	(121)	44,1	(221)	59,3	(042)
34,9	(210)	47,5	(040)	65,5	(331)
37,2	(102)	49,0	(212)	69,5	(242)
39,0	(031)	52,3	(013)	79,2	(161)

Em função da maior cristalinidade do material com o aumento do tempo de permanência no HTMW, o tempo de 8 minutos foi utilizado na síntese das amostras de CT dopadas com os íons terras-raras.

Pode ser encontrada na literatura a síntese do CT dopado com o íon Eu (III), que é um íon terra-rara, pelo método HTMW [5], porém não foram encontrados relatos da dopagem com dois íons terras-raras e nem com Yb (III) e Tm (III). Por esse motivo esses íons foram os escolhidos para serem dopados no CT.

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 ilustram o padrão de difração das amostras de CT puro e dopado com os íons terras-raras, Yb (III) e Tm (III), obtidas pelo método de coprecipitação e processamento por HTMW, a 140 °C, por 8 minutos e aproximadamente 3 atm.

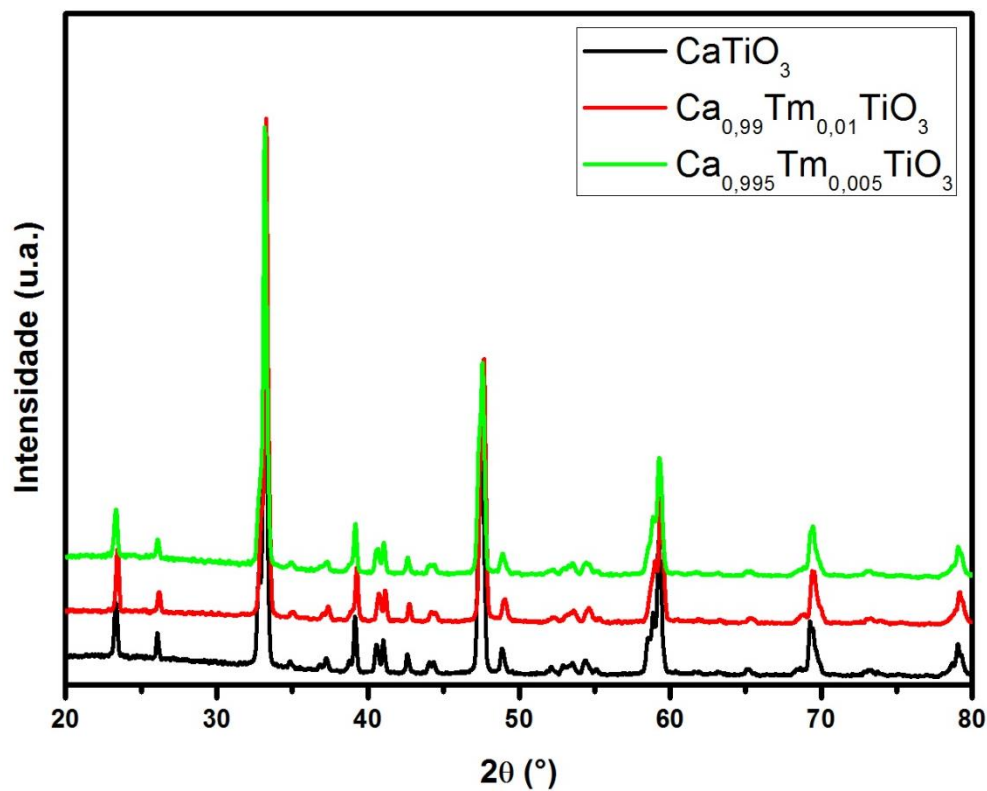


Figura 4.3: Difratoograma do CaTiO_3 puro e dopado com Tm (III).

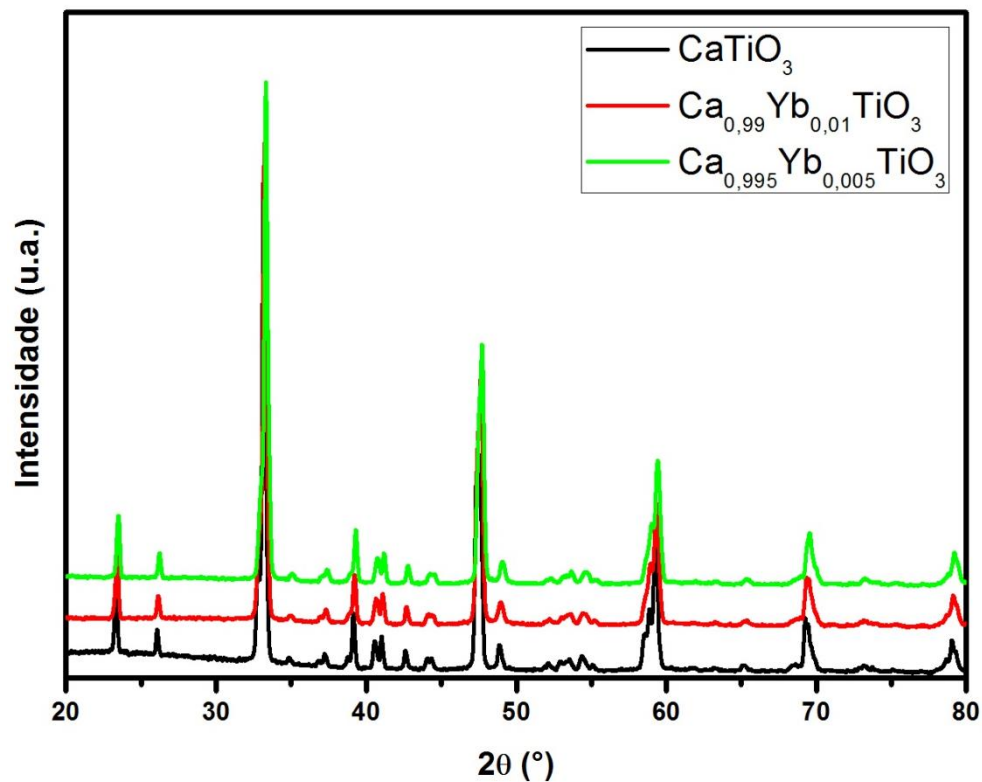


Figura 4.4: Difratoograma do CaTiO_3 puro e dopado com Yb(III).

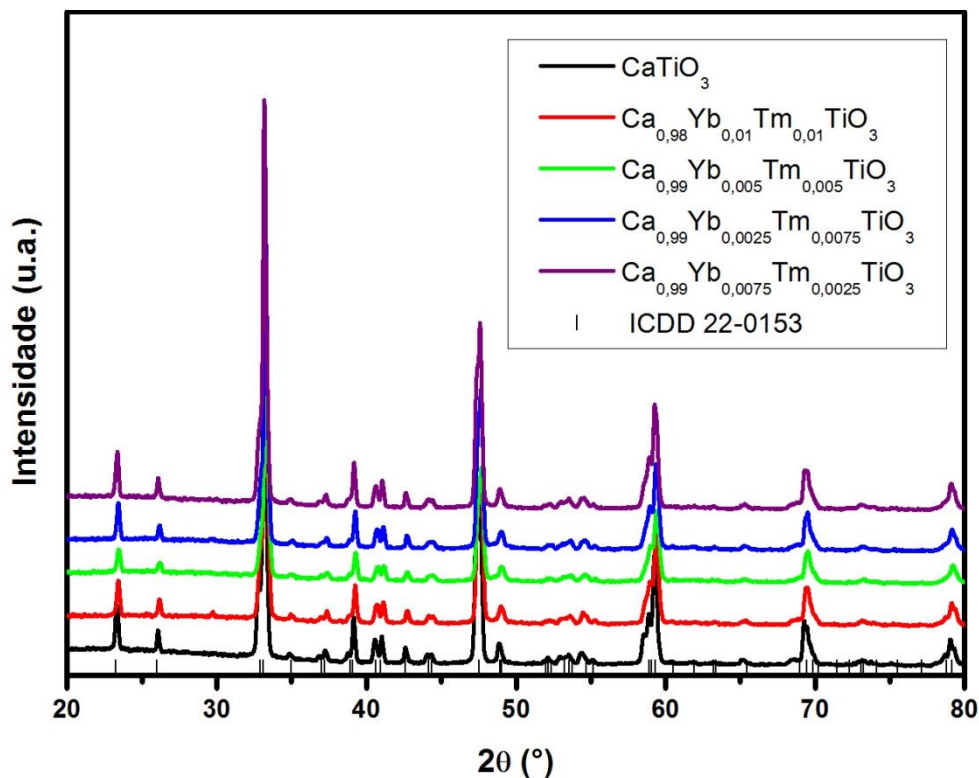


Figura 4.5: Difratoogramas do CaTiO_3 puro e dopado com Yb(III) e Tm (III).

Todas as amostras sintetizadas apresentam apenas picos relacionados à estrutura perovsquita do tipo ortorrômbica do CaTiO_3 . Esses picos de difração foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 22-0153, Figura 4.6.

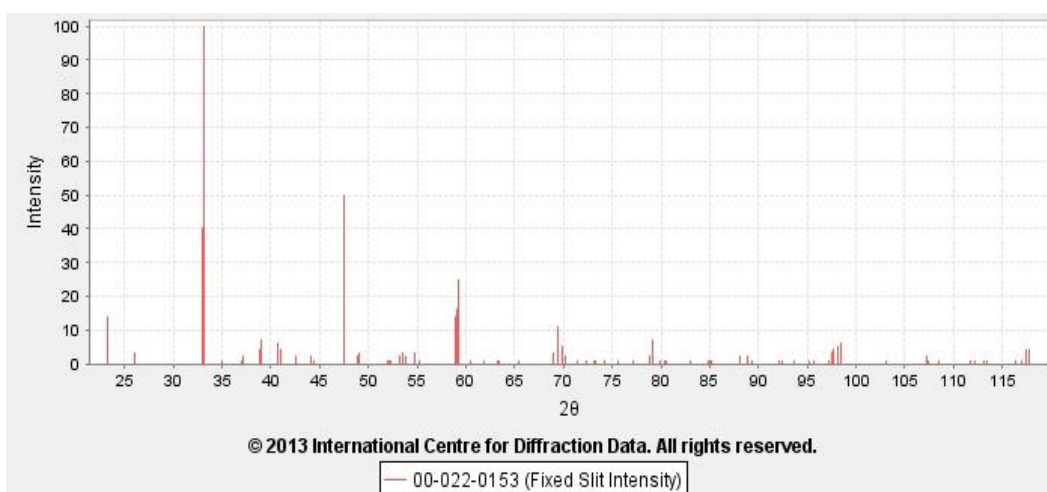


Figura 4.6: Ficha cristalográfica ICDD n° 22-0153 do CaTiO_3 .

Picos de difração referentes a outras fases, incluindo os referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados.

Os fortes e intensos picos de difração indicam que as amostras sintetizadas são cristalinas e estruturalmente ordenadas à longa distância. Este resultado mostra que o sistema HTMW promove a formação de pós cristalinos usando um baixo tratamento térmico e reduz o tempo de processamento comparado aos métodos convencionais

Os picos de difração do CT dopados com íons terras-raras foram comparados aos picos de difração do CaTiO_3 puro, em função desse material sintetizado não ter sido sintetizado na literatura recentemente, portanto ainda há uma ficha cristalográfica ICDD para o mesmo. Outro motivo para tal comparação está no fato de que o CT é uma matriz muito receptiva, ou seja, ela consegue acomodar bem os dopantes sem que esses influenciem em sua estrutura.

