

UNIVERSIDADE FEDERA DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

INFLUÊNCIA DA ORDEM-DESORDEM ESTRUTURAL NA
FOTOLUMINESCÊNCIA DO $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$

Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo*

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientador: Dr. Elson Longo

*** bolsista CAPES**

**São Carlos – SP
2007**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

F475io

Figueiredo, Alberthmeiry Teixeira de.
Influência da ordem-desordem estrutural na
fotoluminescência do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ / Alberthmeiry Teixeira de
Figueiredo. -- São Carlos : UFSCar, 2007.
96 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2007.

1. Química inorgânica. 2. Fotoluminescência. 3. Titanatos.
4. Ordem-desordem estrutural. I. Título.

CDD: 546 (20^a)

“Antes mesmo que nos descobríssemos o SENHOR já havia nos escolhido, e o nosso encontro foi obra de DEUS que agiu em nossas vidas.”

A minha querida esposa, Mislene,
com quem eu tenho o prazer de
conviver todos os dias.

Aos meus pais, Figueiredo e Maria,
que são o alicerce do meu caráter.

Aos meus irmãos Fernando e Júnior,
e a minha irmã Cláudia pelo amor e
companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Todos os meus agradecimentos ao Senhor DEUS, pela saúde e pelas oportunidades na vida.

Em especial ao Prof. Dr. Elson Longo pela credibilidade depositada em mim, e pela exemplar orientação ao longo da execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José A. Varela pelas relevantes discussões.

Ao Prof. Dr. Sérgio de Lázaro pela realização dos cálculos teóricos presentes neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro pelos resultados de absorção de raios X presentes neste trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Weider de Assis Franco pelos resultados de ressonância paramagnética eletrônica presentes neste trabalho.

Ao Dr. Fábio S. De Vicente pela realização das medidas de fotoluminescência presentes neste trabalho.

Aos amigos do LIEC.

Aos estimados amigos do Departamento de Química da UFSCar.

Aos amigos da cidade de Niquelândia. Em especial ao irmão Barreto.

Aos técnicos: Ademir, Daniela, João, Ismael, Madalena, Rorivaldo e Valdir pela competência na realização dos seus trabalhos.

As funcionárias da secretária de Pós-Graduação: Ariane, Cris e Luciana.

À agência de fomentos CAPES pela bolsa concedida. Às agências de fomentos FAPESP-CEPID e CNPq pelos recursos para manutenção do laboratório.

A tudo e a todos, meus sinceros e humildes agradecimentos.

LISTA DE ABREVIATURAS

CaTiO ₃	Titanato de cálcio
CT	Titanato de cálcio
CT:Sm	Titanato de cálcio dopado com samário
DOS	Densidade de estados
DRX	Difração de raios X
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
eV	Elétron–Volt
FL	Fotoluminescência
“Gap”	Região proibida entre a banda de valência e a banda de condução
LIEC	Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
nm	Nanômetro
UV–Vis	Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta e do Visível.
XANES	“X–Ray Absorption Near Edge spectroscopy
XAS	Absorção de raios X

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1	Algumas perovskitas.....
TABELA 3.1	Relações estequiométricas utilizadas para sínteses dos materiais.....
TABELA 4.1	Atribuições dos modos fonônicos do CT:Sm.....
TABELA 4.2	Atribuições das emissões FL internas íon Sm^{3+} no CT:Sm.....
TABELA 4.3	Distribuição de cargas de Mulliken (Q) e deslocamento (Å) para os clusters $\text{TiO}_5 - \text{TiO}_6$ no plano (100).....
TABELA 4.4	Parâmetros obtidos com o fitting dos picos da FIGURA 4.14.....
TABELA 4.5	“Gap” óptico do CT:Sm tratado termicamente a 400, 500, e 600 °C.....
TABELA 4.6	“Gap” óptico do CT, CT:Sm–10 e CT:Sm–20 tratados a 400, 500, e 600 °C.....

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.1 Exemplo de estrutura (a) amorfa e (b) cristalina.....
- FIGURA 1.2 Materiais com diferentes tipos de organização: (a) rochas, (b) areia e (c) argila.....
- FIGURA 1.3 Ligações químicas: ordem à curta distância.....
- FIGURA 1.4 Ordem estrutural à longa distância.....
- FIGURA 1.5 Analogia de ordem estrutural: (a) pára-quadristas em formação e (b) simetria do arranjo.....
- FIGURA 1.6 (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo.....
- FIGURA 1.7 Modelos que buscam explicar a emissão FL: (a) Modelo de Blasse, (b) Modelo de Korzhik, e (c) Modelo de Leonelli.....
- FIGURA 1.8 Estrutura geral dos materiais tipo perovskita.....
- FIGURA 1.9 Estrutura do CaTiO_3
- FIGURA 3.1 Rota sintética de obtenção do CT e CT:Sm pelo Método Pechini.....
- FIGURA 4.1 Esquema de síntese do CT:Sm pelo método Pechini.....

FIGURA 4.2	Difratogramas obtidos pelo método Rietveld para os materiais CT e CT:Sm.....
FIGURA 4.3	Segmentos de divisão do material CT:Sm, segundo a quantidade de ordem estrutural.....
FIGURA 4.4	CT:Sm tratado termicamente a 350, 400 e 450 °C: (a) Espectros de Raman, (b) DRX, (c) espectros de FL, (d) resultados de DOS com deslocamento 0,50 Å e (e) resultados de DOS com deslocamento 0,40 Å e (f) resultados de DOS com deslocamento 0,30 Å.....
FIGURA 4.5	CT:Sm tratado termicamente a 500 e 550 °C: (a) Espectros de Raman, (b) DRX, (c) espectros de FL, (d) resultados de DOS com deslocamento 0,20 Å e (e) resultados de DOS com deslocamento 0,10 Å.....
FIGURA 4.6	Estruturas química do TiO ₅ e TiO ₆
FIGURA 4.7	Estruturas química dos clusters TiO ₆ -TiO ₆ (a) e TiO ₅ -TiO ₆ (b).....
FIGURA 4.8	Estrutura química dos clusters TiO ₆ -TiO ₆
FIGURA 4.9	CT:Sm tratado termicamente a 600 °C: (a) Espectro de Raman, (b) DRX, (c) espectro de FL e (d) resultados de DOS com Ti não deslocado.....
FIGURA 4.10	Mapas de superfície e contorno de densidade de carga (100) para vários deslocamentos da ligação Ti-O no CT:Sm.....

FIGURA 4.11	DRX para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600 °C.....
FIGURA 4.12	Espectros de Ti-XANES para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600 °C.....
FIGURA 4.13	Espectros de FL para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600 °C.....
FIGURA 4.14	Espectros de Ti-XANES para o CT:Sm tratado termicamente a (a) 450, (b) 500 e (c) 550 °C.....
FIGURA 4.15	Transições possíveis que originam a emissão FL em semicondutores: (a) EL → BL, (b) EANR → BL, (c) EANP → BL, (d) EANP → BANP, (e) EL → BANP e (f) EL → BANR.....
FIGURA 4.16	Espectros de absorção óptica para o CT:Sm tratado termicamente a 400, 500 e 600 °C.....
FIGURA 4.17	Espectros de EPR para o CT tratado a 400, 500 e 600 °C.....
FIGURA 4.18	Modelo de Banda Larga para o CT:Sm, em que o principal evento ocorre antes da excitação do material.....
FIGURA 4.19	DRX do (a) CT, (b) CT:Sm-10 e (c) CT:Sm-20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.....
FIGURA 4.20	Espectros de absorção óptica para o (a) CT, (b) CT:Sm-10 e (c) CT:Sm-20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.....

FIGURA 4.21 Espectros de emissão FL para o (a) CT, (b) CT:Sm–10 e (c) CT:Sm–20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.....

RESUMO

INFLUÊNCIA DA ORDEM-DESORDEM ESTRUTURAL NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO CaTiO_3 . Algumas propriedades em materiais, tais como ferroeletricidade e óptica, estão ligadas à forma como o material encontra-se organizado estruturalmente. Sendo assim, conhecer os graus de organização estrutural à curta, média e longa distância em um material são de suma importância para explicar ou prever determinadas propriedades de alguns materiais. Nesse trabalho, a emissão fotoluminescência à temperatura ambiente foi utilizada para estudar a ordem-desordem estrutural a curta, a média e a longa distância no material $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$, em função do tratamento térmico. Foram utilizados estudos experimentais (espectroscopia Raman, difração de raios X, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, ressonância paramagnética eletrônica) e cálculos mecânicos-quânticos para estudar a ordem-desordem estrutural do sistema. Através dos resultados de fotoluminescência foi possível evidenciar a desordem estrutural a média distância, apesar de já estabelecida a ordem estrutural a curta e a longa distância. Através do estudo da ordem-desordem estrutural no sistema $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ foi proposto um modelo teórico-experimental, Modelo de Banda Larga, que apontou as condições favoráveis para que os materiais desordenados estruturalmente apresentem emissão FL à temperatura ambiente.

ABSTRACT

INFLUENCE OF THE ORDER-DISORDER STRUCTURAL ON THE PHOTOLUMINESCENCE OF THE CaTiO_3 . Some properties of the materials, such as ferroelectric and optic, are dependents to structural organization of the material. Thus, to know the order-disorder degree at short, intermediate and long range is important to elucidate or predict properties in materials. The PL emission at room temperature will be used to study the structural order-disorder at short, intermediate and long range in the $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$, in function of annealed temperature. Using studies of the structural order-disorder in the $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ system will propose a model that appoint to favorable conditions, in disordered material, to show PL emission at room temperature.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....
1.1	Estrutura Cristalina.....
1.2	Ordem à curta, média e longa distância.....
1.3	Caracterização de ordem estrutural.....
1.4	Luminescência.....
1.5	Perovskitas.....
2	OBJETIVOS.....
3	PARTE EXPERIMENTAL.....
3.1	Síntese do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$
3.2	Difração de Raios X.....
3.3	Espectroscopia Raman.....
3.4	Medidas de Refletância Óptica.....
3.5	<i>X-Ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES)</i>
3.6	Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR).....
3.7	Emissão Fotoluminescente.....
3.8	Cálculos Teóricos.....
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....
4.1	Método dos Precursores Poliméricos.....
4.2	Caracterização da Fase.....
4.3	Ordem – Desordem Estrutural.....
4.4	Emissão Azul e Ordem – Desordem Estrutural.....
4.5	Níveis Intermediários.....
4.6	Modelo de Banda Larga.....
4.7	Outros Materiais.....
5	CONCLUSÃO.....
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina de um material é a ordem química em que os átomos que compõem o material estão distribuídos no espaço. A delimitação desse espaço é conhecida como espaço de rede, sendo esse definido como um arranjo de pontos tridimensional, infinito, onde cada um dos pontos está rodeado de forma idêntica por seus pontos vizinhos, os quais definem a estrutura básica de um cristal. O cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas, que podem ser átomos, moléculas ou íons. Sendo assim, a estrutura cristalina de um sólido é a designação dada ao conjunto de operações cristalográficas que resultam da forma como estão espacialmente ordenados os átomos ou moléculas que o constituem.¹

Os materiais que não apresentam o grau máximo de organização estrutural são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos (FIGURA 1.1a). Por outro lado, os materiais que possuem uma estrutura interna completamente ordenada, apresentam o máximo de organização estrutural e podem ser chamados de materiais estruturalmente ordenados ou cristalinos (FIGURA 1.1b).

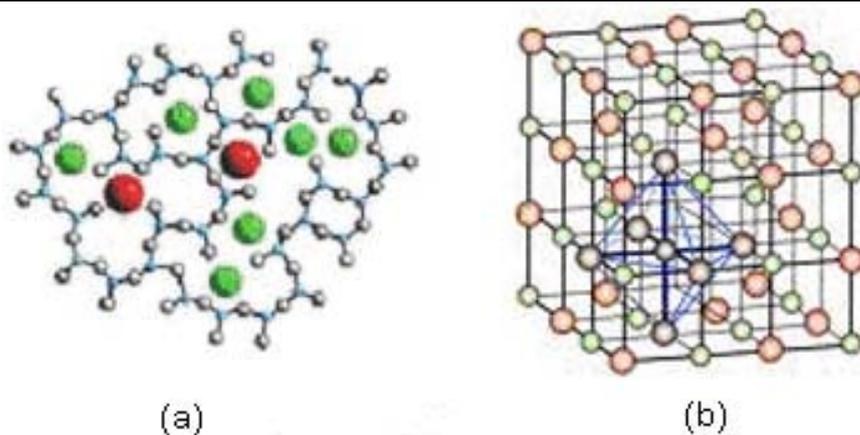


FIGURA 1.1: Exemplo de estrutura (a) amorfa e (b) cristalina

Apesar de, a falta de organização estrutural ser característica do estado amorfo, um material não cristalino pode não estar totalmente desordenado. Um material completamente ordenado pode ser modificado para apresentar desordem estrutural, da mesma forma que, um material completamente desordenado pode ser levado a apresentar alguma ordem estrutural sem alcançar a organização estrutural máxima. Sendo assim, não faz sentido falar em uma barreira que ultrapassada converta um material de desordenado para ordenado, ou vice-versa. Logo, em termos de organização estrutural, um material pode apresentar graus diferentes de organização estrutural entre o completamente desordenado e o completamente ordenado. Bons exemplos disso são as rochas, que são constituídas por unidades cristalinas distribuídas por um material amorfo, a areia, que é constituída por uma miríade de pequenos cristais, e também as argilas que aparentam ser amorfas, mas são constituídas por cristais microscópicos (FIGURA 1.2).