Essa comparação é possível, pois existe indícios na literatura, como é o caso de Gonçalves *et al.* [61] que reportam a substituição de 27% de Ca por La no CT e a matriz perovsqita permanece inalterada, observando apenas a fase do CT. Com base neste artigo pode-se dizer que o material obtido nesse trabalho possui estrutura perovsqita, tendo em vista que no máximo 2% de Ca foi substituído e pelos difratogramas apresentados aqui isso não foi suficiente para interferir na fase do CT. Uma vez que os raios iônicos do Ca (0,99 Å), La (1,06 Å), Yb (0,87 Å) e Tm (0,88 Å) são parecidos, espera-se manter a fase cristalográfica.

Esses resultados são confirmados também em outros trabalhos como Huang *et al.* [62] que reportam a substituição de 50% de Ca por La e a fase CT ainda permanece inalterada. Apesar das mudanças observadas no padrão de difração, não foi observado mudança de fase com as concentrações de lantânio utilizadas no trabalho.

Por outro lado, Qin *et al.* [63] observaram mudança de fase quando realizou substituições com estrôncio em CT. Utilizando espectroscopia Raman confirmaram que o CT é ortorrômbico, enquanto que $\text{Ca}_{0,33}\text{Sr}_{0,67}\text{TiO}_3$ é tetragonal e $\text{Ca}_{0,05}\text{Sr}_{0,95}\text{TiO}_3$ é cúbico. [64], Porém nesse último, os autores utilizaram maiores quantidades de dopantes do

que no presente trabalho. E apesar da mesma carga o Sr^{2+} possui raio iônico maior (1,32 Å) o que causa discordância bem maior na rede, levando a alteração da fase cristalográfica.

4.1.1. Tamanho médio do Cristalito (TC) e Parâmetros de Rede

O interesse em calcular o tamanho médio do cristalito (TC), de um determinado material, é avaliar os efeitos provocados pela inserção de diferentes cátions no sistema. As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os tamanhos médios de cristalitos em função do tempo de processamento e dos dopantes, respectivamente.

Tabela 4.2: Tamanho médio do cristalito do CT processado no HTMW em diferentes tempos, a 140 °C e aproximadamente 3 atm.

Tempo de processamento a 140 °C do CaTiO₃ (minutos)	Tamanho médio do cristalito (nm)
0,5	56,90
2	41,65
4	46,04
8	47,08

Tabela 4.3: Tamanho médio do cristalito do CT puro e dopado com terras-raras, obtido a 140 °C por 8 minutos e aproximadamente 3 atm.

Material Sintetizado	Tamanho médio do cristalito (nm)
CaTiO ₃	47,08
Ca _{0,99} Yb _{0,01} TiO ₃	39,56
Ca _{0,99} Tm _{0,01} TiO ₃	45,47
Ca _{0,995} Yb _{0,005} TiO ₃	42,65
Ca _{0,995} Tm _{0,005} TiO ₃	42,57
Ca _{0,98} Yb _{0,01} Tm _{0,01} TiO ₃	42,16
Ca _{0,99} Yb _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃	34,87
Ca _{0,99} Yb _{0,0025} Tm _{0,0075} TiO ₃	43,68
Ca _{0,99} Yb _{0,0075} Tm _{0,0025} TiO ₃	44,02

É possível observar na Tabela 4.2 que ocorre um aumento no tamanho médio do cristalito com o aumento no tempo de permanência no HTMW, a partir de 2 minutos de processamento. Tal fato está relacionado ao processo de dissolução e recristalização que ocorre durante o processamento das amostras no HTMW.

Relacionando o TC do CT puro com os dopados com Yb (III) e Tm (III), Tabela 4.3, observa-se uma diminuição nos valores do TC. Isso se deve à ocorrência de defeitos, o que acarreta tensionamento na rede cristalina, limitando o crescimento. A adição de dopantes gera defeitos do tipo discordâncias ao longo da rede cristalina, o que limita o crescimento dos cristalitos.

A partir dos difratogramas obtidos foi possível estimar ainda os parâmetros de rede, os resultados experimentais refinados obtidos para estes sistemas listados na Tabela 4.4 estão bem próximos aos parâmetros de rede teóricos reportados na ficha cristalográfica dos materiais.

Tabela 4.4: Parâmetros de rede das amostras de CT dopado com terras-raras, obtidos a 140 °C e aproximadamente 3 atm.

Amostras	Parâmetros de rede	a (Å)	b (Å)	c (Å)
Padrão (ICDD n°22-0153)		5,441	5,381	7,644
Ca _{0,99} Yb _{0,01} TiO ₃		5,449	5,388	7,638
Ca _{0,99} Tm _{0,01} TiO ₃		5,444	5,377	7,647
Ca _{0,995} Yb _{0,005} TiO ₃		5,428	5,394	7,646
Ca _{0,995} Tm _{0,005} TiO ₃		5,461	5,399	7,637
Ca _{0,98} Yb _{0,01} Tm _{0,01} TiO ₃		5,386	5,567	7,672
Ca _{0,99} Yb _{0,005} Tm _{0,005} TiO ₃		5,452	5,380	7,638
Ca _{0,99} Yb _{0,0025} Tm _{0,0075} TiO ₃		5,449	5,400	7,635
Ca _{0,99} Yb _{0,0075} Tm _{0,0025} TiO ₃		5,449	5,386	7,647

Na estrutura do CT os cátions Ca²⁺, com raio iônico de 0,99 Å, ocupam os interstícios formados pelos octaedros de oxigênio, que

são substituídos pelos dopantes Yb (III) e/ou Tm (III), que possuem raio iônico respectivamente, 0,87 Å e 0,88 Å. Apesar da diferença de raio entre esses íons, os parâmetros de rede não sofrem grandes variações uma vez que, a estrutura perovskita é uma matriz bastante receptiva e consegue acomodar bem os dopantes.

Os pequenos desvios nos valores dos parâmetros podem ser atribuídos ao efeito da radiação micro-ondas durante o processo. A radiação interage com o dipolo permanente da água, iniciando um rápido aquecimento resultado da rotação molecular, que por fim resulta em vibrações nas partículas carregadas. [65] O rápido aquecimento promovido por essas vibrações contribuem para um aumento no processo de cristalização das amostras. Provavelmente este mecanismo possa ser responsável pelo aumento de distorções e/ou tensões na estrutura tipo perovskita. [66, 67]

4.2. Espectroscopia no Ultravioleta-visível (Uv-vis)

A fotoluminescência está associada com a presença de defeitos/desordem estrutural, responsável pela formação de níveis eletrônicos dentro do “gap”, ou seja, a formação de níveis energéticos entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). [49] Os níveis energéticos entre a BV e a BC podem agir como centro de recombinação do par elétron-buraco, promovendo a emissão luminescente.

A absorção de energia na região do ultravioleta é quantizada e provoca a excitação de um elétron de um estado de menor energia para um estado de maior energia [68], sendo possível calcular a separação entre os estados.

Por meio do espectro de absorção na região do UV-Visível, Figura 4.7, é possível calcular o “gap” óptico para todos os materiais (Tabela 4.5) utilizando o método de Wood e Tauc. [57]

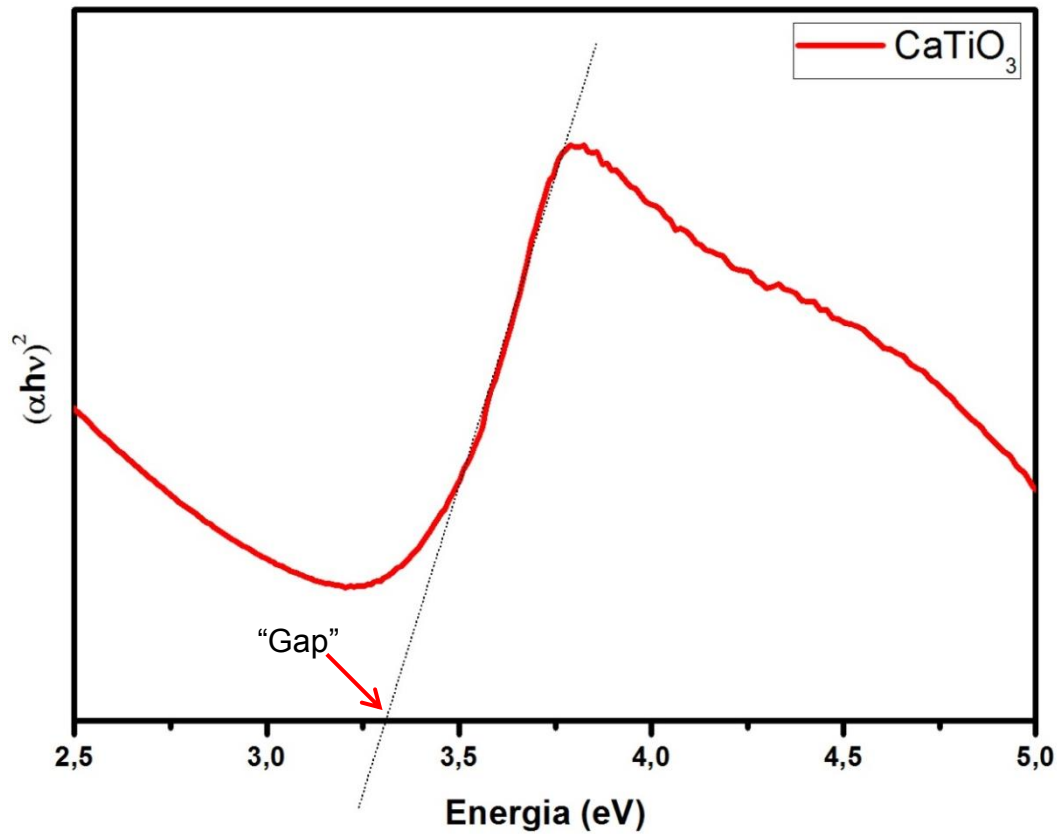


Figura 4.7: Espectro de absorção óptica do CaTiO_3 , processado no HTMW a $140\text{ }^\circ\text{C}$, por 8 minutos e aproximadamente 3 atm.

Tabela 4.5: “Gap” óptico do CT puro e dopado com os íons terras-raras.

Material Sintetizado	Gap (eV)
CaTiO_3	3,31
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,01}\text{TiO}_3$	3,29
$\text{Ca}_{0,99}\text{Tm}_{0,01}\text{TiO}_3$	2,94
$\text{Ca}_{0,995}\text{Yb}_{0,005}\text{TiO}_3$	3,16
$\text{Ca}_{0,995}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$	2,27
$\text{Ca}_{0,98}\text{Yb}_{0,01}\text{Tm}_{0,01}\text{TiO}_3$	2,92
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,005}\text{Tm}_{0,005}\text{TiO}_3$	2,08
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,0025}\text{Tm}_{0,0075}\text{TiO}_3$	1,99
$\text{Ca}_{0,99}\text{Yb}_{0,0075}\text{Tm}_{0,0025}\text{TiO}_3$	2,60

O CT possui o maior valor do “gap” óptico, o que significa que essa amostra possui menos níveis intermediários entre a BV e a BC. A dopagem do CT leva a diminuição dos valores do “gap”.

Os valores baixos do “gap” são relacionados a uma maior presença de níveis de energias intermediários entre a BV e BC, devido à presença de defeitos que originam desordem ou ordem-desordem estrutural na rede desses materiais.