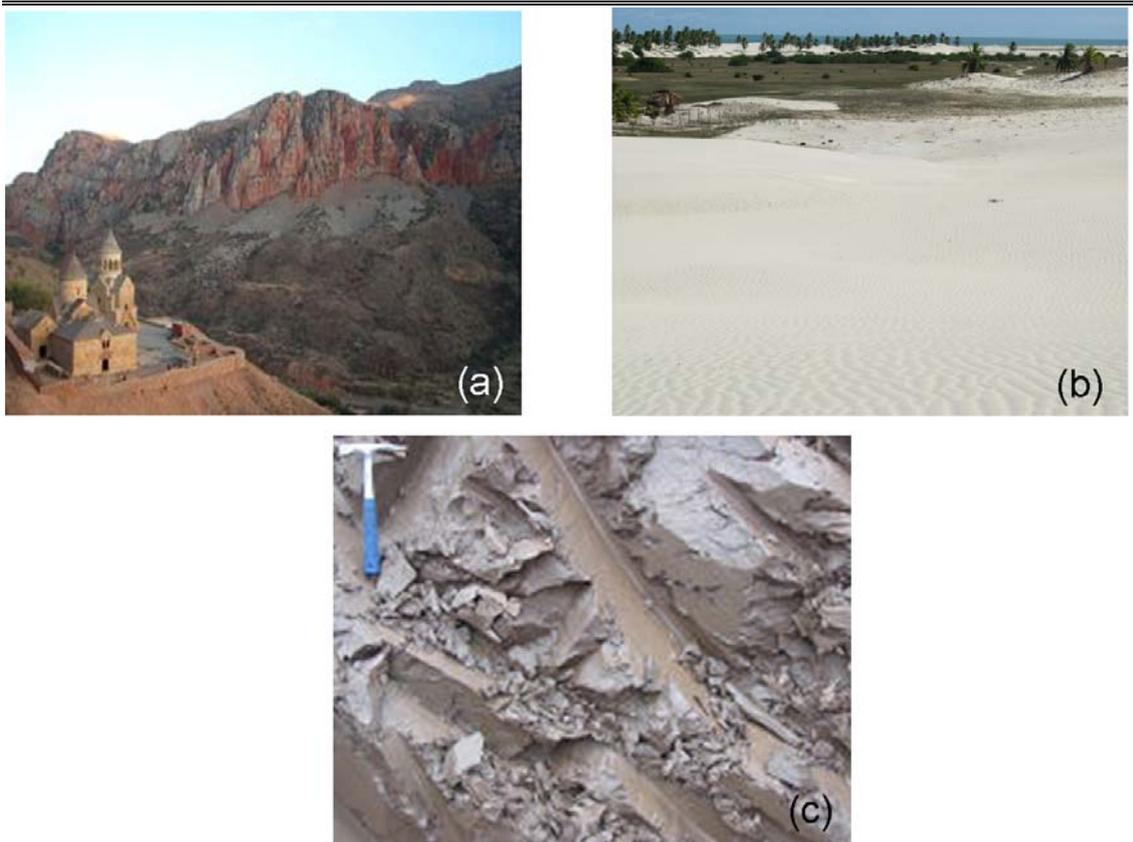


FIGURA 1.2: Materiais com diferentes tipos de organização: (a) rochas, (b) areia e (c) argila.

1.2. Ordem à curta, média e longa distância.

Os materiais podem apresentar arranjos locais similares, não somente no cristalino, mas também no amorfo, uma vez que as ligações químicas podem existir sem a existência de uma estrutura cristalina.

O mais curto comprimento de escala usualmente utilizado para descrever a estrutura de um material consiste em átomo e seus vizinhos mais próximos, mais ou menos, dois ou três átomos de distâncias, o qual é referido como ordem estrutural à curta distância (FIGURA 1.3). Todos os sólidos e líquidos possuem alguma estrutura nesta escala.

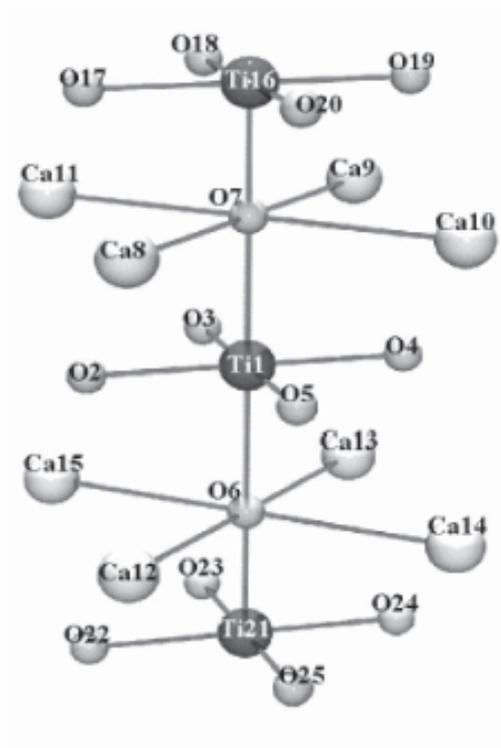


FIGURA 1.3: Ligações químicas: ordem à curta distância

Para sólidos cristalinos, a ordem estrutural persiste por uma distância maior que algumas poucas ligações. Na verdade, a característica mais marcante de sólidos cristalinos é a presença de uma rede cristalina altamente organizada, isto é, os átomos ocupam sítios em um grupo tridimensional periódico. Essa periodicidade caracteriza a ordem estrutural à longa distância (FIGURA 1.4).

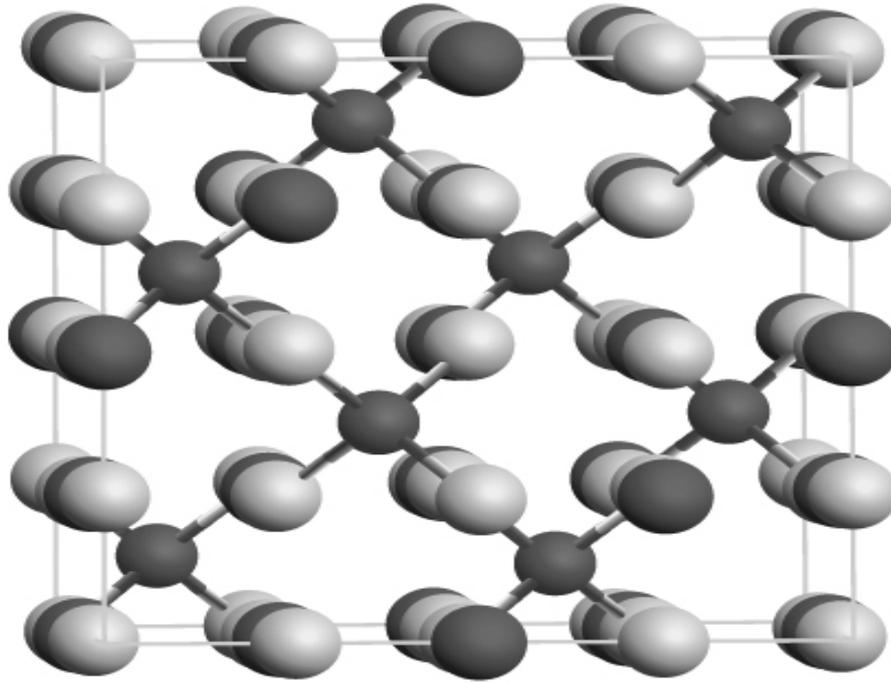


FIGURA 1.4: Ordem estrutural à longa distância.

Como dito anteriormente, alguns materiais podem apresentar organização em escala maior que a associada com a ordem à curta distância, porém não tão amplo para constituir a ordem à longa distância. Ou, podem possuir ordem à curta e à longa distância sem mostrarem completa ordem estrutural. O empacotamento atômico em regiões com ordem à média distância pode ser entendido como uma região onde existe um empacotamento com ordem imperfeita possuindo uma retirada randômica de suas posições de equilíbrio periódicas.^{2,3,4,5}

Para ilustrar melhor a ordem a curta, média e longa distância em materiais uma analogia muito interessante é proposta na literatura, e é ilustrada na FIGURA 1.5 (a). Trata-se de uma analogia com um grupo de pára-quedistas em uma formação pré-determinada.^{6,7}

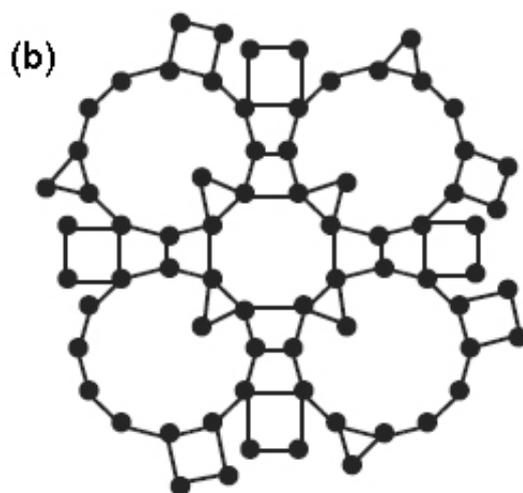


FIGURA 1.5: Analogia de ordem estrutural: (a) pára-quedistas em formação e (b) simetria do arranjo.^{6,7}

Cada pára-quedista segue uma regra para ligar-se ao seu local pré-determinado, o que pode ser entendido como ordem à curta distância. Se for considerada a formação toda, ela possui um desenho bem definido e pode

ser entendido como ordem à longa distância. No entanto, os pára-quadristas possuem flexibilidade suficiente para que sejam notados padrões diferentes de ordenação quando se olha em uma escala de poucos corpos de comprimento. Não existe uma estrutura rígida (FIGURA 1.5 (b)). Não é possível obter a posição de um pára-quadrista de forma individual e por intermédio desta informação gerar uma formação completa. Assim é caracterizada a ordem à média distância, representando pequenas distorções na estrutura cristalina, que não existem no material totalmente ordenado.

A FIGURA 1.6 ilustra a ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância para o caso particular dos titanatos. Como dito anteriormente a ordem estrutural a curta distância pode ser entendida como sendo constituída das ligações próxima a um determinado átomo e seus vizinhos mais próximos, por exemplo, o titânio e os oxigênios ligados octaedricamente a ele (FIGURA 1.6 (a)). A ordem a longa distância é caracterizada pela periodicidade do sistema (FIGURA 1.6 (c)). No caso dos titanatos, a falta de ordem estrutural completa a média distância pode ser causada por distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti – O – Ti. Se esse ângulo é diferente de 180° o material não apresenta completa ordem estrutural.

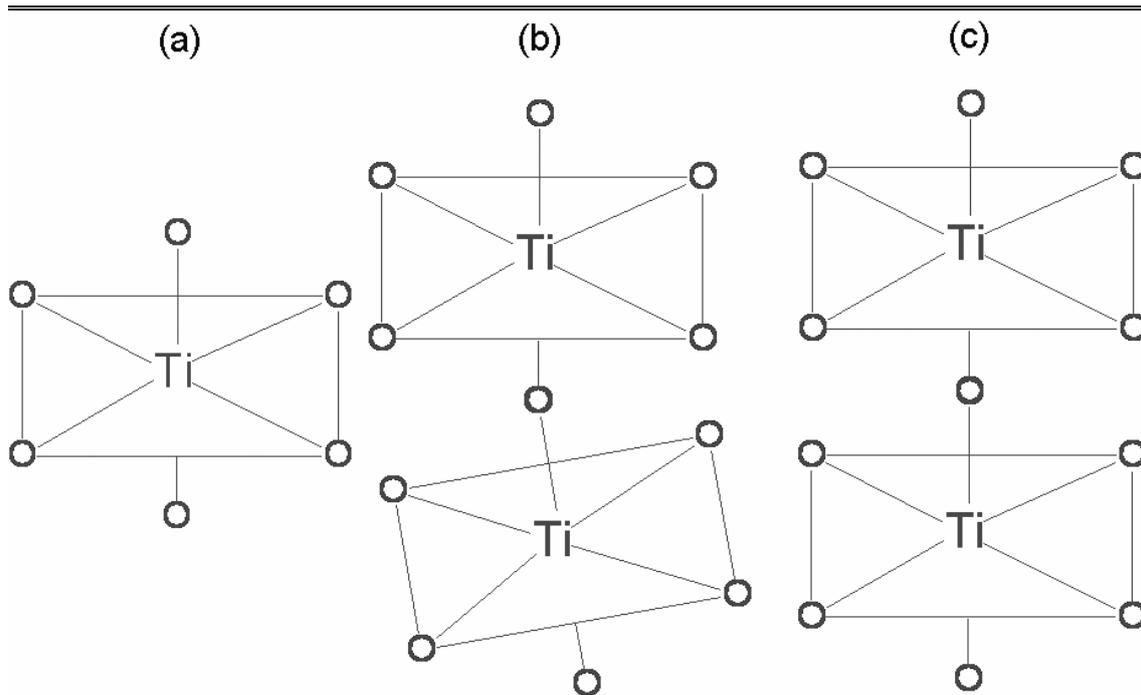


FIGURA 1.6: Ordem estrutural (a) a curta distância, (b) a média distância e (c) a longa distância nos titanatos.

1.3. Caracterização de ordem estrutural

O conhecimento de estruturas dos mais diversos materiais existentes foi em grande parte conhecido com o auxílio da difração de raios X. Existem diversas técnicas experimentais que podem ser utilizadas com a finalidade de conhecer a estrutura cristalina em materiais. No entanto, para algumas aplicações tecnológicas, como ferroeletricidade e óptica conhecer a estrutura não é suficiente. Essas e outras propriedades nos materiais estão ligadas à forma como o material encontra-se organizado estruturalmente. Logo, conhecer o grau de organização estrutural de um material é de suma importância para explicar ou prever determinadas propriedades de alguns materiais.

Para estudar o grau de organização estrutural de um material é necessário estudar como o material está ordenado estruturalmente à curta, média e longa distância. Não está disponível uma única técnica que forneça informações completas, de uma só vez, a respeito do ordenamento nessas três escalas. Faz-se necessário avaliar o comportamento do material frente a diversas técnicas para que com a soma dos resultados seja possível avaliar a ordem-desordem estrutural em um material.