Através desses valores pode-se confirmar que a adição dos íons terras-raras leva a formação de defeitos os quais são responsáveis pela formação de níveis dentro do “gap”, e, conseqüentemente possibilitam a emissão FL.

Os materiais que apresentam baixos valores de “gap” óptico devem apresentar estados de energia rasos e profundos, enquanto aqueles com altos valores apresentam apenas estados de energia rasos.

A formação dos níveis de energia dentro do “gap”, devido à presença de defeitos, possibilita a recombinação do par elétron-buraco e essa recombinação permite que ocorram decaimentos radiativos, FL, em diferentes comprimentos de onda.

A emissão FL na região de maior energia pode estar relacionada à recombinação dos pares elétrons-buracos que estejam situados em estados de energia profundos, Figura 1.9 (c), (d) e (e), citada anteriormente. Enquanto a emissão FL na região de menor energia pode estar relacionada com a recombinação que ocorre em estados de energia rasos, Figura 1.9 (a), (b) e (f).

4.3. Emissão Fotoluminescente (FL)

A síntese utilizando o HTMW além de favorecer os tempos de síntese, a pureza na obtenção das amostras ainda pode intensificar as propriedades dos materiais, como apresentado por Moreira *et. al.* [28] que estudaram a propriedade FL do BaTiO₃ submetido ao tratamento convencional e por micro-ondas. Os resultados desse trabalho mostraram

uma intensificação dessa propriedade no material calcinado a 450 °C/30minutos pelas micro-ondas.

A evolução da emissão FL das amostras de CT processadas por diferentes tempos no HTMW, com excitação de 350,7 nm, é mostradas na Figura 4.8.

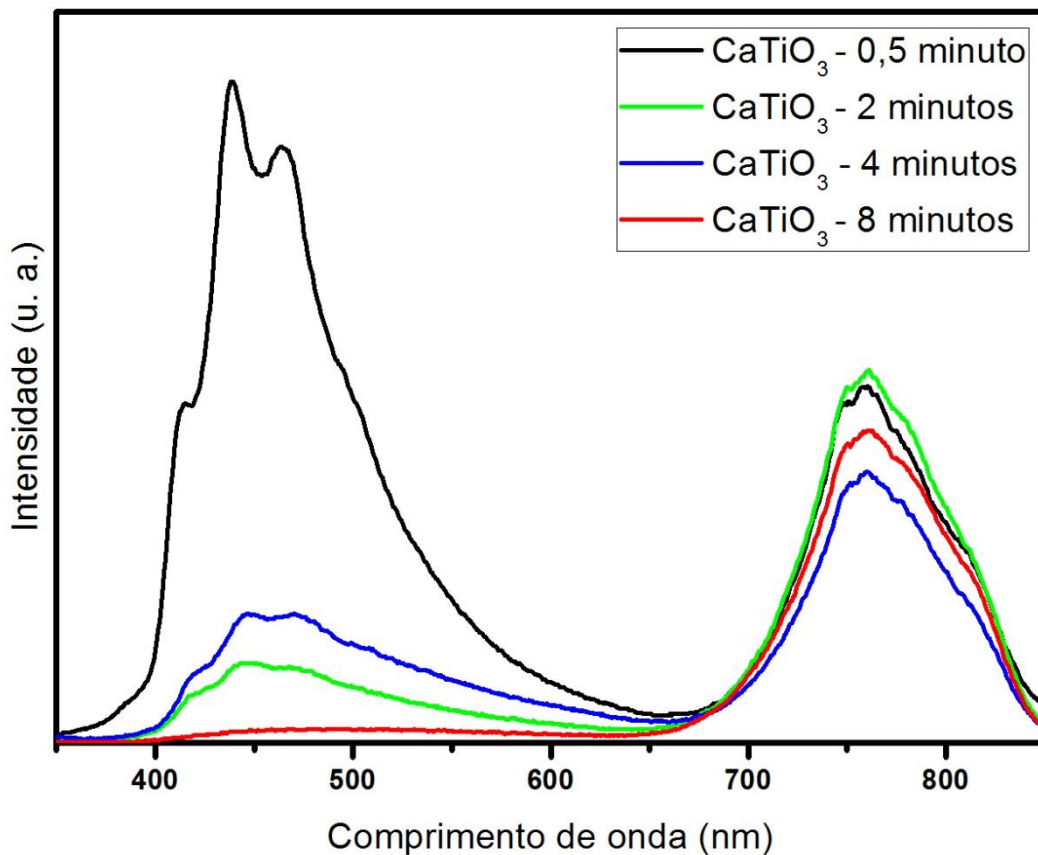


Figura 4.8: Espectros de fotoluminescência do CT processados por diferentes tempos.

A partir da Figura 4.8, é possível notar que todas as amostras de CT apresentam emissão FL. O CT processado por 8 minutos não apresenta emissão na região de 350-650 nm, o que pode estar relacionado a uma maior organização estrutural para esse material, devido a um maior tempo de permanência no HTMW, fazendo com que ocorra uma diminuição dos defeitos de alta energia, impossibilitando a emissão FL nessa região. Na região de mais baixa energia todas as amostras apresentam emissão FL.

A Figura 4.9 ilustra a evolução da emissão FL do CT puro e dopado com íons terras-raras obtidos pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

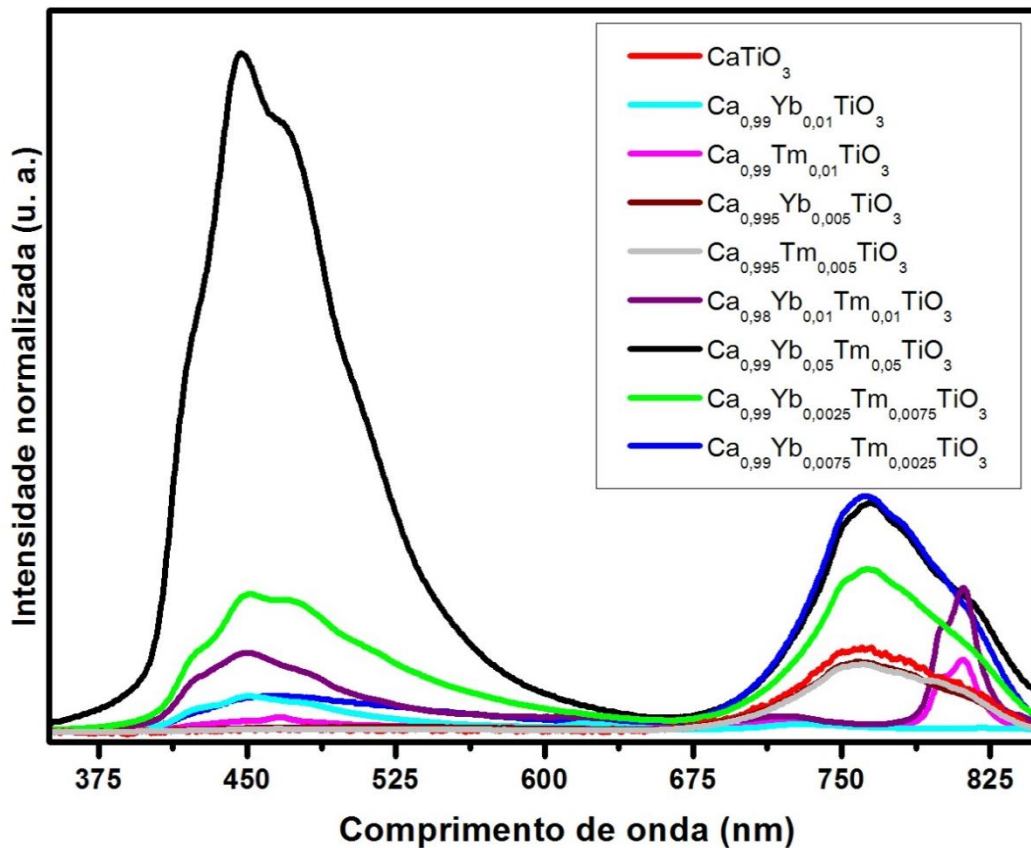


Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência das amostras de CT puro e dopado com Yb (III) e Tm (III).

Nos espectros de FL com excitação a 350.7 nm mostrados na Figura 4.9 é possível observar, na maioria dos espectros, a formação de duas bandas, uma na faixa de 350-650 nm e outra na faixa de 650-850 nm.

Esse comportamento FL apresentando duas bandas de emissão já foi reportado na literatura por Moreira *et. al.* [60]

É possível observar que o CT apresenta apenas uma baixa emissão FL na região de 650-850 nm, a adição de 0,5% de Yb ou Tm praticamente não altera o comportamento FL do CT dopado com esse íons em comparação ao CT.

Já a adição de 1% de Yb (III) leva ao desaparecimento da emissão FL na região de 650-850 nm e à formação de uma baixa emissão FL na região de 350-650 nm, região que não apresenta emissão no CT. A adição desse terra-rara pode estar relacionada à formação dos defeitos de alta energia e a diminuição dos defeitos de baixa energia.

A dopagem com 1% de Tm (III) no CT não altera o comportamento FL na região de alta energia, porém na região de baixa energia ocorre a formação de um pico próximo a 810 nm, que está relacionado à presença do terra-rara e essa emissão pode ser atribuída a transição ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$, onde 3H_4 é o estado fundamental e 3H_6 o estado excitado. [69] Em concentrações inferiores a 1% esse pico não é mais observado.

Quando o CT é dopado com 1% de Yb (III) e 1% de Tm (III) ocorre à formação de emissão FL na região de alta energia (505-650 nm) e uma intensificação no pico a 810 nm. A substituição de 2% do Ca (II) leva a formação de defeitos de alta energia o que possibilita a emissão FL na região de 350-650 nm.

Nos espectros do CT:Yb_{0,25%}Tm_{0,75%} e CT:Yb_{0,75%}Tm_{0,25%}, a adição nessas proporções dos íons terras-raras gera a formação de defeitos tanto na região de alta energia quanto na região de baixa energia o que possibilita emissão FL nessas duas regiões. A emissão FL na região de maior energia é favorecida pela presença de 0,75% de Tm (III). O íon Tm (III) possui raio iônico maior que o Yb (III) logo a dopagem com uma maior quantidade do primeiro provoca a formação de mais defeitos favorecendo a emissão FL nessa região. Por outro lado a emissão FL na região de menor energia é favorecida pela presença de 0,75% de Yb (III).

A maior intensidade de emissão FL ocorre para o CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%}, o que significa que a adição na mesma proporção dos dopantes faz com que exista nesse material um nível de defeitos ideal que favorece a emissão na região de alta energia.

Observando todos os espectros da Figura 4.9, as amostras dopadas com dois íons terra-raras possuem maior intensidade de emissão FL do que aquelas dopadas com somente um dos íons, indicando que a dopagem com ambos gera a formação de mais defeitos

na estrutura do que quando a substituição ocorre por apenas um dos íons.

Portanto, de modo geral a adição dos íons terras-raras aumenta os defeitos nos materiais, tanto os defeitos de alta, quanto os de baixa energia. Essa observação indica que apesar da ordem estrutural a longo alcance, mostrada pelos difratogramas, na rede cristalina ainda existem desordem/defeitos que possibilitam e potencializam a emissão FL.

4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura com fonte de Emissão de Campo (FEG/MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a morfologia das amostras em relação ao tempo de processamento e aos dopantes. De acordo com Moreira *et. al.* [60] os cristais de CT gerados tem a forma de micro cubos.