A ordem a curta distância pode ser avaliada utilizando espectroscopia Raman ou XANES. Existem vários estudos no qual o arranjo local dos átomos foi determinado por meio dessas técnicas. Também se pode determinar o arranjo cristalino de materiais por meio dessas técnicas. Já para estudar a ordem à longa distância a técnica experimental mais utilizada é a difração de raios X. Com o auxílio da difração de raios X pode-se determinar a periodicidade do sistema, a presença de fases secundárias no material em estudo e as características cristalográficas do material.

Os estudos de determinação de estruturas usualmente são feitos para materiais cristalinos. O entendimento da estrutura atômica de materiais amorfos sempre foi objeto de pesquisas, mas ao primeiro olhar, as estruturas de materiais amorfos não são tão interessantes, em particular se comparados aos materiais cristalinos, os quais mostram uma larga variedade de estruturas. Além disso, as estruturas de materiais amorfos são muito mais ricas do que comumente avaliada embora sejam mais difíceis de serem estudadas.

Uma das grandes dificuldades em termos de estudo na ordem estrutural de materiais desordenados é estudar a ordem à média distância.^{2,3} Como dito anteriormente, avaliar a ordem à curta e longa distância é

usualmente simples, mas ocorre uma dificuldade em estudar a ordem à média distância devido aos pequenos efeitos que a falta dela causa em uma ligação entre dois átomos. O efeito em três átomos ou em quatro átomos (par-par) é mais significativo, contudo, mesmo assim não é trivial discernir diretamente os efeitos da ordem à média distância na estrutura de um material por meio de técnicas experimentais. Alguns trabalhos na literatura obtiveram êxito na avaliação da ordem à média distância e nos efeitos que essa ordem causa nas propriedades dos materiais.^{2,3,4,5,6,7}

1.4. Luminescência

Um material luminescente é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética. O estudo da propriedade luminescente em materiais sempre despertou o interesse da comunidade científica especializada. Materiais com essa propriedade encontram diversas aplicações tecnológicas de grande interesse, tais como diodos emissores de luz (LED), lasers na região da luz visível e componentes de fibras ópticas.

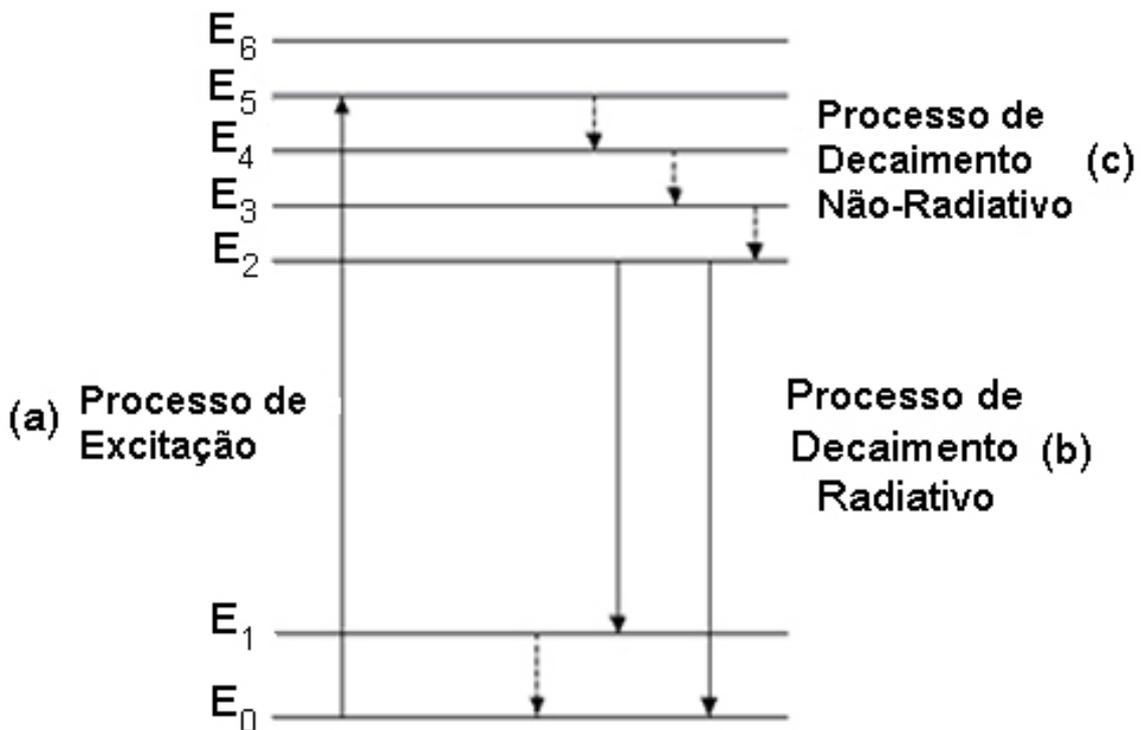


FIGURA 1.7: (a) Processo de excitação, (b) Processo de decaimento radiativo e (c) Processo de decaimento não radiativo.

A FIGURA 1.7 ilustra o processo de luminescência com setas contínuas. Esse processo pode ser definido como uma radiação excitante sendo absorvida por um elétron no estado fundamental (FIGURA 1.7 (a)) (estados E_0 e E_1) e conduzindo esse elétron ao estado excitado (estados E_2 , E_3 , E_4 e E_5). Pelas leis físicas os elétrons possuem tendência a retornar ao estado fundamental. No retorno, para retornar ao estado fundamental, o elétron deve emitir energia excedente, e na emissão luminescente o faz na forma de emissão de radiação eletromagnética (FIGURA 1.7 (b)). A radiação eletromagnética geralmente é emitida com comprimento de onda na região do visível, mas também pode ocorrer na região do ultravioleta e do infravermelho. Por emitir energia na forma de fótons, a luminescência é tida com um processo de decaimento radiativo.

Existe também outro processo, o decaimento não–radiativo, ilustrado na FIGURA 1.7 (c) com setas pontilhadas. Esse processo é competitivo com o fenômeno luminescente, e sempre está presente em maior ou menor grau. O processo de decaimento não–radiativo é favorecido se o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. Quando isso ocorre, o material tende a apresentar um decaimento de energia não radiativo, e ao invés de emitir fótons de luz, ocorre emissão de fônons, liberando energia na forma de calor.

A luminescência é o caso geral no qual um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido, mas esse termo geralmente vem acompanhado de um prefixo que está relacionado à fonte de energia excitante. O fenômeno luminescente então é classificado de acordo com a fonte excitante de energia. As principais fontes de energia são: (a) feixe de elétrons – origina a catodoluminescência, (b) voltagem elétrica – origina a eletroluminescência, (c) reação química – origina a quimioluminescência, (d) o aquecimento abaixo do ponto de incandescência – origina a termoluminescência e (e) radiação eletromagnética – origina a fotoluminescência.⁸

Um grande aumento no interesse por materiais que apresentam propriedade fotoluminescente (FL) pode ser notado após CANHAM⁹ reportar a emissão FL na região do visível em silício poroso, emissão essa obtida à temperatura ambiente. Esse trabalho é um marco no estudo da emissão FL em materiais, uma vez que anteriormente a esse trabalho os estudos de emissão FL eram feitos a baixas temperaturas. O mais relevante nesse trabalho é o fato de ter–se observado emissão FL na região do visível à temperatura ambiente,

pois essa temperatura favorece as aplicações tecnológicas. Em particular, nesse trabalho, o autor gerou defeitos estruturais em silício, tornando-o poroso, fazendo com que o material que ordenado não apresentava emissão FL na região do visível à temperatura ambiente, passasse a apresentar tal emissão.

Desde então vários trabalhos vem sendo publicados relatando a emissão FL à temperatura ambiente nos mais diversos materiais. O grupo de pesquisa do LIEC–UFSCar publicou o primeiro trabalho reportando o fenômeno FL à temperatura ambiente em titanatos em 2000.¹⁰ Nos primeiros trabalhos do LIEC predominava o relato da presença da propriedade FL à temperatura ambiente. A propriedade FL à temperatura ambiente foi reportada para titanatos^{11,12,13,14}, zirconatos–titanatos^{15,16}, tungstatos^{17,18} e molibdatos¹⁹.

Tão importante quanto à presença da emissão FL à temperatura ambiente é entender o porquê da presença dessa propriedade. Existe um consenso geral de que a desordem estrutural é responsável pela emissão FL à temperatura ambiente em materiais, de tal modo que um material totalmente ordenado não apresenta emissão FL. Também, um material totalmente desordenado não apresenta emissão FL. Sendo assim, uma mínima ordem em um sistema desordenado é necessária para o material exibir FL.

A necessidade de conhecer melhor tal fenômeno impulsionou vários trabalhos que propuseram interpretações e modelos para explicar a presença dessa propriedade nos mais diversos materiais.

Alguns modelos merecem destaque, por exemplo, o modelo proposto por BLASSE²⁰ é baseado na transferência de cargas de um átomo que tem maior contribuição na banda de valência para um átomo que forma a

banda de condução. De acordo com a teoria de KORZHIK *et al.*²¹ existem estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido a defeitos locais tais como vacâncias de oxigênio. No modelo apresentado por LEONELLI E BREBNER²², alguns elétrons que são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons formam pequenos *polarons*. Esses *polarons* interagem com buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam *excitons* auto-armadilhados (*self-trapped excitons* – STE) que contribuem para a emissão de FL na região do visível. Esses modelos são resumidos na FIGURA 1.8.

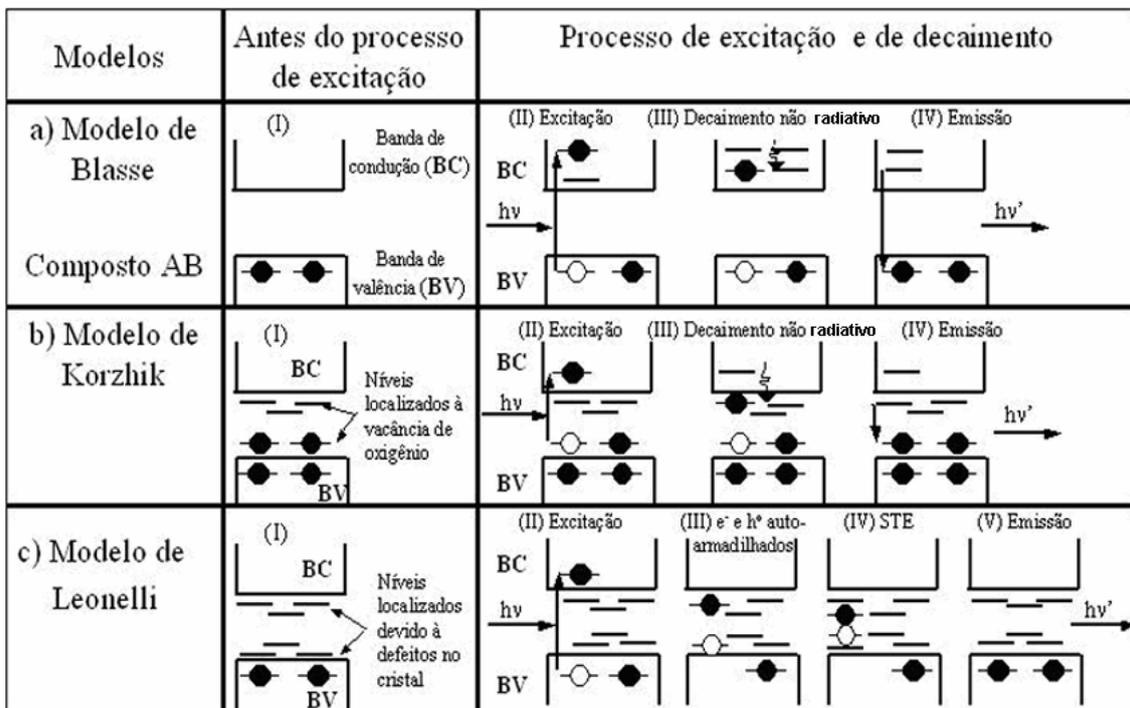


FIGURA 1.8: Modelos que buscam explicar a emissão FL: (a) Modelo de Blasse, (b) Modelo de Korzhik, e (c) Modelo de Leonelli.

Nos modelos apresentados acima e em outros presentes na literatura, os mecanismos que explicam a emissão FL em sólidos

estruturalmente desordenados são propostos levando-se em conta apenas o que ocorre após a excitação.

A preocupação em interpretar o fenômeno FL à temperatura ambiente em materiais desordenados também pode ser percebida em artigos mais recentes do LIEC, os quais buscam discutir as condições favoráveis para que um material possua tal emissão.^{11,23,24,25} De maneira inovadora, a proposta do LIEC é entender o que já existe no material anteriormente à excitação, que possibilita a emissão FL à temperatura ambiente. Para isso, aliam-se resultados experimentais, utilizando diferentes técnicas, com resultados de cálculos teóricos.

Os resultados de cálculos teóricos indicam que existe a formação de novos níveis energéticos na região proibida entre a banda de valência e a banda de condução (doravante denominado “gap”). Esses níveis energéticos são responsáveis pelas recombinações eletrônicas que possibilitam a emissão FL.^{24,23,26,27}

Os resultados de absorção de raios X (XAS) indicam a presença de dois modos de coordenação diferentes para o titânio. Um desses modos de coordenação é o titânio pentacoordenado, TiO_5 , com estrutura piramidal de base quadrada. O outro modo de coordenação presente é o hexacoordenado, TiO_6 , com estrutura octaédrica.^{10,28,29,30} Esses dois tipos de modos de coordenação são devido à desordem estrutural no material, e geram dois tipos de cluster diferentes, que quando juntos, são responsáveis pela transferência de carga no material, responsável pela emissão FL nos titanatos. Sendo assim, a emissão FL está intimamente ligada à presença de titânios pentacoordenados, TiO_5 ^{10,28}

1.4.1. Luminescência na Região do Azul

Em 2005 foi dado um novo impulso às pesquisas de emissão FL de titanatos. KAN *et al.*³¹ reportaram que o material SrTiO₃ pode emitir luz com comprimento de onda na região do azul, à temperatura ambiente. Para isso, esses pesquisadores fizeram a excitação com um comprimento de onda de 350 nm. Sendo assim, é possível notar as emissões na região do azul (400 – 490 nm). A emissão no azul é tecnologicamente importante, porque permite a construção de diodos emissores de luz utilizados na construção de lasers.^{32,33}

Os lasers são utilizados como componente chave em gravadores de mídia. O gravador de mídia utiliza um feixe laser de alta intensidade para o processo de gravação e um feixe laser de baixa intensidade para o processo de leitura. A camada ativa na mídia virgem é translúcida e nas regiões em que é atingido pelo feixe laser gravador torna-se permanentemente opaca. No processo de leitura, o feixe laser utilizado tem baixa intensidade para não afetar as propriedades óticas (opacidade e translucidez) das diferentes regiões da camada ativa.