A Figura 4.10 mostra a fotomicrografia dos pós-cerâmicos do CT.

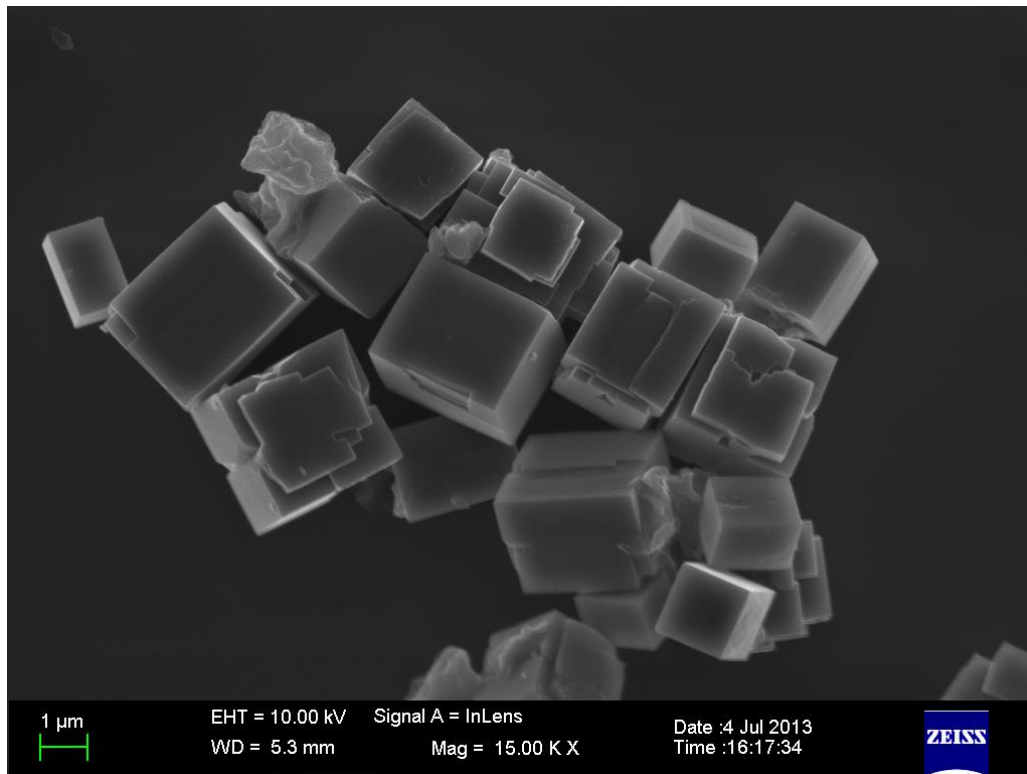


Figura 4.10: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 minutos no HTMW.

Essa imagem confirma a morfologia aproximadamente cúbica da amostra e ainda mostra a existência de uma homogeneidade no tamanho e na morfologia da amostra, o que se deve a ação das micro-ondas do sistema HTMW.

As fotomicrografias das amostras de CT processadas por diferentes tempos no HTMW são mostradas nas figuras a seguir.

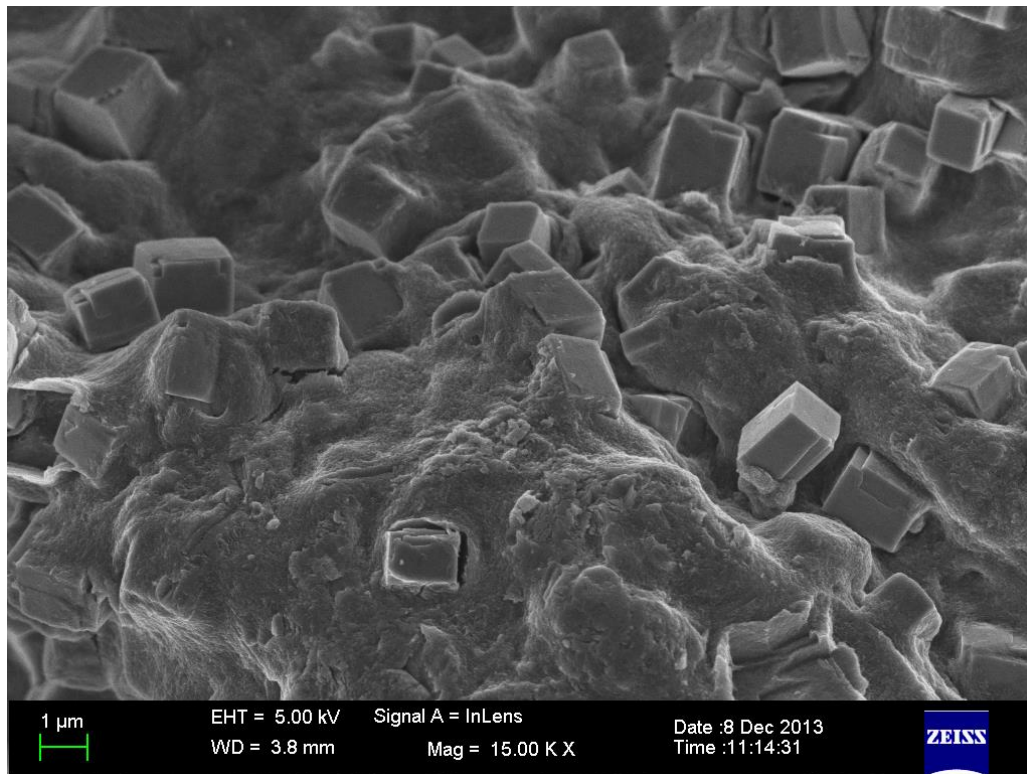


Figura 4.11: Fotomicrografia do CaTiO₃ processado a 140 °C por 0,5 minuto no HTMW.

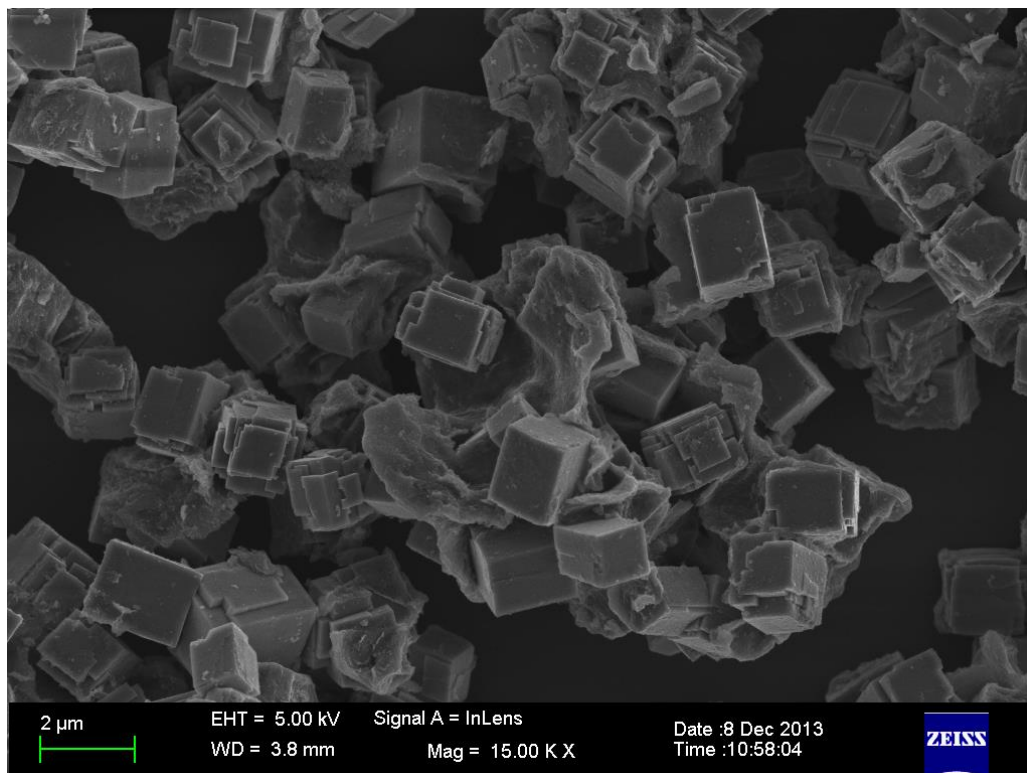


Figura 4.12: Fotomicrografia do CaTiO₃ processado a 140 °C por 2 minutos no HTMW.

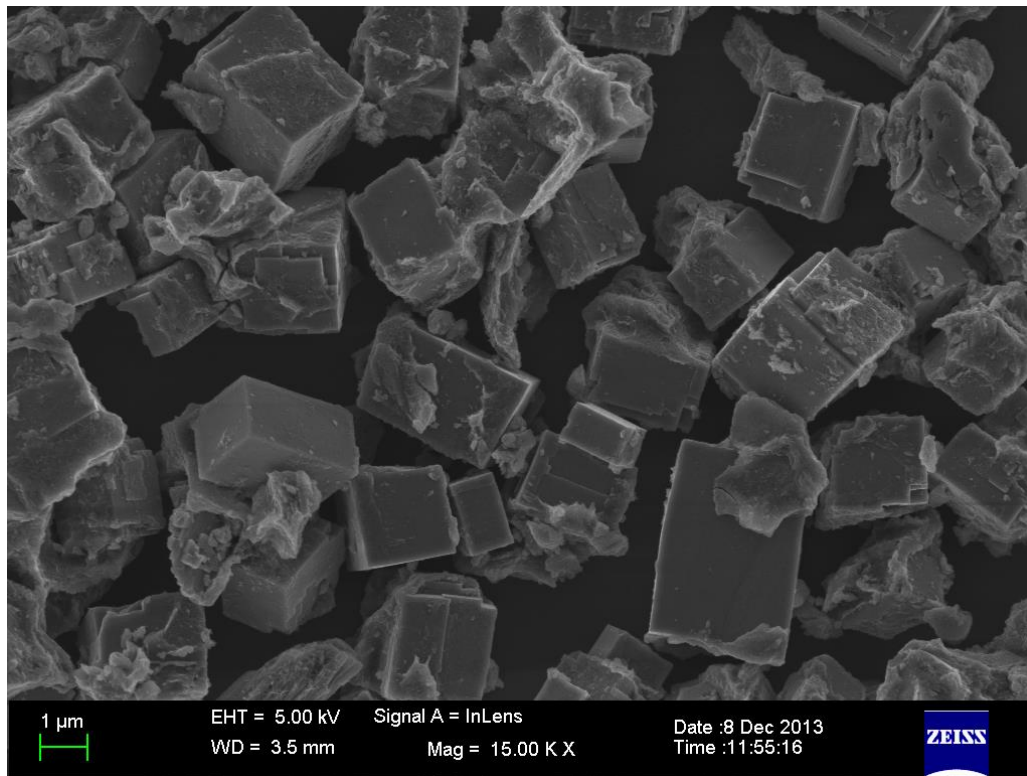


Figura 4.13: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a 140 °C por 4 minutos no HTMW.