Os primeiros gravadores de mídia foram os gravadores de CD. Os lasers para gravação de CD's trabalham na faixa de 780nm, sendo que com esse comprimento de onda é possível gravar em uma mídia de CD 750 MB. A segunda geração de gravadores de mídia é composta pelos gravadores de DVD. A principal diferença em relação ao CD é que a mídia de DVD permite o armazenamento de 4,5 GB, utilizando o comprimento de onda do laser de 650 nm.

O “Blue-ray Disk” e o “HD-DVD” formam a terceira geração para armazenamento de dados em mídias ópticas. Ambos os discos são gravados e lidos por um novo tipo de laser, de cor azul. Seu comprimento de onda é bem menor, 405 nm, do que o do laser vermelho dos gravadores e leitores contemporâneos. Isso aumenta bastante a capacidade de armazenamento desses novos discos, ou seja, cada bit impresso na superfície deles necessita de menos espaço. Assim, é possível acomodar muito mais dados nesses discos.

Anteriormente ao trabalho de KAN *et al.*³¹ as investigações do LIEC acerca da FL de materiais tipo perovskitas, em particular titanatos, limitavam-se a utilizar para a excitação lasers com comprimentos de onda para excitações superiores a 458 nm.³⁴

O trabalho de KAN *et al.*³¹ possui a virtude de reportar uma nova propriedade para um material antigo³⁵, porém com interpretações susceptíveis de dúvidas. Esse trabalho reporta que irradiando SrTiO₃ cristalino com um feixe de Ar⁺ o material passa a apresentar emissão FL azul à temperatura ambiente. A intensidade de tal emissão é diretamente proporcional ao tempo de irradiação. Os autores apontam a presença de vacâncias de oxigênio com única causa para a presença da emissão FL azul.^{31,36}

No entanto, existem na literatura vários trabalhos explicando as condições favoráveis para promover emissão FL à temperatura ambiente. Por exemplo, ZHANG *et al.*³⁷ reportou emissão FL verde quando promoveu desordem estrutural, por intermédio de quebra da estrutura cristalina por moinho de bolas, em SrTiO₃ cristalino. LEITE *et al.*³⁸ mostrou que a presença de camadas amorfas em SrTiO₃ é responsável pela emissão FL verde–

vermelha à temperatura ambiente. Esses resultados são corroborados por PIZANI *et al.*³⁹ que sugere forte interação entre fóton–elétron–fônon em união com o espectro de FL do SrTiO₃ desordenado. Utilizando mecânica quântica com metodologia periódica ORHAN *et al.*⁴⁰ estudou o processo da emissão de banda larga em titanatos. Os autores confirmaram dois tipos de deformação para o material SrTiO₃ desordenado: um baseado na desordem estrutural e outro na deficiência de ligações Sr–O no retículo Sr_{1-x}TiO_{3-x}. Nesses trabalhos a existência de níveis localizados no “gap” é devida às deformações no retículo do SrTiO₃. Os autores concluem que a maior intensidade de emissão FL é obtida para materiais com grande quantidade de desordem estrutural, e com o aumento da ordem estrutural a emissão FL tende a desaparecer.

1.5. Perovskitas

Originalmente perovskita é o nome dado à estrutura do mineral CaTiO₃. No entanto, esta estrutura é comum a muitos sólidos com composição do tipo ABX₃, principalmente óxidos (FIGURA 1.9).

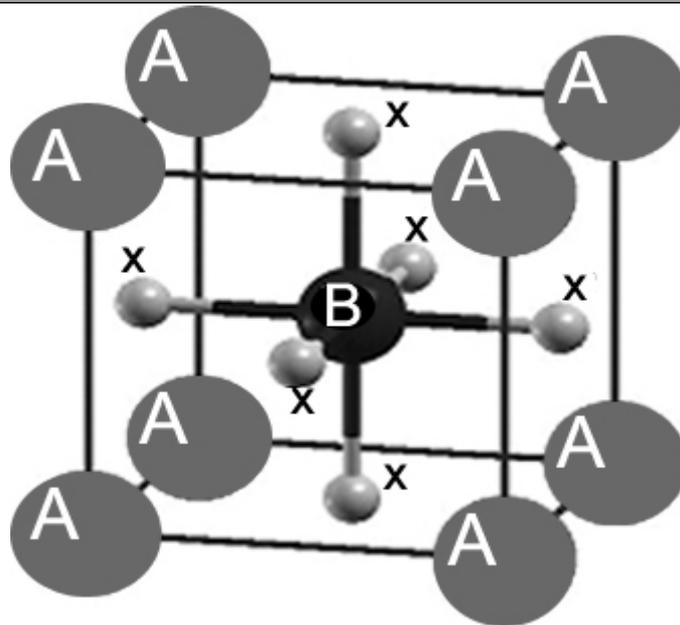


FIGURA 1.9: Estrutura geral dos materiais tipo perovskita.

Os átomos A são rodeados por 12 átomos X, e os átomos B rodeados por 6 átomos X. Nos óxidos, as cargas dos átomos A e B somadas devem totalizar +6, uma vez que a carga de O (X) é -2 . Apesar da rigidez na soma total das cargas dos átomos A e B, essa soma pode ser obtida de várias maneiras nos óxidos simples, por exemplo, $A^{2+}B^{4+}O_3$ e $A^{3+}B^{3+}O_3$, ou ainda óxidos mistos tais como $A(B_{0,5}B'_{0,5})O_3$. A TABELA 1.1 apresenta alguns compostos com estrutura do tipo perovskita.¹

TABELA 1.1: Algumas perovskitas

ABX₃	A	B	X
CaTiO ₃	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	O ²⁻
NaFeF ₃	Na ⁺	Fe ²⁺	F ⁻
KTaO ₃	K ⁺	Ta ⁵⁺	O ²⁻
NaNbO ₃	Na ⁺	Nb ⁵⁺	O ²⁻
La(Ni _{0,5} Ir _{0,5})O ₃	La ³⁺	Ni ³⁺ e Ir ³⁺	O ²⁻

Idealmente, a estrutura perovskita é cúbica, porém devido à tensão provocada por diferentes modificadores de rede a estrutura frequentemente é distorcida, no entanto, o titânio não está longe do centro simétrico, e o cristal tem uma polarização elétrica. A presença de uma polarização no cristal faz com que a estrutura perovskita esteja intimamente relacionada aos materiais que mostram propriedades elétricas interessantes, tais como a piezoelectricidade e ferroelectricidade.¹

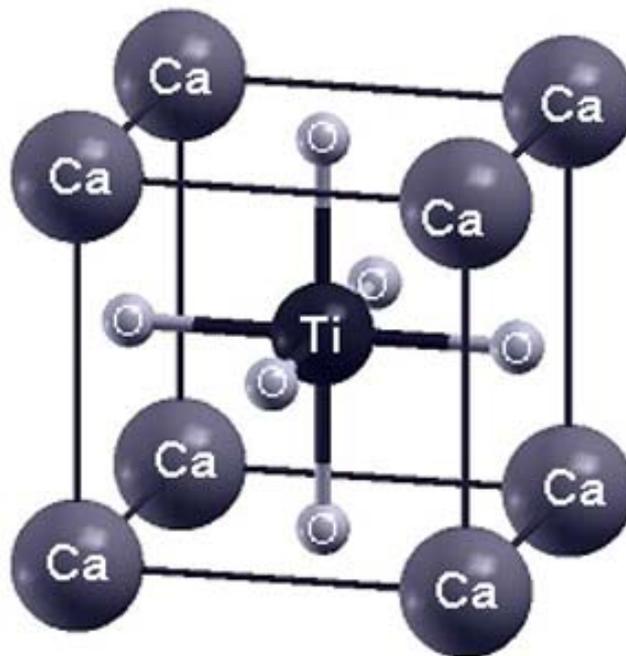


FIGURA 1.10: Estrutura do CaTiO_3 .

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é utilizar a emissão FL à temperatura ambiente para estudar a ordem–desordem estrutural à curta, à média e à longa distância no material titanato de cálcio dopado com samário ($\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$) em função do tratamento térmico. Será proposto que a emissão FL desse material à temperatura ambiente pode ser utilizada para avaliar a desordem estrutural à média distância, que é difícil de ser avaliada experimentalmente.

O objetivo deste trabalho não é explicar todos os mecanismos possíveis que ocorrem durante o processo de excitação e de decaimento. Para explicar esses processos já existem várias hipóteses na literatura. Este trabalho objetiva discutir as condições favoráveis para gerar a emissão FL à temperatura ambiente, ou seja, entender o que ocorre antes da excitação que propicia tal propriedade FL. Sendo assim, o estudo da ordem–desordem estrutural no sistema $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ será utilizado na proposição de um modelo alicerçado nos dados experimentais e teóricos desse trabalho, dados esses que avaliam a ordem–desordem estrutural à curta, média e longa distância no material $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$.

PARTE

EXPERIMENTAL

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Síntese do CaTiO_3 e do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$

Os materiais CaTiO_3 (CT) e do $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}$ (CT:Sm) foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. A rota sintética utilizada nesse método pode ser descrita assim: Inicialmente prepara-se uma solução precursora, aquosa, contendo o cátion metálico formador de rede, no caso deste trabalho, o titânio (IV). Esta solução é preparada pela dissolução de ácido cítrico e isopropóxido de titânio em água, a 90 °C, sob agitação. A relação estequiométrica utilizada é de 1 mol de Ti (IV) para 3 mols de ácido cítrico (TABELA 3.1).

TABELA 3.1: Relações estequiométricas utilizadas para sínteses dos materiais.

Material	Citrato de Ti^{4+} *	CaCO_3	Sm_2O_3	EG **
	gramas	gramas	gramas	gramas
CaTiO_3	50,0012	1,4950	–	6,9383
$\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{TiO}_3$	50,0005	1,4324	0,1303	6,9383
$\text{Ca}_{0,90}\text{Sm}_{0,10}\text{TiO}_3$	50,0014	1,3571	0,2605	6,9383
$\text{Ca}_{0,80}\text{Sm}_{0,20}\text{TiO}_3$	50,0008	1,2064	0,5206	6,9383

* fonte de íons Ti^{4+} , preparada pela dissolução de $\text{Ti}(\text{ipr}-\text{O}^-)_4$ em solução aquosa de ácido cítrico. ** Etilenoglicol

A quantidade de titânio na solução é determinada por intermédio de análises gravimétricas. Para tal análise, utilizam-se cadinhos de alumina, no

qual a solução é submetida a 1000 °C por 1 hora em forno tipo mufla. O material formado é o TiO₂ que indiretamente fornece a quantidade de moléculas de titânio na solução precursora por grama de solução.

A solução precursora pode ser utilizada para a síntese de titanatos em geral, em particular, os de interesse nesse trabalho, CT e CT:Sm.

Para a síntese do CT e do CT:Sm, a solução precursora é mantida a 90 °C. Quando o material desejado é o CT adiciona-se aos poucos CaCO₃. Quando o material desejado são os CT:Sm adiciona-se após o CaCO₃, uma solução de Sm₂O₃ em ácido nítrico. O ácido nítrico é utilizado para solubilizar o Sm₂O₃ em água, uma vez que este óxido é insolúvel em água.

A solução contém agora os cátions metálicos de interesse (Ca ou Ca e Sm). A temperatura é elevada a 120 °C, e adiciona-se etilenoglicol. A adição desse álcool leva à formação de uma resina polimérica. Essa resina é submetida a uma pré-calcinação a 300 °C por 2 horas para início da pirólise do poliéster. Obtém-se um material agregado rico em carbono proveniente do método de síntese, que recebe o nome de “puff”. O “puff” é desaglomerado com um almofariz e pistilo. Após essa etapa obtém-se o CT ou CT:Sm na forma de pó, com partículas finas, rico em carbono.

Para eliminação do carbono do CT ou do CT:Sm, esses são tratados termicamente a 300 °C por 20 horas, sob fluxo de oxigênio. A seguir, o material é tratado termicamente por 2 horas, sob fluxo de oxigênio, a 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C para obter-se os pós de CT e CT:Sm desejados.

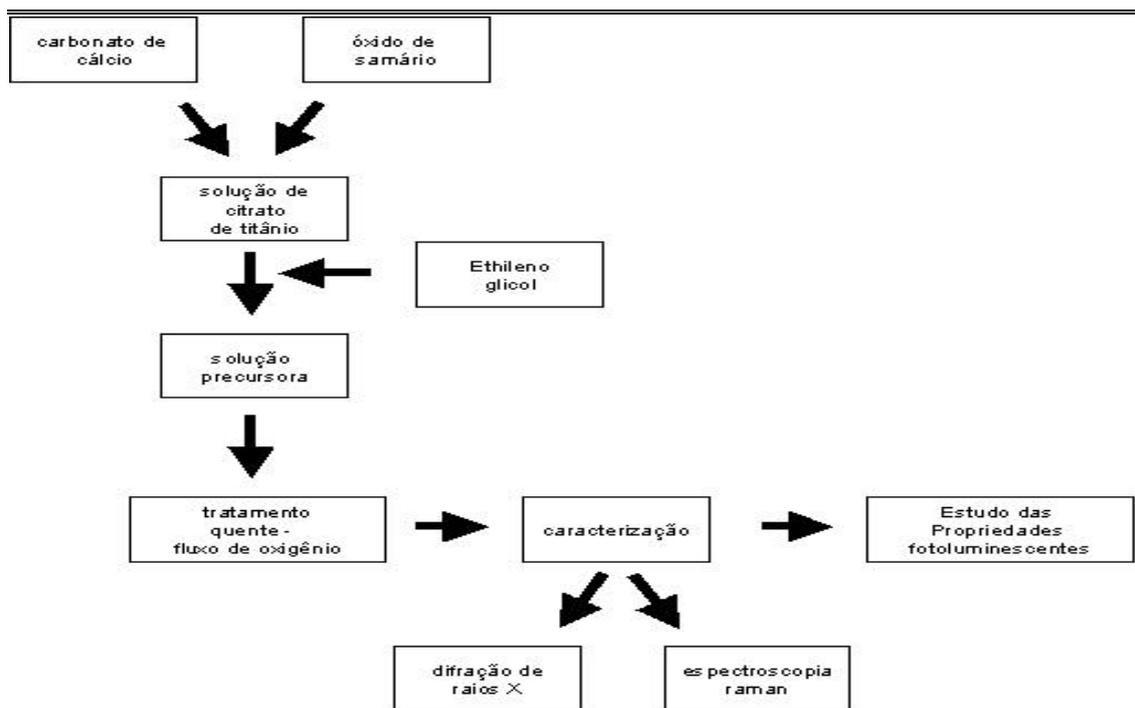


FIGURA 3.1: Rota sintética de obtenção do CT e CT:Sm pelo Método Pechini.

3.2. Difração de Raios X

Todos os materiais sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (DRX) para acompanhamento da evolução da fase CT e também para analisar se o sistema é monofásico.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D-Max 2500, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com 2θ variando de 5 a 75° para conferir a ordem estrutural e com 2θ variando de 15 a 105° para análise de Rietveld. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.3. Espectroscopia Raman

Os espectros de Raman por transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos utilizando um equipamento FT-Raman Bruker-RFS 100, utilizando um laser de Nd:YAG com linha de 1064 nm como fonte de excitação, com potência de saída de 90 mW. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.4. Medidas de Refletância Óptica

Os espectros de refletância óptica foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis NIR Cary, modelo 5G. Os espectros foram obtidos na região entre 300 e 750 nm. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

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

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, pelo Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Instituto de Física da USP – Campus de São Carlos. 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 (111). 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.

3.6. Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Os estudos de EPR foram feitos no Laboratório de Biofísica, no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos. Os espectros obtidos foram gentilmente cedidos Prof. Dr. Roberto Weider de Assis Franco, da Universidade Estadual do Norte Fluminense.

3.7. Emissão Fotoluminescente

As medidas de emissão fotoluminescentes (FL) foram realizadas com dois diferentes comprimentos de onda para a excitação.

O comprimento de onda de excitação de 350,7 nm foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de 200 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.

O comprimento de onda de excitação de 488,0 nm foi obtido de um laser de íons argônio, com uma potência máxima de saída de 20 mW. Um monocromador duplo U1000 Jobin–Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema contador de fótons convencional. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

3.8. Decomposição das Curvas de FL

O espectro de emissão luminescente pode ser decomposto utilizando uma função Gaussiana, no qual a intensidade luminescente de cada componente pode ser expressa utilizando a seguinte equação:

$$I(h\nu) = I_0 + \sum_{i=1}^n A_i \exp\left[-\frac{(h\nu) - E_{0i}}{2\sigma_i^2}\right] \quad \text{Equação 1}$$

em que, $h\nu$ é a energia da radiação emitida, I_0 é a energia medida no *offset*, A_i é a amplitude, E_{0i} é a energia na qual a intensidade é máxima, e σ_i é a largura a meia altura (FWHM).⁴¹

Para o processo de decomposição da banda larga dos espectros de emissão FL foi utilizado o software “PeakFit”⁴², que consegue detectar, separar e quantificar picos sobrepostos que não são possíveis de diferenciar com a instrumentação de aquisição dos espectros.⁴³ Para cada componente e

para a banda larga de emissão FL original foi determinada a área (área = $[2\pi A_i \sigma_i]^{1/2}$) e a intensidade do pico. A percentagem de contribuição do pico de uma determinada componente para a banda larga foi obtida dividindo a área do pico da componente pela área total da banda larga de emissão FL original. Para simplificação da decomposição das componentes os picos do samário dos espectros de FL não foram considerados.

3.9. Cálculos Teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados pelo Dr. Sergio de Lazaro. Para a modelagem teórica das amostras de CT:Sm foram utilizados cálculos periódicos baseados em metodologia DFT/B3LYP^{44,45} e o programa computacional CRYSTAL98⁴⁶. Os conjuntos de base utilizados para descrever os átomos de Ca, Ti e O foram 86–511d3G, 86411–d(41) e 6–31G*⁴⁶, respectivamente. Para representar os efeitos do átomo de Sm na rede cristalina de CaTiO₃ utilizaram-se resultados de parâmetros de rede e coordenadas internas obtidos de medidas de difração de raios-X e refinamento realizado pelo método de Rietveld.

Para auxiliar a investigação da ordem–desordem da solução sólida CT:Sm foi utilizado a análise de densidade de estados (DOS), cargas de Mulliken e mapas de distribuição de cargas. Para associar esses resultados a ordem–desordem no CT:Sm a ordem estrutural foi atribuída ao TiO₆ e a desordem estrutural ao deslocamento de 0,5 Å do átomo de Ti na estrutura – TiO₅.

RESULTADOS

E

DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Método dos Precursores Poliméricos

Inicialmente é necessário explicar porque o método dos precursores poliméricos foi escolhido para ser utilizado nesse trabalho. Neste trabalho o método dos precursores poliméricos foi preferido a outros métodos de síntese, porque para os estudos propostos faz-se necessário obter o material inicialmente desordenado estruturalmente.

O método Pechini ou Método dos Precursores Poliméricos é um procedimento consagrado para síntese de diversos materiais. Esse método é baseado na quelação ou complexação de cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico. Nesse trabalho, o processo de quelação ocorre quando os metais de interesse e o ácido cítrico, que faz a função do ácido hidroxicarboxílico, são misturados em água. O ácido cítrico coordena-se aos metais respeitando o número de ligantes que o metal aceita. A função do ácido cítrico na solução é manter a distribuição homogênea e aleatória dos cátions na solução, evitando qualquer segregação ou perda na estequiometria. Aliás, essa é uma das principais vantagens do método dos precursores poliméricos em relação a outros métodos existentes na literatura: a possibilidade de alto controle estequiométrico em nível molecular.

O método dos precursores poliméricos apresenta ainda outras vantagens, tais como alta homogeneidade do material obtido, obtenção de materiais nanométricos, facilidade para inserção de dopantes desejados. Outra

vantagem, talvez a maior, é que as temperaturas requeridas para obtenção dos materiais são mais baixas do que nos métodos convencionais.

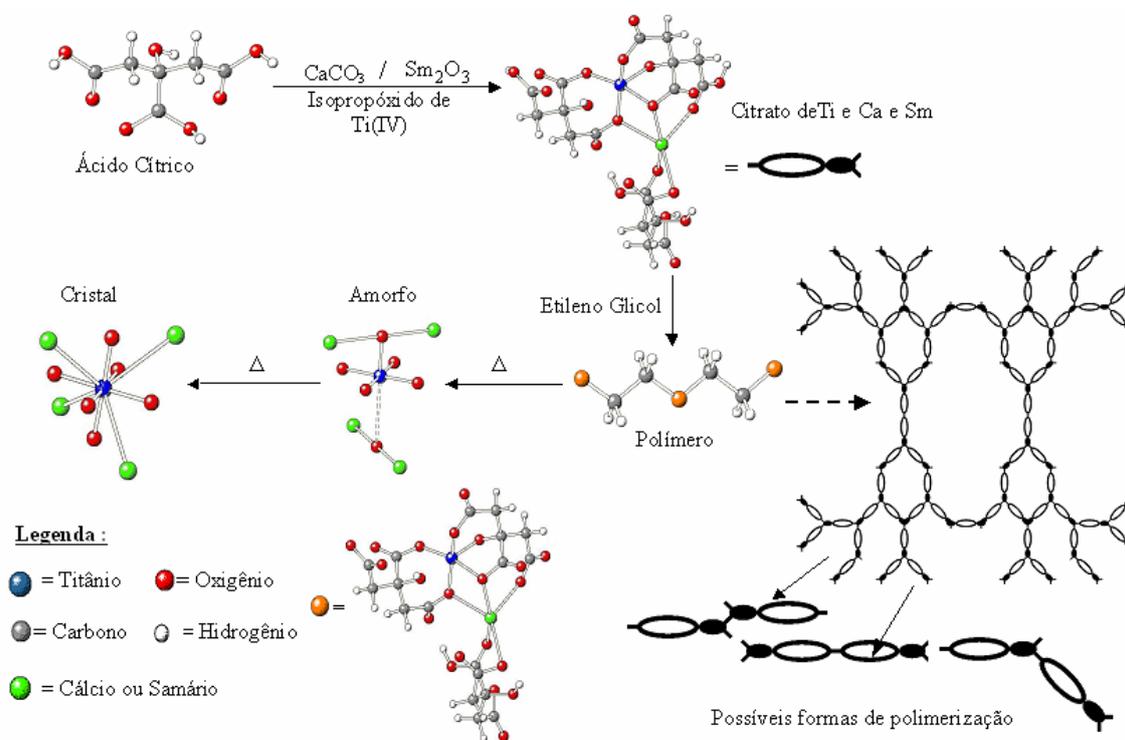


FIGURA 4.1: Esquema de síntese do CT:Sm pelo método Pechini.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduos dos precursores com esqueleto carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. 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).

PONTES *et al.*¹³ reportou resultados de calcinação de matéria orgânica para o CT obtido pelo método dos precursores poliméricos em relação ao tempo de tratamento térmico. Nesse trabalho, Pontes manteve o CT por 20

horas a 300 °C. Foi reportado, fundamentado em análises termogravimétricas, que não é observado perda de material quando o CT é tratado termicamente por 20 horas a 300 °C, sob fluxo de oxigênio. Com esses resultados Pontes sugeriu que apenas uma fase inorgânica amorfa permanece após tal tratamento térmico.

Fundamentado no trabalho de Pontes, no presente trabalho o CT e o CT:Sm obtidos foram mantidos a 300 °C por 20 horas, sob fluxo de oxigênio, para completa eliminação da matéria orgânica.

4.2. Caracterização da Fase

As amostras de CT:Sm obtidas foram submetidas à DRX para averiguação da presença de ordem estrutural a longa distância e também para caracterização da fase obtida.

As amostras de CT:Sm obtidas apresentam apenas os picos referentes à estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD nº 42-423. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados, mesmo quando altas concentrações de samário foram inseridas.

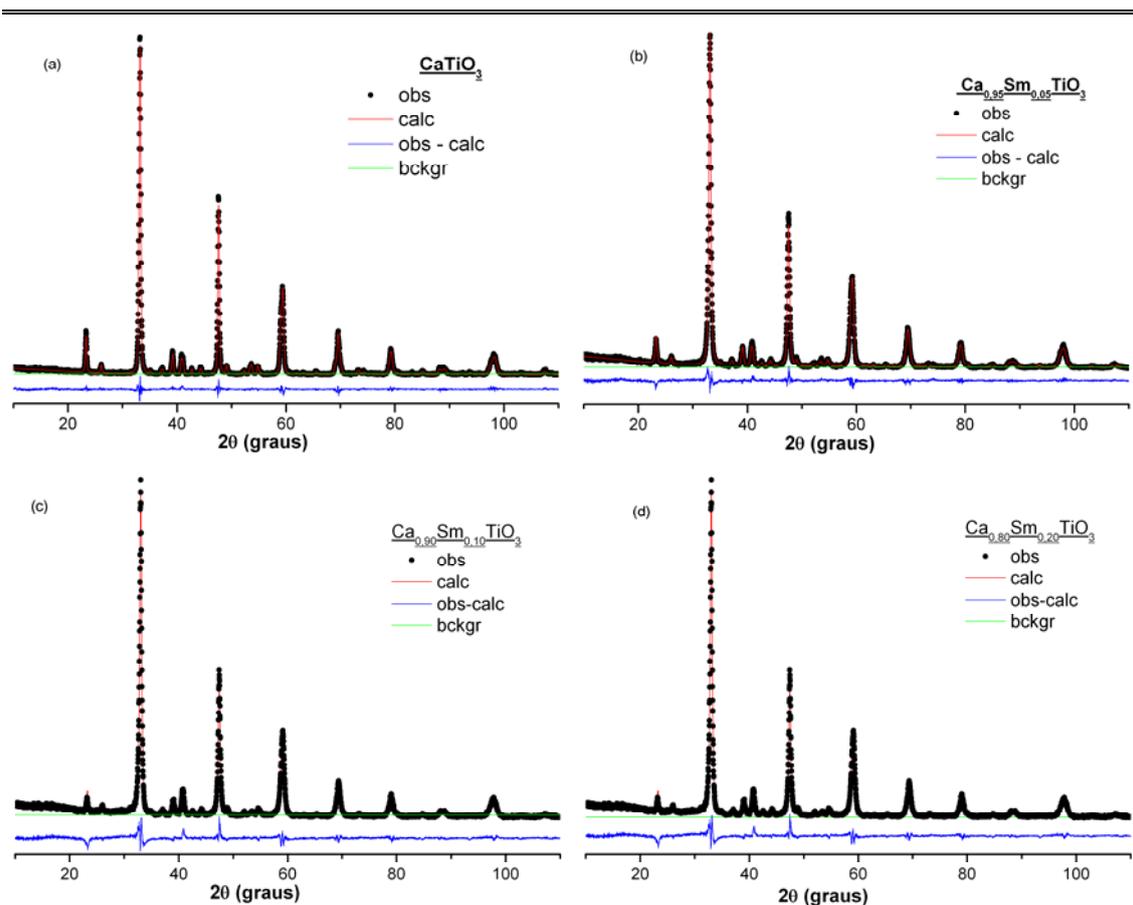


FIGURA 4.2: Difratomogramas obtidos pelo método Rietveld para os materiais CT e CT:Sm.