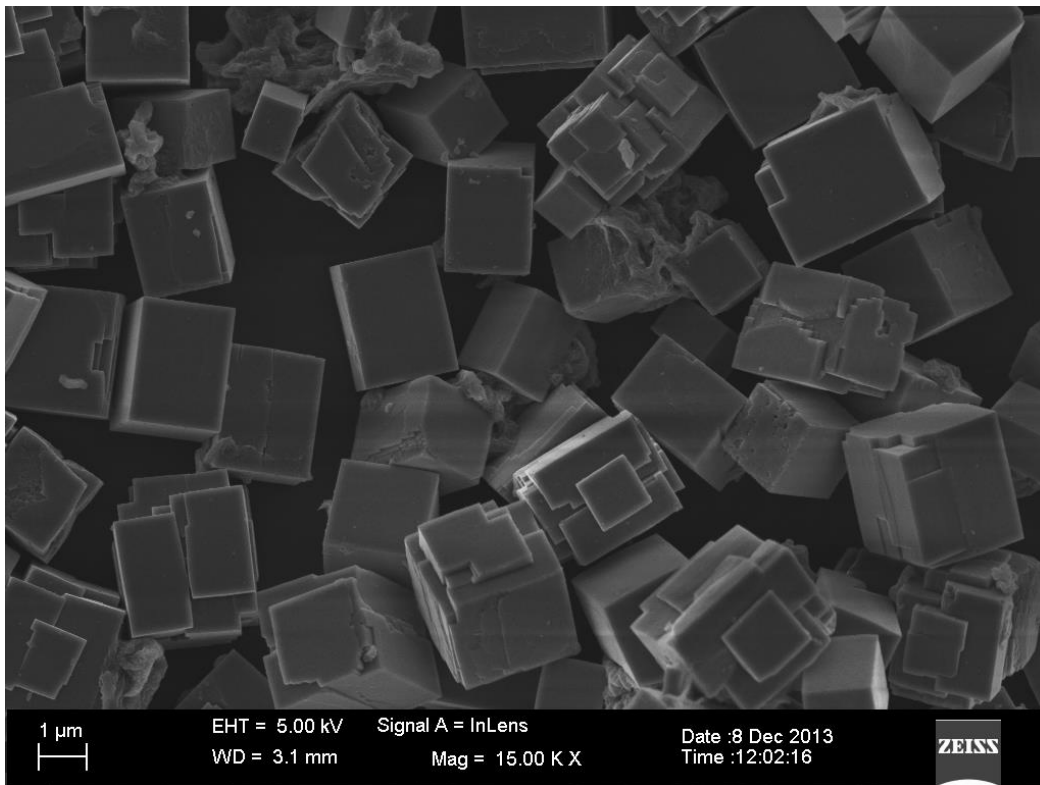


Figura 4.14: Fotomicrografia do CaTiO_3 processado a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 minutos no HTMW.

Nas fotomicrografias das amostras de CT processadas por diferentes tempos é possível notar que com o aumento do tempo de permanência do HTMW os cubos ficam cada vez mais homogêneos. Essa maior homogeneidade está relacionada com a diminuição do material desordenado presente, resultado da ação das micro-ondas associada às condições de temperatura e pressão. A diminuição dos aglomerados entre os cubos se deve ao processo de dissolução e recristalização provocado pela oscilação do campo eletromagnético.

As imagens dos pós-cristalinos das amostras de CT dopadas com os íons terras-raras são apresentadas a partir da Figura 4.15 até a 4.19.

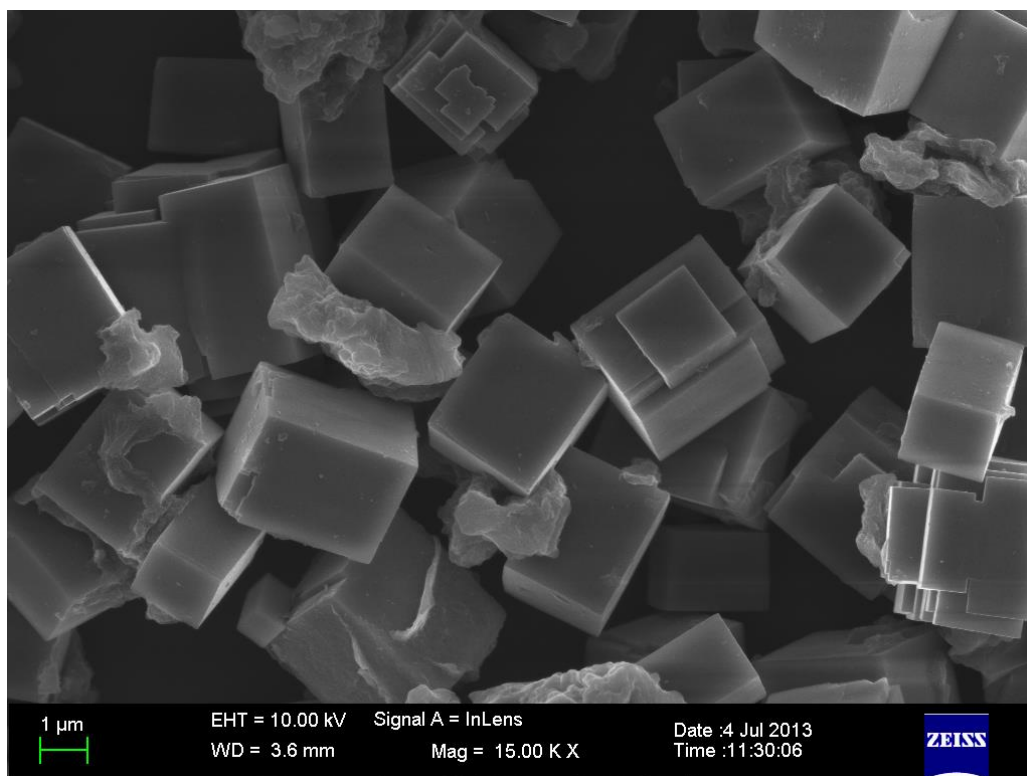


Figura 4.15: Fotomicrografia do CT:Tm_{1%}.

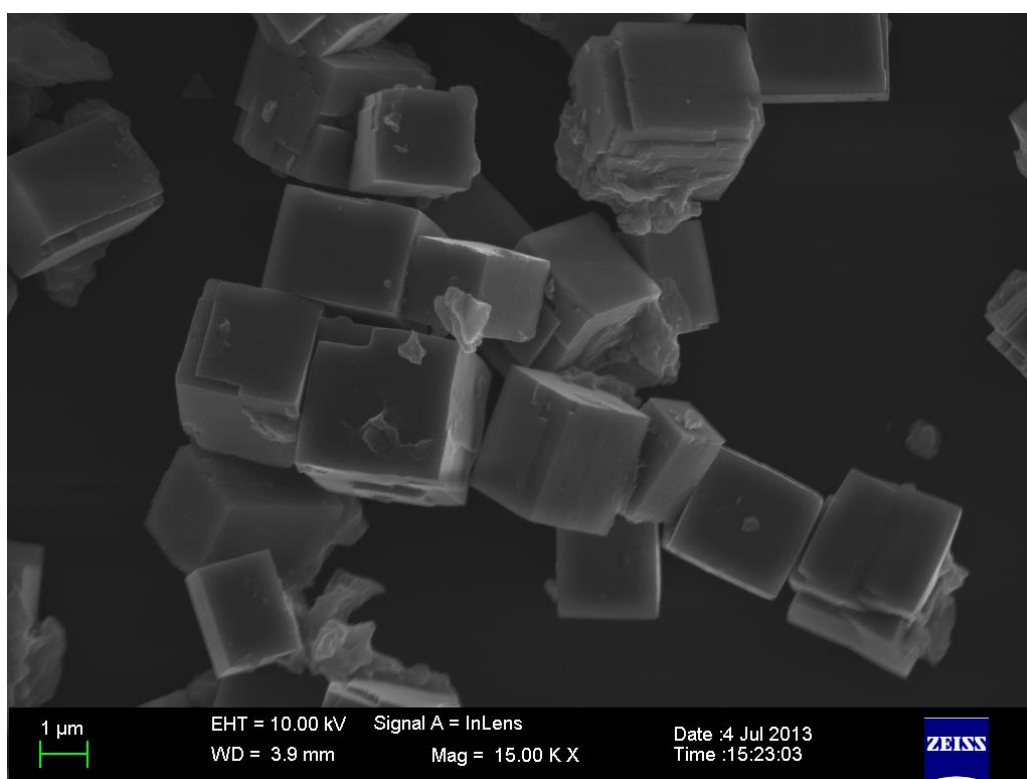


Figura 4.16: Fotomicrografia do CT:Yb_{1%}.

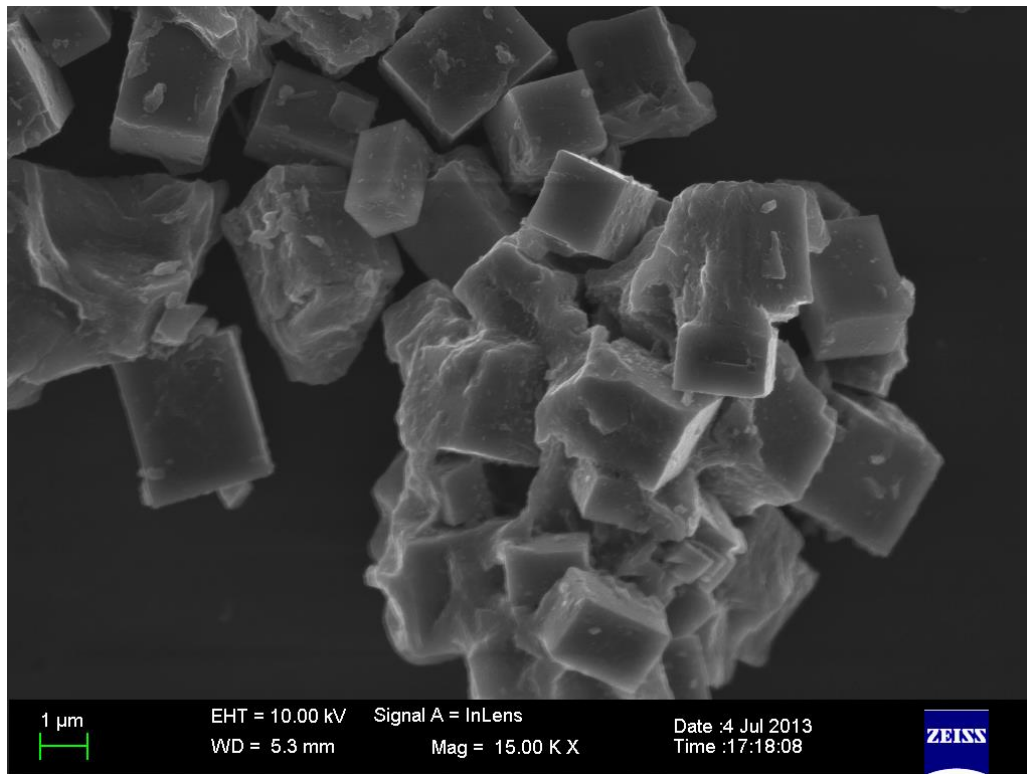


Figura 4.17: Fotomicrografia do CT:Yb_{0,25%}Tm_{0,75%}.