Analisando os difratogramas (DRX) das amostras cristalinas de CT:Sm apresentados na FIGURA 4.2 pode-se dizer que ocorre uma diminuição da intensidade dos picos referentes aos planos cristalográficos 101 e 022, com 2θ igual a 23° e 39° , respectivamente. Pode-se notar que as intensidades desses picos diminuem à medida que a concentração de samário aumenta. GONÇALVES *et al.*⁴⁷ reportou a influência da concentração de lantânio como substituinte no CT. Foi observado nesse trabalho que com o aumento da concentração de lantânio ocorre mudanças no padrão de difração do CT, sendo que também foi observada a redução das intensidades dos picos referentes aos planos cristalográficos 101 e 022. Apesar das mudanças

observadas no padrão de difração, não foi reportado mudança de fase com as concentrações de lantânio utilizadas no trabalho. Por outro lado, QIN *et al.*^{48,49} 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. Porém, no trabalho de Qin *et al.*^{48,49} os autores utilizaram maiores quantidades de Sr do que nesse trabalho.

No presente trabalho, indicações de transição de fase não são observadas, pois novos picos referentes a outras fases cristalinas não são observados, e a mudança nas intensidades dos picos é referente à substituição parcial do cálcio pelo samário na estrutura perovskita do CT. O comportamento do CaTiO_3 substituído por terras-raras frente à difração de raios X pode ser facilmente encontrado na literatura.^{50,51,52,53,54,55}

4.3. Ordem – Desordem Estrutural

De acordo com discussões existentes na literatura o conceito de ordem–desordem pode ser aplicado ao estudo de materiais tais como vidro⁵⁶, materiais amorfos^{3,6,7} e cerâmicos⁵⁷ para explicar algumas propriedades dessas soluções sólidas. Tal conceito é utilizado em termos da organização estrutural do material e auxilia na interpretação de transição de fase⁵⁷, além de poder ser utilizado com ferramenta para avaliar a ordem à curta, à média e à longa distância^{3,6,7}.

O estudo da ordem–desordem estrutural é o principal objetivo deste trabalho. O resultado mais completo foi obtido com o $\text{Ca}_{0,95}\text{Sm}_{0,05}\text{TiO}_3$, CT:Sm(5%)⁵⁸, que nessa seção será chamado somente de CT:Sm.

Esse material foi obtido totalmente desordenado e mantido a 300°C por 20 horas para eliminar o material orgânico residual, como discutido anteriormente.

O CT:Sm é um material interessante de estudar a influência da ordem–desordem estrutural na sua propriedade FL, uma vez que o tratamento térmico influencia diretamente na ordem–desordem estrutural do material e, conseqüentemente, na intensidade da emissão FL. Para avaliar melhor esta transição ordem–desordem em função do tratamento térmico, os resultados estão organizados de modo que a evolução da ordem estrutural possa ser estudada ao mesmo tempo, utilizando as técnicas necessárias para avaliar a ordem à curta e à longa distância, objetivando avaliar a influência da ordem estrutural a média distância na emissão FL.

O CT:Sm foi tratado termicamente por 2 horas a 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Para melhor visualização da evolução da ordem estrutural a curta e a longa distância, e conseqüentemente diminuição da desordem estrutural, é necessário dividir as diferentes temperaturas em que o material foi tratado em três segmentos. O primeiro segmento é composto pelo CT:Sm tratado termicamente a 350, 400 e 450 °C. O segundo segmento é composto pelo CT:Sm tratado termicamente a 500 e 550 °C. O terceiro segmento é composto pelo CT:Sm tratado termicamente a 600 °C.

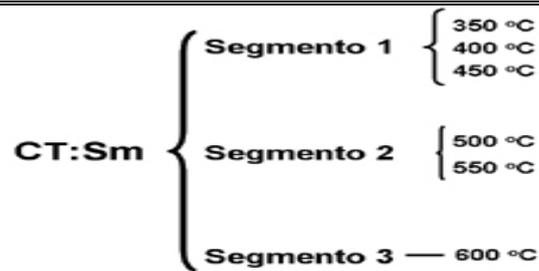


FIGURA 4.3: Segmentos de divisão do material CT:Sm, segundo a quantidade de ordem estrutural.

O primeiro segmento mostra um material altamente desordenado a longa e a curta distância, pela presença de unidades diferentes de coordenação para o titânio: TiO_5 e TiO_6 .

A espectroscopia Raman é um indicador sensível de estrutura e simetria em sólidos e vem provando ser poderoso no estudo de transição de fase com função de temperatura^{59,60}, pressão^{61,62} e composição⁴⁹. Nesse trabalho, a ordem à curta distância será avaliada através da espectroscopia Raman, uma vez que essa técnica pode ser utilizada para avaliar a ligação dos átomos. Na FIGURA 4.4 (a) estão ilustrados os espectros Raman do CT:Sm tratado termicamente a 350, 400 e 450°C. A ausência de modos fonônicos indica que o material não apresenta ordem estrutural à curta distância nessas três temperaturas de tratamento.

Comumente a DRX é utilizada para averiguar as fases cristalográficas dos materiais, no entanto, ela também pode ser utilizada para averiguar a ordem estrutural à longa distância. A FIGURA 4.4 (b) ilustra os difratogramas de raios X do CT:SM do primeiro segmento. A principal característica desses difratogramas é a ausência completa de picos de difração

o que indica que o CT:Sm nessas temperaturas apresenta uma alta desordem estrutural, e também não apresenta ordem estrutural à longa distância.

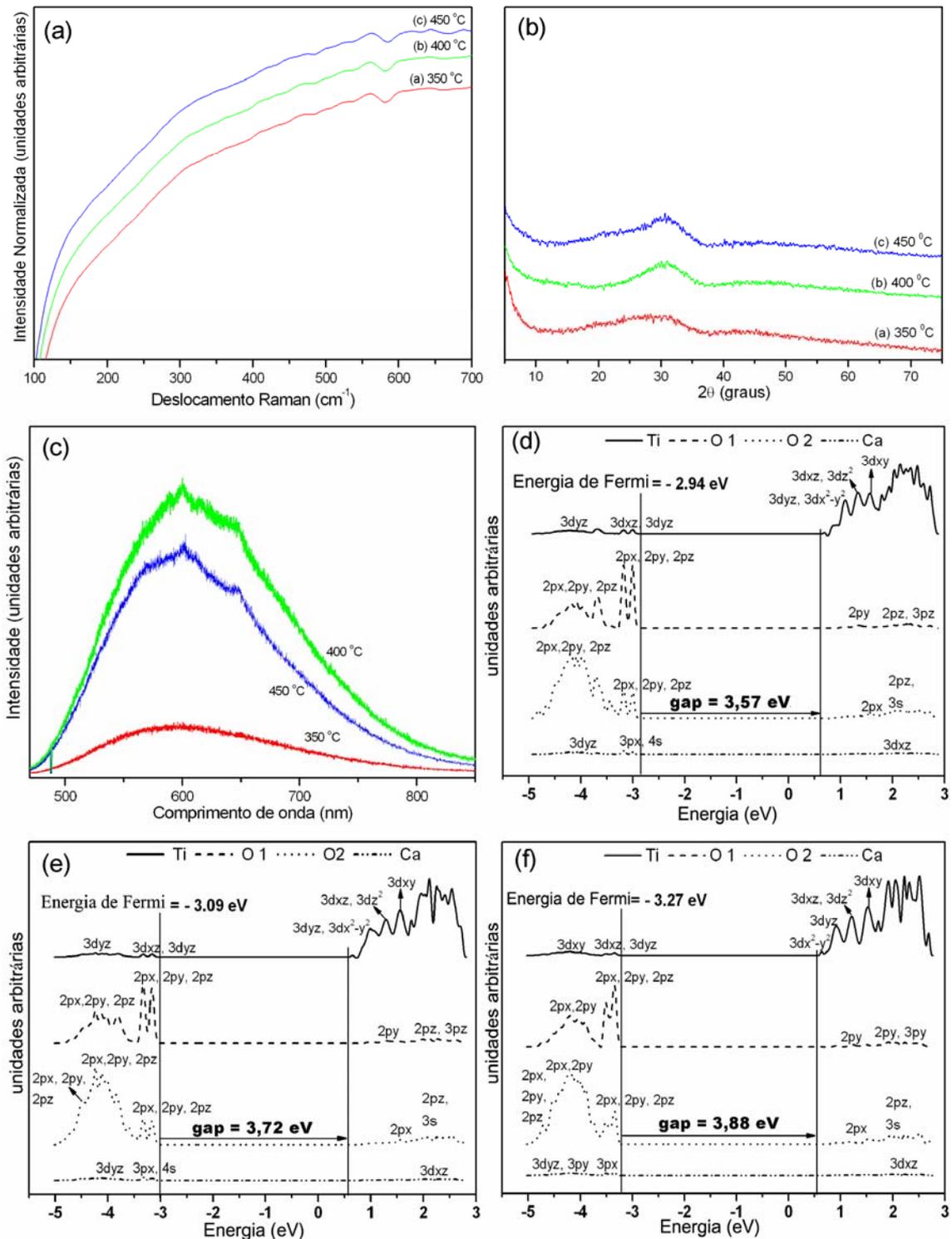


FIGURA 4.4: CT:Sm tratado termicamente a 350, 400 e 450°C: (a) Espectros de Raman, (b) DRX, (c) espectros de FL, (d) resultados de DOS com

deslocamento 0,50 Å e (e) resultados de DOS com deslocamento 0,40 Å e (f) resultados de DOS com deslocamento 0,30 Å.

Como dito anteriormente, para o material exibir emissão FL à temperatura ambiente é necessário que ele apresente-se desordenado, mas com alguma ordem estrutural. O CT:Sm tratado termicamente a 350, 400, e 450°C apresenta-se altamente desordenado. Contudo nessas temperaturas, a intensidade da emissão FL no material possibilita fazer algumas afirmações (FIGURA 4.4 (c)). A intensidade da emissão FL é maior no CT:Sm tratado termicamente a 400°C que no CT:Sm tratado termicamente a 350°C. De acordo com a afirmação do início do parágrafo, pode-se dizer que de 350 para 400°C o CT:Sm ocorre um aumento na ordem estrutural. Tal afirmação é alicerçada pelo aparecimento de picos referentes às emissões FL intrínsecas ao samário no CT:Sm tratado termicamente a 400°C. O surgimento dessas emissões ocorre devido à formação de arranjo ordenado ao redor do íon Sm^{3+} .

Cabe dizer que o material apresenta dois tipos de emissões FL distintas: a emissão FL do material e a emissão FL do íon samário. Essas duas emissões são distintas. Uma existe independentemente da outra. Aqui, as duas são utilizadas em conjunto para avaliar a ordem estrutural no material.

A intensidade da emissão FL do CT:Sm diminui do material tratado termicamente a 400 para o tratado a 450°C. Mais uma vez a discussão pode ser levada para a relação ordem-desordem estrutural no sistema. Pode-se dizer que a quantidade de ordem estrutural que o material possui quando tratado termicamente a 450°C faz com que a intensidade FL diminua em relação ao CT:Sm tratado termicamente a 400°C. Isso pode ser confirmado pelo fato de que ocorreu uma redução na intensidade FL para o CT:Sm tratado

a temperatura superiores a 450°C. Em adição, no CT:Sm para esse o material tratado a essa temperatura também foi observado os picos da emissão FL intrínsecas ao íon Sm^{3+} .

Trabalhos utilizando cálculos periódicos DFT/B3LYP para relacionar a desordem estrutural com as propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente podem ser encontrados na literatura.^{63,64} A metodologia utilizada consiste em deslocar um átomo para estudar as mudanças que esse deslocamento causa no retículo cristalino. No caso deste trabalho, o deslocamento realizado é o do titânio. Após o deslocamento do titânio estuda-se a transferência de carga entre os clusters TiO_5 – TiO_6 formados e os estados eletrônicos na região do “gap” do material, inseridos por meio do deslocamento.

Na FIGURA 4.4 (d), (e) e (f) estão ilustrados os resultados de densidade de estados (DOS) obtidos com o deslocamento do átomo de Ti. A desordem estrutural causa uma perturbação na região próxima ao “gap” do material. Existe um decréscimo da Energia de Fermi relativo à diminuição da deformação da ligação Ti – O. A informação direta que pode ser obtida através do DOS é o aumento do “gap” do material com a diminuição da desordem na ligação Ti–O. O “gap” teórico é de 3,57 eV para um deslocamento de 0,5 Å (FIGURA 4.4 (d)), 3,72 eV para um deslocamento de 0,4 Å (FIGURA 4.4 (e)) e de 3,88 eV para um deslocamento de 0,3 Å (FIGURA 4.4 (f)).

Ainda com relação aos DOS é notado que os estados 2px, 2py e 2pz são os predominantes na banda de valência, localizados na região de –5 e –3 eV. Esses estados estão hibridizados principalmente com os estados 3d_{yz}, 3d_{xz} do átomo de Ti e 3d_{yz}, 3p_x e 4s do átomo de Ca. Contudo, nem todos os estados estão hibridizados, esses estados formam estados não–ligantes

próximos ao “gap”, responsáveis pela concentração dos elétrons. A banda de condução encontra-se na região entre 0,5 e 3 eV, aproximadamente. Nessa faixa estão localizados principalmente os estados 3d do átomo de Ti com baixas hibridizações em relação aos estados 2px, 2py do átomo de O. Observa-se que os estados 3d do átomo de Ti estão deslocados para menores níveis de energia.

Apesar de ter sido possível avaliar que o CT:Sm apresenta-se altamente desordenado à curta e à longa distância no primeiro segmento, não foi possível dizer nada a respeito da ordem a média distância.

No segundo segmento a ordem estrutural segue a tendência percebida no primeiro segmento, que é a de aumentar em função do aumento da temperatura. Esse é o segmento mais importante no que diz respeito à transição ordem-desordem, pois ocorrem mudanças significativas que podem ser visualizadas por intermédio dos resultados da FIGURA 4.5.

A ordem estrutural a curta distância pode ser notada para o CT:Sm tratado a 500°C. Analisando o espectro de Raman do CT:Sm tratado a 500°C (FIGURA 4.5 (a)) percebe-se que esse espectro é totalmente diferente dos espectros de Raman do CT:Sm tratado termicamente a 350, 400 e 450°C. Nesses espectros apenas uma linha contínua pode ser notada, enquanto que naquele espectro não se tem uma linha contínua. Os modos fonônicos característicos do CT:Sm não podem ser distinguidos e identificados nesse espectro de Raman, uma vez que o material ainda não está cristalino. No entanto, essa mudança no espectro Raman possibilita apontar a presença de ordem estrutural a curta distância.

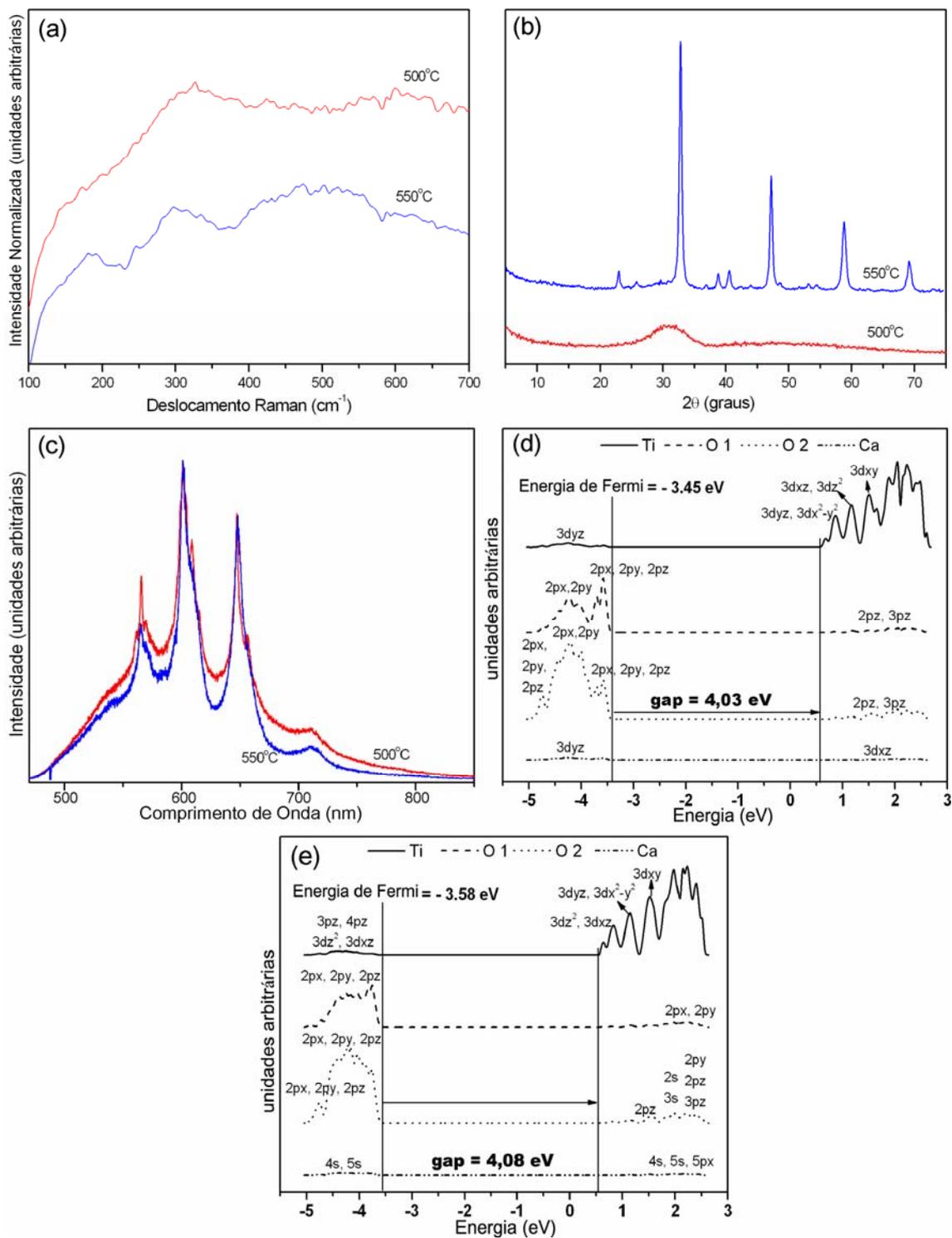


FIGURA 4.5: CT:Sm tratado termicamente a 500 e 550 °C: (a) Espectros de Raman, (b) DRX, (c) espectros de FL, (d) resultados de DOS com deslocamento 0,20 Å e (e) resultados de DOS com deslocamento 0,10 Å.

O espectro de Raman do material tratado termicamente a 550 °C apresenta uma resolução melhor (FIGURA 4.5 (a)) apesar de, ainda não possuir uma ordem estrutural completa, pois não apresenta picos de difração no DRX. Nesse espectro alguns modos fonônicos podem ser identificados, mesmo o espectro não apresentando uma excelente resolução. Podem-se identificar os modos de ligação O–Ti–O entre 150 e 350 cm^{-1} , o que dá indícios de que inicialmente formam-se as ligações envolvendo diretamente a primeira esfera de coordenação do titânio.

A FIGURA 4.5 (b) ilustra os difratogramas de raios X para o CT:Sm no segundo segmento. Para o pó obtido quando o material é tratado a 500 °C não ocorre mudanças em relação a primeiro segmento. O difratograma não apresenta picos de difração, o que possibilita afirmar que quando tratado termicamente a essa temperatura o CT:Sm não apresenta ordem estrutural à longo alcance.

Por outro lado, quando o material é tratado termicamente a 550°C a periodicidade nas estruturas cristalinas do material já é suficiente definida para ser identificada pela DRX. Nessa temperatura de tratamento térmico, o CT:Sm já apresenta picos de difração, o que evidencia a ordem estrutural à longa distância.

Analisando os dados de espectroscopia Raman e Difração de raios X pode-se dizer que o CT:Sm tratado termicamente a 500°C apresenta ordem estrutural a curta distância e não apresenta ordem estrutural a longa distância, enquanto que, o CT:Sm tratado termicamente a 550°C apresenta um arranjo mais organizado em termos de ordem estrutural a curta distância e também a longa distância.

De acordo com a discussão existente na literatura seria esperado que o CT:Sm tratado a 500°C apresentasse emissão FL, uma vez que nessa temperatura o material não apresenta ordem estrutural completa. Isso é confirmado pela FIGURA 4.5 (c), em que podem ser visualizados os espectros de emissão do segundo segmento de ordem–desordem estrutural do material. O CT:Sm apresenta emissão FL quando tratado termicamente a 500°C. Como esse material apresenta uma boa quantidade de ordem estrutural, a emissão FL não é tão intensa quanto a observada para o CT:Sm no primeiro segmento. No entanto, no segundo segmento é possível observar os picos referentes às emissões intrínsecas ao íon samário com maior definição. Isso se deve a maior ordem estrutural também ao redor do íon samário.

Como dito acima, o CT:Sm tratado a 550°C apresenta ordem estrutural à curta distância e à longa distância. Sendo assim, seria aceitável que o material não apresentasse emissão FL. No entanto, esse comportamento não é observado (FIGURA 4.5 (c)), uma vez que o material ainda apresenta emissão FL. A intensidade dessa emissão é inferior às outras emissões discutidas até aqui, uma vez que o material apresenta alta ordem estrutural. As emissões intrínsecas ao íon samário podem ser visualizadas.

Nesse segmento pode-se visualizar a influência da ordem estrutural a média distância na emissão FL. Uma vez que o CT:Sm apresenta ordem estrutural à curta e à longa distância, e mesmo assim ainda apresenta emissão FL referente ao material, é presumível dizer que o material não contempla uma ordem estrutural à média distância, ou de maneira similar, que o material apresenta ainda desordem estrutural à média distância.

A ordem estrutural a média distância pode ser discutida em termos do ângulo diedral na estrutura cristalina. Se existe a ordem estrutural a curta distância em titanatos pode-se dizer que estão presentes octaedros e pirâmides de base quadradas, que são os titânios hexa e pentacoordenados, respectivamente.

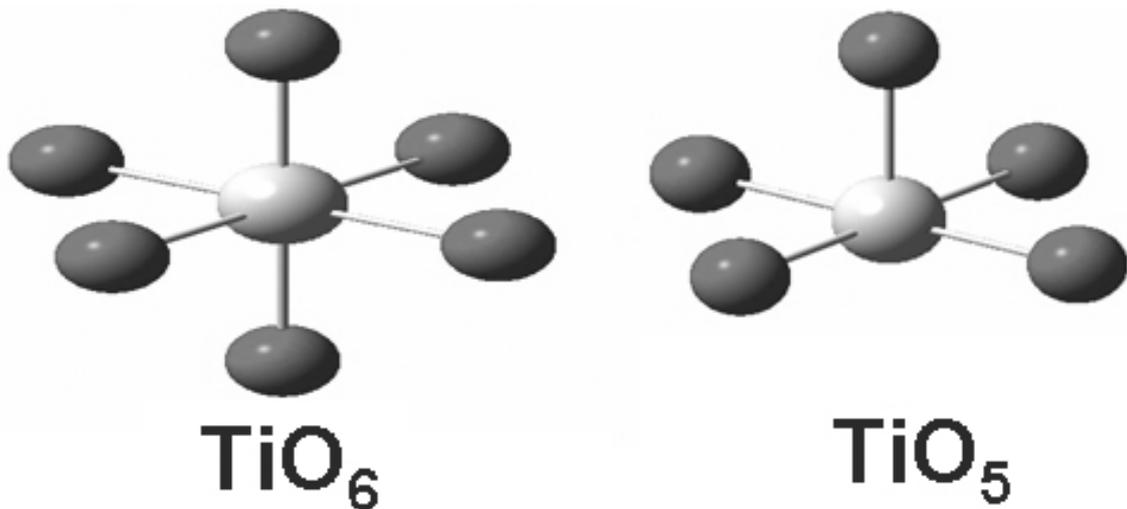


FIGURA 4.6: Estruturas química do TiO_5 e TiO_6 .

Do mesmo modo, se existe uma periodicidade, formada pela repetição de unidades assimétricas, é possível afirmar que existe ordem estrutural à longa distância. No caso de titanatos pode-se dizer que estão presentes clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ e clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$, sendo que esses clusters repetem-se periodicamente. A FIGURA 4.7 ilustra os modelos utilizados para criar os clusters com titânios hexacoordenado (FIGURA 4.7 (a)) e pentacoordenados (FIGURA 4.7 (b)).

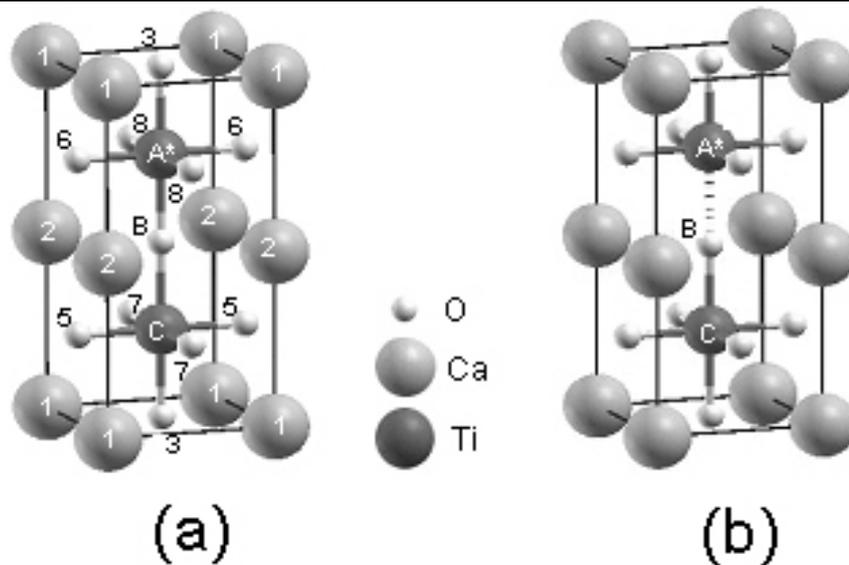


FIGURA 4.7: Estruturas químicas dos clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$ (a) e $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ (b).

Apesar da presença de titânios pentacoordenados e hexacoordenados evidenciando a ordem à curta distância, e da presença dos clusters TiO_5 e TiO_6 indicando a existência da ordem à longa distância, o CT:Sm ainda apresenta emissão FL, o que infere presença de desordem estrutural. Pode-se dizer que a desordem estrutural ainda permanece apesar da ordem estrutural a curta e à longa distância. A desordem estrutural remanescente pode ser ilustrada lançando mão do ângulo diedral, que é o ângulo formado entre dois octaedros consecutivos ligados por um átomo de oxigênio. Quando ainda existe desordem estrutural esse ângulo é diferente de 180° . A emissão FL é diretamente ligada à desordem estrutural, e por isso não é nula para o CT:Sm tratado termicamente a 550°C .

A FIGURA 4.8 ilustra a presença apenas de clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$. Essa situação é observada quando o material está totalmente ordenado, ou seja, para o CT:Sm tratado termicamente a 600°C .