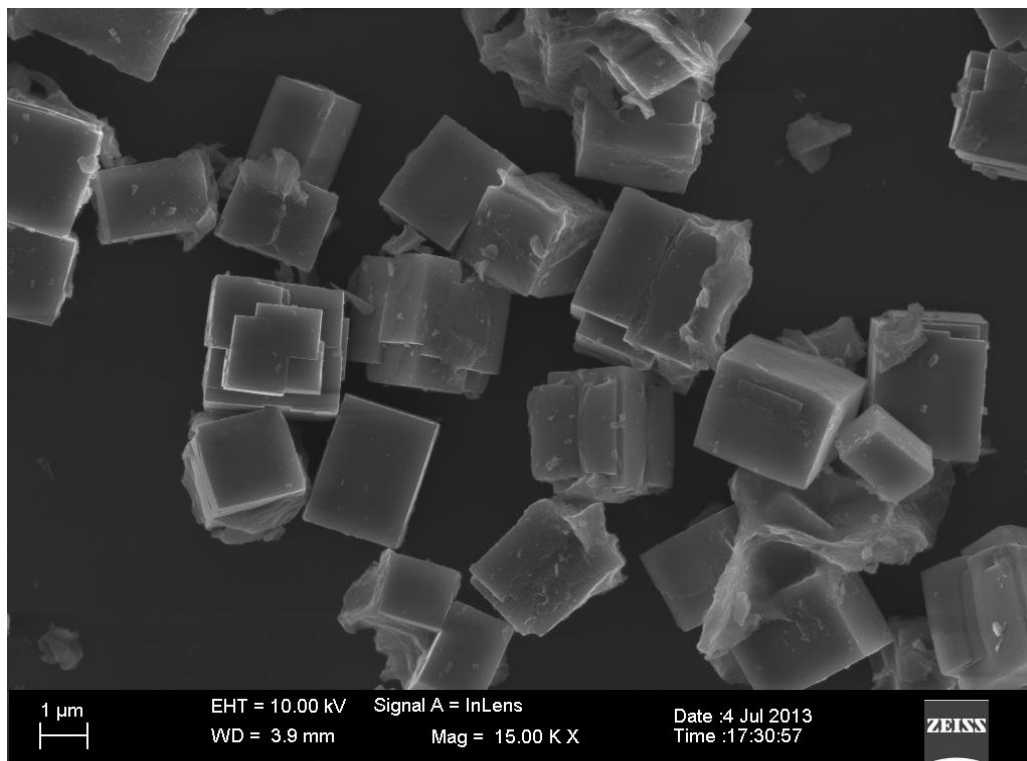


Figura 4.18: Fotomicrografia do CT:Yb_{0,75%}Tm_{0,25%}.

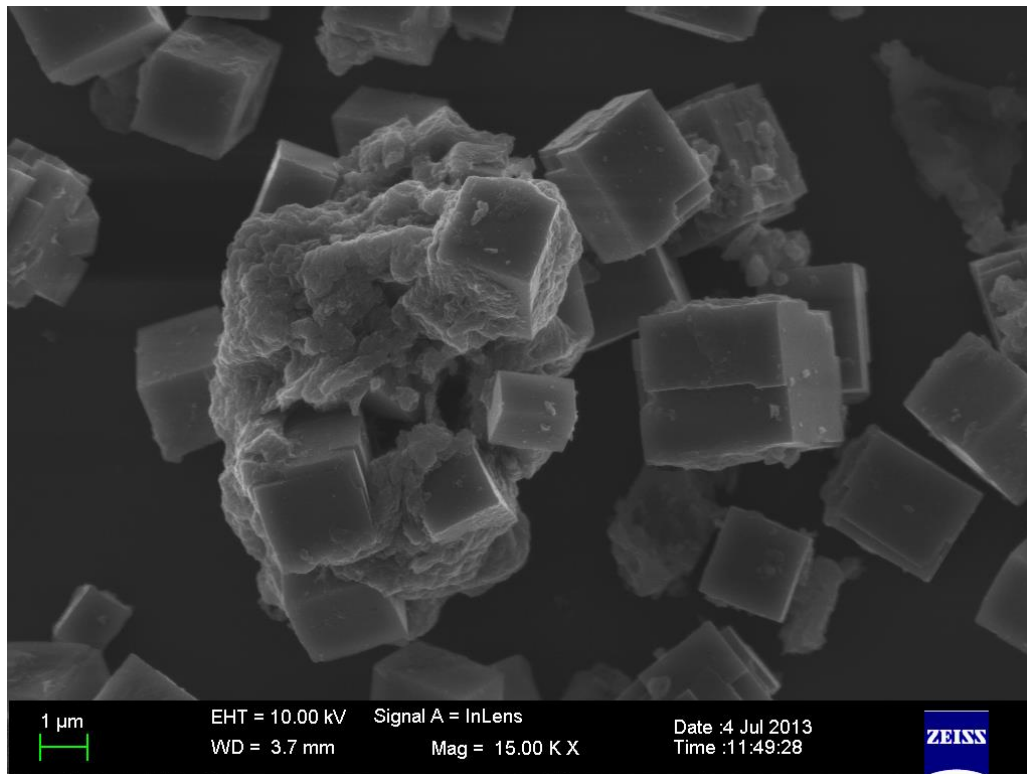


Figura 4.19: Fotomicrografia do CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%}.

A partir das fotomicrografias das amostras de CT dopadas com os íons terras-raras é possível notar que todas as amostras apresentam o mesmo padrão morfológico, a diferença entre elas está no fato de que quando o CT é dopado é visível a formação de aglomerados sobre a superfície dos cubos.

Esses aglomerados são referentes a material desordenado ainda presente. Portanto, quando o CT é dopado com os íons terras-raras isso faz com que o material não cristalize completamente no tempo de processamento de 8 minutos e ainda existe desordem nesses materiais.

A fotomicrografia do CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%}, Figura 4.19, mostra que nesse material existe uma maior quantidade de material desordenado que os demais. E isso, provavelmente, favorece a maior intensidade de emissão FL apresentada por essa amostra.

4.5. Espectroscopia Dispersiva de Raios X (EDS)

A fim de confirmar a composição química dos aglomerados formados na superfície dos cubos, que foram observados nas fotomicrografias obtidas por FEG/MEV, as amostras foram então caracterizadas por MET associado ao EDS. Este possibilita realizar uma análise quantitativa dos elementos químicos presentes na superfície do material.

As Figuras 4.20, 4.21, 4.22 e 4.23 mostram respectivamente as fotomicrografias das amostras de CT, CT:Yb_{1%}Tm_{1%}, CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%} (região 1) e CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%} (região 2), obtidas por MET, indicando as regiões onde foi realizada a técnica de EDS. Onde a região 1 representa os aglomerados formados nas superfície dos cubos e a 2 representa a região isenta de aglomerados. Os resultados de EDS são listados na Tabela 4.6.

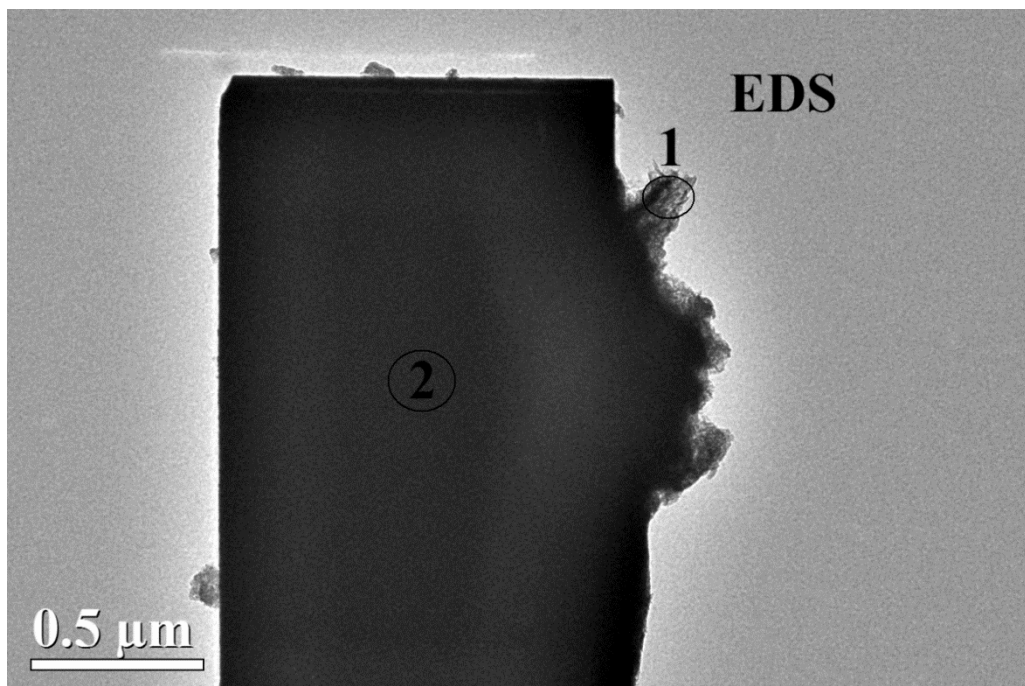


Figura 4.20: Fotomicrografia do CT.

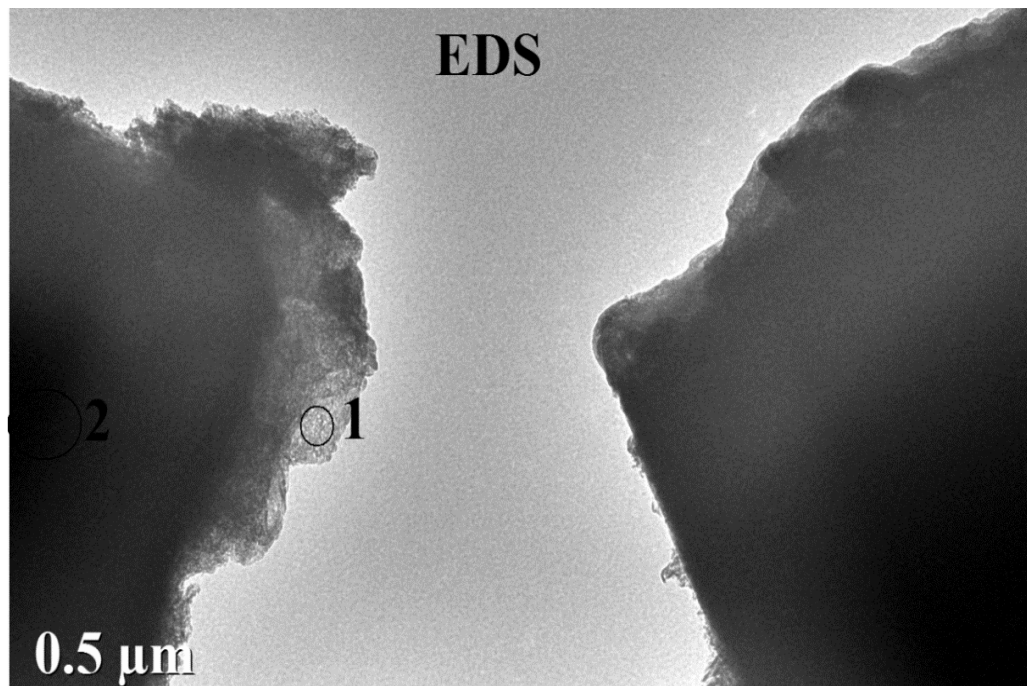


Figura 4.21: Fotomicrografia do CT:Yb_{1%}Tm_{1%}.

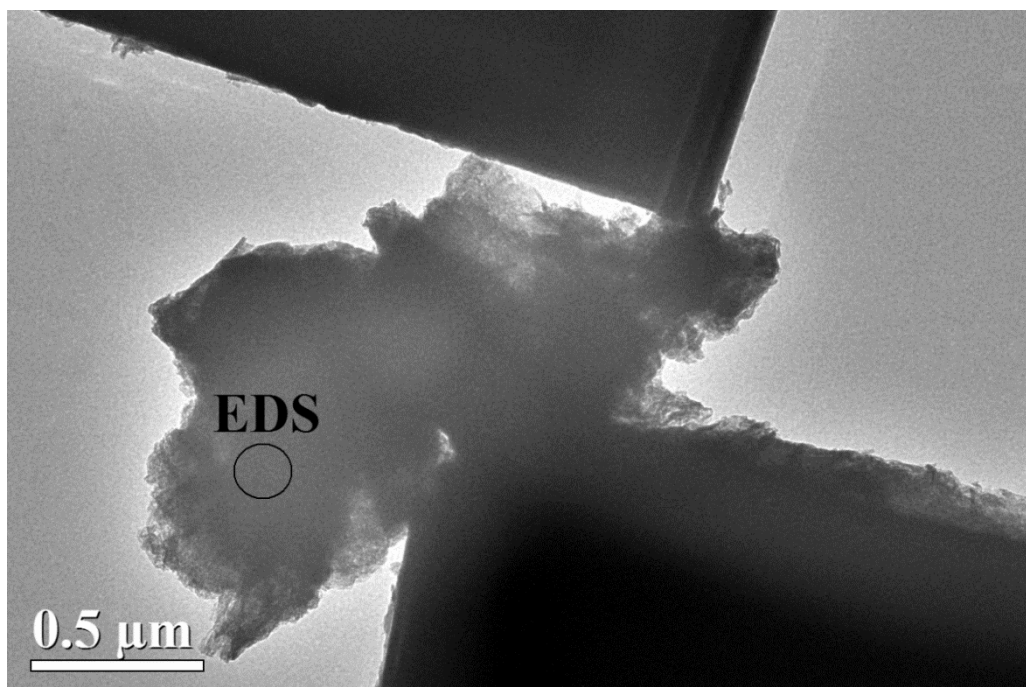


Figura 4.22: Fotomicrografia do CT:Yb_{0.5%}Tm_{0.5%}, indicando EDS da região 1.

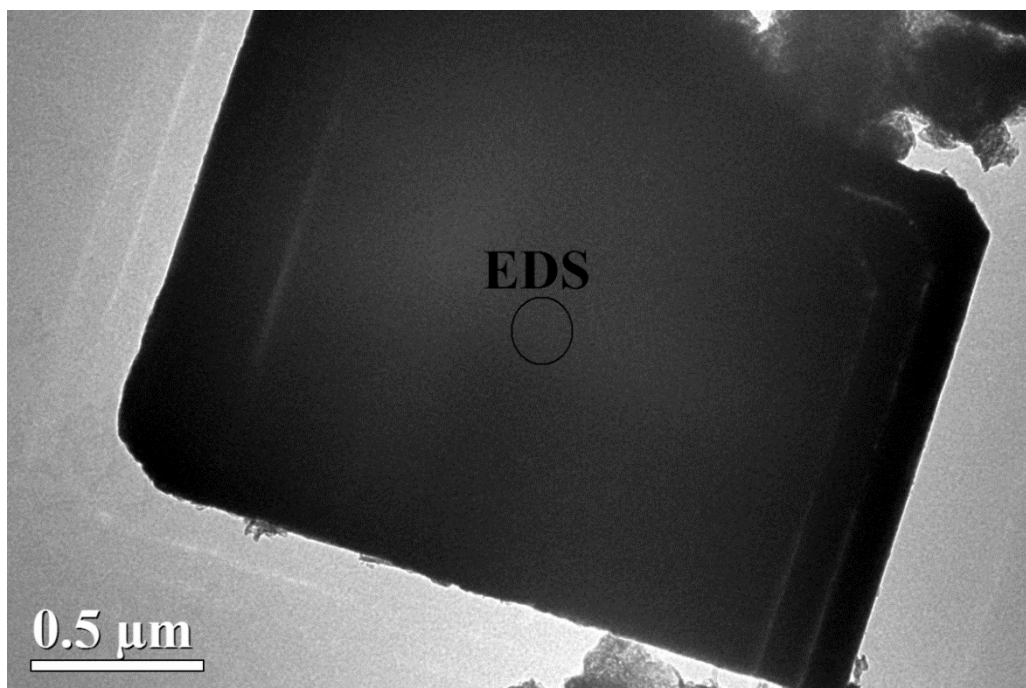


Figura 4.23: Fotomicrografia do CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%}, indicando EDS da região 2.

Tabela 4.6: Resultados de EDS das amostras de CT, CT:Yb_{1%}Tm_{1%} e CT:Yb_{0,5%}Tm_{0,5%}.

Amostra	Element Line	Atom %	Atom % Error
CT	K K	4,73	+/- 0,23
	Ca K	18,09	+/- 0,32
	Ti K	77,17	+/- 0,48
	Total	100,00	
CT:Yb _{1%} Tm _{1%}	K K	0,93	+/- 0,08
	Ca K	23,44	+/- 0,33
	Ti K	70,44	+/- 0,45
	Tm L	2,56	+/- 0,26
	Yb L	2,63	+/- 0,22
	Total	100,00	
CT:Yb _{0,5%} Tm _{0,5%}	K K	4,18	+/- 0,14
	Ca K	21,77	+/- 0,21
	Ti K	72,04	+/- 0,30
	Tm L	0,95	+/- 0,13
	Yb L	1,06	+/- 0,11
	Total	100,00	

Os resultados de EDS para as duas regiões, relacionados na tabela anterior, mostram que ambas possuem a mesma composição química, sendo constituídas majoritariamente por Ca²⁺ e Ti⁴⁺. Portanto os aglomerados formados na superfície dos cubos são referentes a material que não foi completamente cristalizado e não de uma fase adicional, evidenciando a obtenção de amostras com elevada pureza.

Os resultados morfológicos comprovam que o processamento das amostras por durante 8 minutos não é suficiente para promover a completa cristalização das amostras, principalmente quando essas estão dopadas com os íons terras-raras.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÃO

O método hidrotérmico assistido por micro-ondas foi eficaz na síntese do titanato de cálcio puro e dopado com íons terras-raras em condições brandas de síntese, ou seja, baixa temperatura e curto tempo de processamento, ao contrário de outros métodos de síntese que requerem altas temperaturas de calcinação. Esse resultado foi confirmado pelos difratogramas, das amostras de CT processadas em diferentes tempos no HTMW, que indicou a obtenção da fase de interesse com apenas 0,5 minuto de processamento.

Os resultados de difração de raios X das amostras dopadas confirmaram a obtenção de amostras monofásicas com estrutura perovskita do tipo ortorrômbica e grupo espacial Pnma.

A partir dos difratogramas foi possível calcular o tamanho do cristalito, que obtiveram tamanho médio em torno de 48 nm para as amostras de CT processadas a 140 °C por diferentes tempos e 42 nm para aquelas dopadas e processadas a 140 °C por 8 minutos. A diminuição do TC das amostras dopadas está relacionada a formação de defeitos na estrutura que limitam o crescimento.

Através dos cálculos do “Gap” óptico foi possível confirmar que a dopagem com os íons terras-raras leva a formação de níveis intermediários entre a BV e a BC decorrentes da presença de defeitos nessas amostras.

Os resultados de FL mostraram a obtenção de duas emissões para as amostras puras dopadas com Yb (III) e Tm (III), uma emissão na região de maior energia e outra na de menor energia. A adição dos íons TR gera defeitos de alta e baixa energia, que são responsáveis pelas emissões observadas. As amostras dopadas com ambos terras-raras apresentam maior intensidade de emissão FL do que aquelas dopadas com apenas um, resultado da formação de mais defeitos em função da presença de dois dopantes diferentes. A dopagem na mesma proporção (0,5%) dos íons terras-raras gera um nível de defeitos ideais possibilitando maior intensidade FL para essa amostra.

Por meio da caracterização morfológica, confirmou-se a obtenção de partículas aproximadamente cúbicas. As amostras dopadas com os TR apresentaram a formação de aglomerados na superfície de seus cubos, que são referentes a material desordenado ainda presente, indicando que o processamento por 8 minutos não é suficiente para promover a completa cristalização das amostras dopadas, tal fato é comprovado pelas emissões fotoluminescentes observadas. Os resultados de EDS confirmaram a presença dos cátions de interesse na região dos aglomerados, indicando que esses não se tratam de uma fase adicional.

CAPÍTULO 6

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DUONG, T.M.H.; NAM, N.H.; VU, L.V. & LONG, N.N. "Preparation and optical characterization of Eu³⁺-doped CaTiO₃ perovskite powders". *Journal of Alloys and Compounds*, 537: 54, **2012**.
- [2] SHRIVER, D.F. & ATKINS, P.W. Química Inorgânica. 3ª ed. Bookman. Porto Alegre. 2003. 818p.
- [3] MELO, D.S. Pigmentos Pretos a Base de Cobaltitas de Lântanio. Paraíba, Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza - Universidade Federal da Paraíba, 2007. 84p.
- [4] SANTOS, L.P.D. Caracterização óptica e Estrutural de PbTiO₃ nanoestruturado Obtido por Moagem Mecânica de Alta Energia. São Carlos, Escola de Engenharia de Materiais - Universidade de São Paulo, 2002. 57p.
- [5] 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. "CaTiO₃:Eu³⁺ obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach". *Optical Materials*, 32: 990, **2012**.
- [6] HUONG, D.T.M.; NAM, N.H.; VU, L.V. & LONG, N.N. "Preparation and optical characterization of Eu³⁺-doped CaTiO₃ perovskite powders". *Journal of Alloys and Compounds*, 537: 6, **2012**.
- [7] HAA, M.G.; BYEONA, M.R.; HONGA, T.E.; BAEA, J.S.; KIMC, Y.; PARKB, S. & YANGB, H.-S. "Sm³⁺-doped CaTiO₃ phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties." *Ceramics International*, 38: 6, **2012**.
- [8] PAN, Y.; SU, Q.; XU, H.; CHEN, T.; GE, W.; YANG, C. & WU, M. "Synthesis and red luminescence of Pr³⁺-doped CaTiO₃ nanophosphor from polymer precursor". *Journal of Solid State Chemistry*, 174: 5, **2003**.
- [9] SUN, Z.; CAO, G.; ZHANG, Q.; LI, Y. & WANG, H. "Thermal stable Eu-doped CaTiO₃ phosphors with morphology-control for high-power tricolor white LEDs". *Materials Chemistry and Physics*, 132: 6, **2012**.
- [10] LIU, X.M.; JIA, P.Y.; LIN, J. & LI, G.Z. "Monodisperse spherical core-shell structured SiO₂-CaTiO₃ : Pr³⁺ phosphors for field emission displays". *Journal of Applied Physics*, 99: **2006**.
- [11] JUSTEL, T.; NIKOL, H. & RONDA, C. "New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays". *Angewandte Chemie-International Edition*, 37: 3085, **1998**.

- [12] SOUZA, A.E.D. Fotoluminescência e Mecanismo de Crescimento em Titanatos Nanoestruturados. Bauru, Faculdade de Ciências - Universidade Paulista "Júlio de Mesquita Filho", 2011. 154p.
- [13] JUNQUEIRA, A.C. Estudo de Interações Hiperfinas em Óxidos Perovskitas do tipo $\text{La}(\text{MT})\text{O}_3$ (MT = metais de transição Fe, Cr, Mn e Co). São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo, 2004. 124p.
- [14] MORERIRA, M.L. Titanatos de Alcalinos Terrosos: a ordem associada à desordem. São carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2010. 113p.
- [15] SOUZA, S.C.D. Fotoluminescência. João Pessoa, Departamento de Química - Universidade Federal da Paraíba, 2009.
- [16] SILVA, L.F.D. Síntese e Caracterização do Composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado. São Carlos, Interunidades em Ciências e Engenharias de Materiais - Universidade de São Paulo, 2009. 98p.
- [17] HUTTON, N.G.C.R.M.H.T.D.A.T. Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC RECOMMENDATIONS 2005. 2005. <http://old.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf> Acesso em 30/07/2013.
- [18] LEE, J.D. Química Inorgânica Não Tão Concisa. 5 ed. Edgard Blucher LTDA. São Paulo. 1999. 527p.
- [19] MARTINS, T.S. & ISOLANI, P.C. "Terras raras: Aplicações Industriais e Biológicas". *Química Nova*, 28: 7, **2005**.
- [20] ANDRADE, R.H.P.D. Terras Raras. 2010. <https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=5492> Acesso em 30/07/2013.
- [21] DALTRO, A.L. A Guerra por Metais Essenciais à Alta Tecnologia; Veja; 2012
- [22] MONTES, P.J.R. Produção e Caracterização de Nanopós Fosforescentes dopados com íons Terras-raras. São Cristóvão, Núcleo de Pós-Graduação em Física - Universidade Federal de Sergipe, 2009. 151p.
- [23] AVILA, H.J.C. Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras. . Rio de Janeiro, Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2012. 139p.
- [24] STEFANI, R.; MAIA, A.D.; TEOTONIO, E.E.S.; MONTEIRO, M.A.F.; FELINTO, M. & BRITO, H.F. "Photoluminescent behavior of SrB_4O_7 : RE^{2+} (RE = Sm and Eu) prepared by Pechini, combustion and ceramic methods". *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 1086, **2006**.

- [25] RAJU, G.S.R. & BUDDHUDU, S. "Photoluminescence analysis of Sm³⁺ and Dy³⁺ doped PVA films". *Journal of Applied Polymer Science*, 107: 2480, **2008**.
- [26] YAN, B.; SU, X.Q. & ZHOU, K. "In situ chemical coprecipitation composition of hybrid precursors to red YVO₄ : Eu³⁺ and green LaPO₄ : Tb³⁺ phosphors". *Materials Research Bulletin*, 41: 134, **2006**.
- [27] DEREN, P.J.; PAZIK, R.; STREK, W.; BOUTINAUD, P. & MAHIOU, R. "Synthesis and spectroscopic properties of CaTiO₃ nanocrystals doped with Pr³⁺ ions". *Journal of Alloys and Compounds*, 451: 595, **2008**.
- [28] MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; JOYA, M.R.; SANTOS, M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders". *Solid State Sciences*, 10: 1056, **2008**.
- [29] JÚNIOR, L.F.D.L. Síntese, Processamento em Hidrotermal Convencional/micro-ondas e Propriedades Fotoluminescentes de Pós de BaWO₄. Araraquara, Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, 2008.
- [30] FIGUEIREDO, D. Conceitos Básicos de Sensoriamento Remoto. 2005.
<http://www.conab.gov.br/conabweb/download/SIGABRASIL/manuais/conceitos_sm.pdf> Acesso em 10/09/2013.
- [31] SANSEVERINO, A.M. "Micro-ondas em Síntese Orgânica". *Química Nova*, 25: 7, **2002**.
- [32] MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M. & KIMINAMI, R.H.G.A. "Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: aspectos fundamentais". *Cerâmica*, 53: 10, **2007**.
- [33] BAYRAKTAR, E. & KATUNDI, D. "Development of a new aluminium matrix composite reinforced with iron oxide (Fe₃O₄). " *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 38: 8, **2010**.
- [34] MOTTA, F.V.; LIMA, R.C.; MARQUES, A.P.A.; LI, M.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Indium hydroxide nanocubes and microcubes obtained by microwave-assisted hydrothermal method". *Journal of Alloys and Compounds*, 497: 4, **2010**.
- [35] RAO, K.L.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M. & RAMAKRISHNAN, P.A. "Synthesis of inorganic solids using microwaves. " *Chemistry of Materials*, 11: 14, **1999**.
- [36] THOMAZ, D.T. Processamento de Cerâmicas Tipo Al₂O₃-MgAl₂O₄ por Radiação de Micro-ondas. Florianópolis, Departamento de Engenharia Mecânica - Universidade Federal de Santa Catarina, 2012. 85p.

[37] KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J.S.; VARELA, J.A.; ÉBER, S. & DERMADEROSIAN, A. "Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico". *Cerâmica*, 52: 7, **2006**.

[38] SIMÕES, A.Z.; MOURA, F.; ONOFRE, T.B.; RAMIREZ, M.A.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Microwave-hydrothermal synthesis of barium strontium titanate nanoparticles ". *Journal of Alloys and Compounds*, 508: 5, **2010**.

[39] NEWALKAR, B.L.; KOMARNENI, S. & KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders". *Materials Research Bulletin*, 36: 2347, **2001**.

[40] LEÓN, B.D.; GAMERO, P.; MONTERO-OCAMPO, C.; VARGAS, G.; ESCALANTE-GARCÍA, J.I. & MARTÍNEZ, A.I. "Microwave-assisted Synthesis of Low-Silica/Alumina-Ratio Zeolites from Geothermal Silica". *Journal of the Chilean Chemical Society*, 56: 7, **2011**.

[41] ABREU, M.F.C.; MOTTA, F.V.; LIMA, R.C.; LIE, M.S.; LONGO, E. & MARQUES, A.P.D.A. "Effect of process parameter on photophysical properties and barium molybdate phosphors characteristics". *Ceramics International*, **2013**.

[42] SILVA, R.A.D. Síntese de Nanoestruturas de ZnO por Redução Carbotérmica e Hidrotermal Assistido por Micro-ondas: Caracterização como Sensor Araraquara, Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista, 2012. 79p.

[43] LONGO, E.; VARELA, J.A.; VOLANTI, D.P.; CAVACANTE, L.S.; KEYSON, D.; LIMA, R.C.; MOURA, A.P.D.; MOREIRA, M.L. & GODINHO, M. "Materiais nanoestruturados Obtidos por Síntese Hidrotermal Assistida por Micro-ondas ". *Metalurgia e Materiais*, 63: 6, **2007**.

[44] BORGES, K.C.M. Estudo da formação de novas morfologias de CGO sintetizadas a partir de dispersões coloidais em sistema hidrotermal assistido por microondas. Catalão, Departamento de Química - Universidade Federal de Goiás, 2011. 37p.

[45] KINGSTON, H.M.J., L. B. Introduction to Microwave Sample Preparation. ed. ACS Professional Reference Book. Washington. 1988. 288p.

[46] GAMA, A.N.S.B.V.N.S.L.S.N.L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura; Revista Eletrônica de Materiais e Processos; 2012

[47] SUTTON, W.H. "Microwave processing of ceramic materials". *Journal of the American Ceramic Society Bulletin*, 68: **1989**.

[48] MONTEIRO, M.A.F. Investigação fotoluminescente de sistemas contendo alumina dopada com íons terras raras: preparado pelos métodos

cerâmico, combustão e pechini. . São Paulo, Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 2005. 131p.

[49] LUCENA, P.R.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LONGO, E.; PIZANE, P.S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A.G. & SANTOS, I.M.G. "Fotoluminescência em Materiais com Desordem Estrutural". *Cerâmica*, 50: 138, **2004**.

[50] Materiais Luminescentes.

<<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia/page2.php>>

Acesso em 30/07/2013.

[51] FIGUEIREDO, A.T.D. Influência da Ordem-Desordem Estrutural na Fotoluminescência de CaTiO_3 . São Carlos, Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos, 2007. 108p.

[52] EDWARDS, H.K.W.G.V. Photoluminescence Research Progress. ed. Nova Science Publishers. New York. 2008. 341p.

[53] BHAT, N.A.; SANGUNNI, K.S. & RAO, K. "A Fourier-transform photoluminescence study of radiative recombination mechanism in chalcogenide glasses." *J Non-Cryst Solids*, 319: 8, **2003**.

[54] MIKHAILIK, V.B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M.S. & WAHL, D. "Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations". *Journal of Applied Physics*, 97: **2005**.

[55] KAHN, H. Difração de Raios X. 1 ed. Escola Politécnica-USP. São Paulo.

[56] WILSON, J.I.L.A.J.C. "Seherrer after Sixty Years: A Survey and Some New Results in the Determination of Crystallite Size". *J. Appl. Cryst.*, 11: 12, **1978**.

[57] WOOD, J. & TAUC, D.L. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". *Physical Review B*, 5: **1972**.

[58] MALISKA, A.M. Microscopia Eletrônica de varredura e Microanálise. <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/web-MEV/MEV_Apostila.pdf> Acesso em 20/10/2013.

[59] MACHADO, B.A.D.C.I.G.G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras 2007. Acesso em 20/10/2013.

[60] MOREIRA, M.L.; PARIS, E.C.; NASCIMENTO, G.S.D.; LONGO, V.M.; SAMBRANO, J.R.; MASTELARO, V.R.; BERNARDI, M.I.B.; ANDRÉS, J.; VARELA, J.A. & LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Materialia*, 57: 12, **2009**.

- [61] GONÇALVES, R.F.; CARREÑO, N.L.V.; ESCOTE, M.T.; LOPES, K.P.; VALENTINI, A.; LEITE, E.R.; LONGO, E. & MACHADO, M.A. "Fotoluminescência e Adsorção de CO₂ em Nanopartículas de CaTiO₃ Dopadas com Lantânio". *Química Nova*, 27: 5, **2004**.
- [62] HUANG, C.L.; TSAI, J.T. & CHEN, Y.B. "Dielectric properties of $(1-y)\text{Ca}_{1-x}\text{La}_{2x/3}\text{TiO}_{3-y}(\text{Li,Nd})_{1/2}\text{TiO}_3$ ceramic system at microwave frequency". *Materials Research Bulletin*, 36: 10, **2001**.
- [63] JIANG, S.Q.A.I.B.F.S.J.G.J.Z. "Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO₃-SrTiO₃ system." *Journal Chem Soc-Dalton Trans*, **2002**.
- [64] QIN, S.; BECERRO, A.I.; SEIFERT, F.; GOTTSMANN, J. & JIANG, J.Z. "Phase transitions in Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskites: effects of composition and temperature." *J Mater Chem*, 10: **200**.
- [65] WILSON, G.J.; MATIJASEVICH, A.S.; MITCHELL, D.R.G.; SCHULZ, J.C. & WILL, G.D. "Modification of TiO₂ for enhanced surface properties: Finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process". *Langmuir*, 22: 2016, **2006**.
- [66] MARQUES, A.P.D.; DE MELO, D.M.A.; PASKOCIMAS, C.A.; PIZANI, P.S.; JOYA, M.R.; LEITE, E.R. & LONGO, E. "Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM)". *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 671, **2006**.
- [67] TRANQUILIN, R.L. Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por microondas. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" 2009. 89p.
- [68] KIEMLE, R.M.S.F.X.W.D.J. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 7 ed. LTC. Rio de Janeiro. 2007. 490p.
- [69] MING, X.B.; LU, F.; JI, Z.W.; CHEN, M.; ZHAO, J.H.; YIN, J.J. & MA, Y.J. "Annealing effect and photoluminescence properties in Tm⁺-implanted ZnO crystal". *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 274: 172, **2012**.