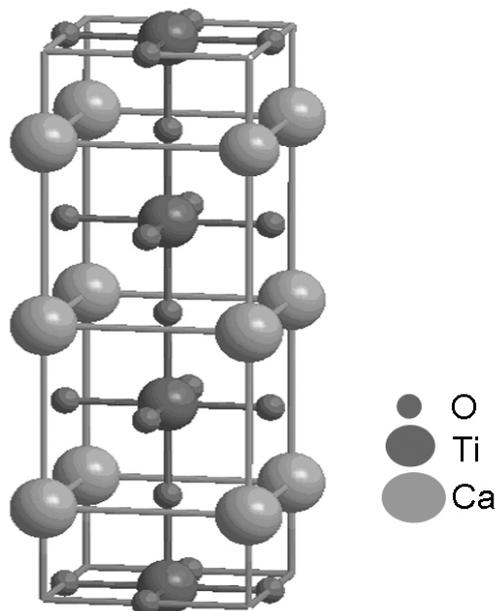


FIGURA 4.8: Estrutura química dos clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$.

As FIGURAS 4.5 (d) e (e) ilustram os resultados de DOS para o titânio deslocado de 0,20 e 0,10 Å na ligação Ti – O respectivamente. É observado que na banda de valência os estados 2px, 2py e 2pz estão localizados entre $-4,6$ e $-3,6$ eV. Uma mudança na hibridização entre os estados 2p e 3d dos átomos de O e Ti, respectivamente, também pode ser observada. O estado 3dyz do átomo de Ti muda para os estados $3dz^2$, $3dxz$; isso está correlacionado à estabilização da ligação Ti – O na direção z, alterando a direção da transferência de carga para esses estados. Na banda de condução ocorre uma inversão da posição entre os estados 3dyz, $3dx^2-y^2$ e $3dxz$, $3dz^2$ do átomo de Ti, indicando a estabilização do estado $3dz^2$, maior responsável pela ligação Ti – O na direção z. De acordo com esse decréscimo na deformação da ligação Ti – O, os estados do átomo de Ca podem ser estabilizados demonstrando uma pequena contribuição nessa faixa de energia.

O segundo segmento serve então para analisar a influência da ordem estrutural à média distância. Nesse segmento, de maneira geral, o material apresenta uma maior quantidade de ordem estrutural que no primeiro segmento, isso causou uma diminuição na intensidade da emissão FL.

No terceiro e último segmento a ordem estrutural atinge o nível máximo. Isso confirma a tendência do aumento da ordem estrutural com o aumento da temperatura. Esse terceiro segmento pode ser utilizado para confirmar a estrutura cristalina do CT:Sm, bem como as emissões do íon samário. A FIGURA 4.9 ilustra o comportamento do material nesse segmento.

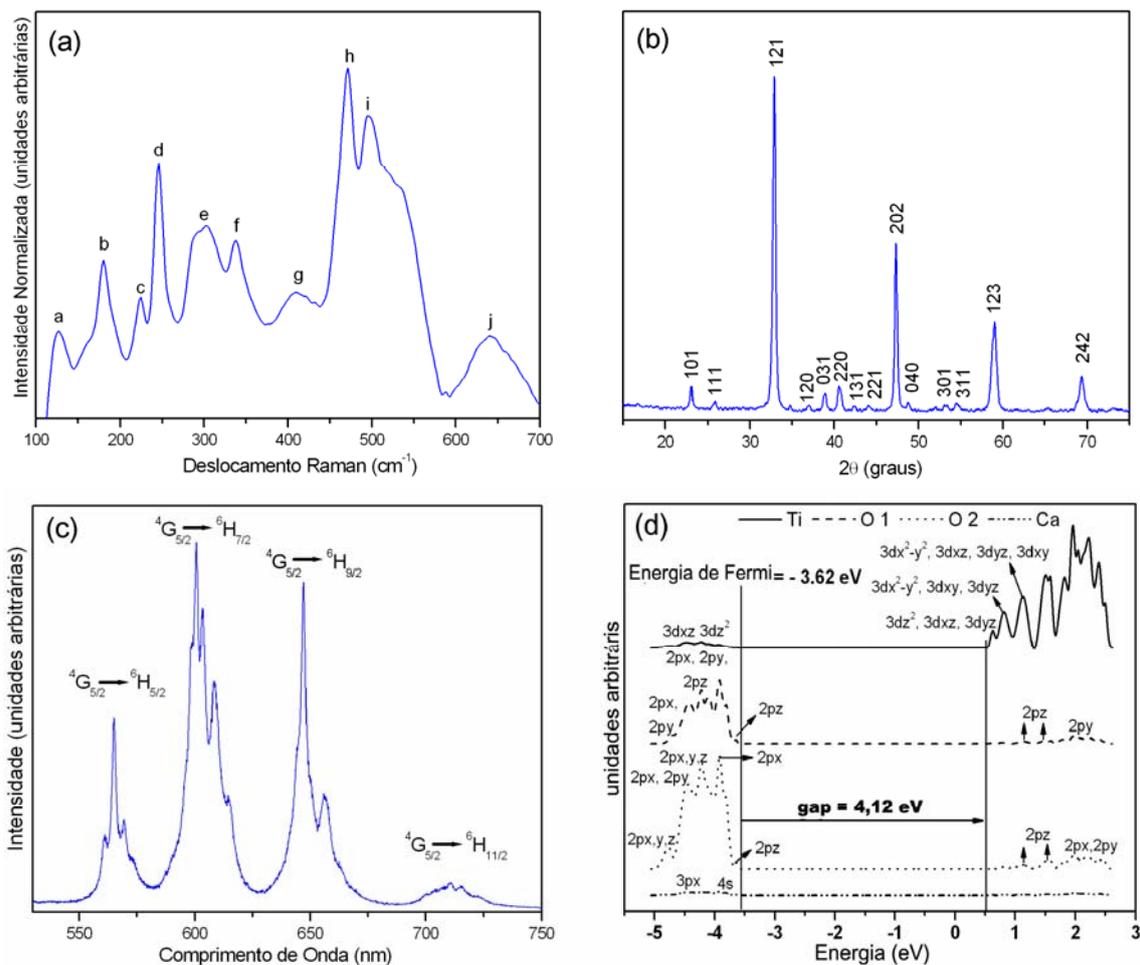


FIGURA 4.9: CT:Sm tratado termicamente a 600 °C: (a) Espectro de Raman, (b) DRX, (c) espectro de FL e (d) resultados de DOS com Ti não deslocado.

A FIGURA 4.9 (a) ilustra o espectro de Raman do CT:Sm tratado termicamente a 600 °C. A essa temperatura o material exibe todos os modos fonônicos esperados para o CT:Sm. O espectro de CT:Sm está em acordo com o comportamento descrito na literatura e indica a fase ortorrômbica do CaTiO_3 .^{3,49,57,65} A TABELA 4.1 ilustra as atribuições dos modos vibracionais do CT:Sm nesse trabalho e em comparação a outros trabalhos relevantes^{49,66} presentes na literatura.

TABELA 4.1: Atribuições dos modos fonônicos do CT:Sm.

	FIGURA	Ref ⁴⁹	Ref ⁶⁶	Nesse
	4.9 (a)			trabalho
Modo da rede	a	131		128
Ca–TiO ₃	b	153	155	160
	c	178	180	181
Modo de	d	222	226	220
ligação	e	244	247	245
O–Ti–O	f	281	286	295
	g	333	337	339
Modos	h	467	471	471
torsionais	i	490	495	495
Ti–O ₃	j			644

O DRX do CT:Sm tratado termicamente a 600°C possui todos os picos esperados para o CaTiO₃ ortorrômbico, evidenciando a fase perovskita ortorrômbica como única fase presente. Esse difratograma está ilustrado na FIGURA 4.9 (b) Esse padrão de difração observado evidencia a presença da ordem estrutural à longa distância.

Como o material apresenta ordem estrutural completa, não possuindo mais nenhum resquício de desordem estrutural, é esperado que não seja observada emissão FL referente ao material. Essa ausência de emissão FL pode ser confirmada na FIGURA 4.9 (c), e confirma a completa ausência de desordem estrutural no CT:Sm tratado termicamente a 600°C. Nessa FIGURA somente são observadas as emissões intrínsecas ao íon samário. Essas emissões FL do íon samário são devido às transições internas $f-f$ do íon Sm³⁺, que possui a camada f incompleta, com configuração $4f^5$.^{67,68,69,70,71,72} A TABELA 4.2 ilustra as atribuições das transições internas do íon Sm³⁺ de acordo com esse trabalho e com outros trabalhos relevantes^{65,73}, da literatura.

TABELA 4.2: Atribuições das emissões FL internas íon Sm^{3+} no CT:Sm.

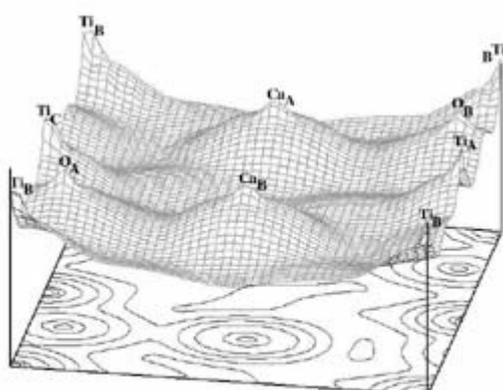
Transição	FIGURA 4.9 (c)	Ref ⁶⁵	Ref ⁷³	Nesse Trabalho
	a	565	563	561
4G5/2 → 6H5/2	b		564	565
	c		568	569
	d	600	597	600
4G5/2 → 6H7/2	e		600	603
	f		603	608
	g		605	614
4G5/2 → 6H9/2	h	645	649	647
	i		652	656
4G5/2 → 6H11/2	j	705	704	710
	k		715	714

Cálculos de DOS para o CT:Sm cristalino são ilustrados na FIGURA 4.9 (d). Pode-se observar uma grande degenerescência entre os estados 3d do átomo de Ti principalmente na região entre 0.6 e 1.3 eV. A hibridização entre os estados 3d do átomo Ti e 2p do átomo de O entre -4.6 e -4.0 eV também pode ser observada. Os estados 2p do átomo de O tornam-se degenerados na banda de valência. Os estados do átomo de Ca são estabilizados na direção da banda de valência.

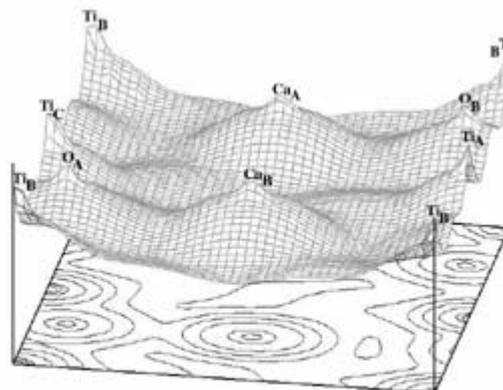
Resultados de DOS mostram que as contribuições próximas à energia de Fermi são estados não-ligantes. Esses estados são degenerados levando ao decréscimo da distorção do sistema. O comportamento descrito está relacionado à simetria Jahn–Teller⁷⁴, ou seja, a distorção molecular está associada com perturbações nos níveis eletrônicos degenerados dos átomos. Considerando que as degenerescências desses estados contribuem para o aumento do “gap” e estabilização da energia de Fermi, a desordem nos sólidos é causa de ambos, a degenerescência e desestabilização nos estados localizados dos átomos, suportando o fenômeno fotoluminescente em sólidos amorfos.

O efeito de transferência de carga entre os clusters TiO_5 – TiO_6 é apontado em alguns trabalhos como sendo causador da emissão FL nos materiais desordenados à temperatura ambiente.^{24,26,75} Sendo assim, é importante estudar a transferência de carga nesse sistema. Esse estudo pode ser feito por intermédio do estudo de transferência de cargas de Mulliken.^{23,26} A escolha de uma partição Mulliken é arbitrária, desde que não exista um método único de partição de densidade de carga. Nesse trabalho é utilizada uma partição de densidade de cargas para avaliar a distribuição de cargas entre os modelos. O principal fator nesses modelos é a escolha da direção de deslocamento do átomo Ti. Escolheu-se essa direção depois da análise da distribuição do mapa de carga (FIGURA 4.10). Nesse mapa de distribuição de cargas é observado o comportamento da densidade de carga na formação do cluster TiO_6 com o decréscimo do deslocamento dos átomos de Ti_A e Ti_C . Essa formação é caracterizada por uma natureza covalente entre as ligações Ti_A – O_B e Ti_C – O_A . Apesar de tudo, observa-se que existem diferentes denominações

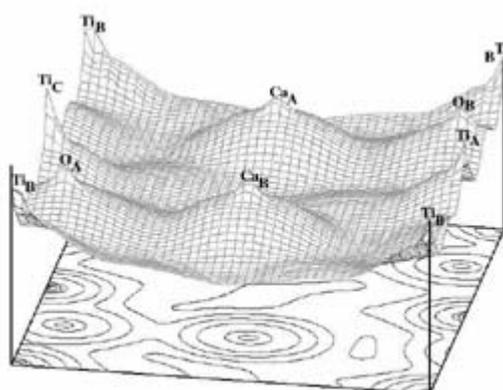
de átomos devido a diferentes cargas de Mulliken assumidas de acordo com a escolha do deslocamento.



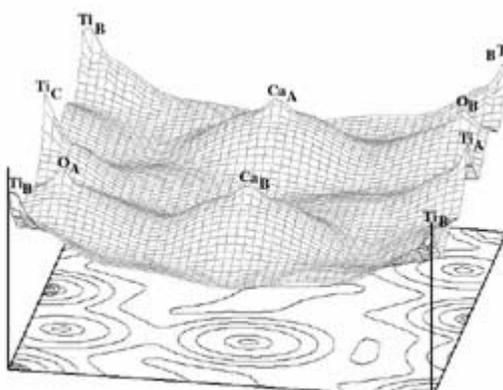
Mapa de Carga - 0,50



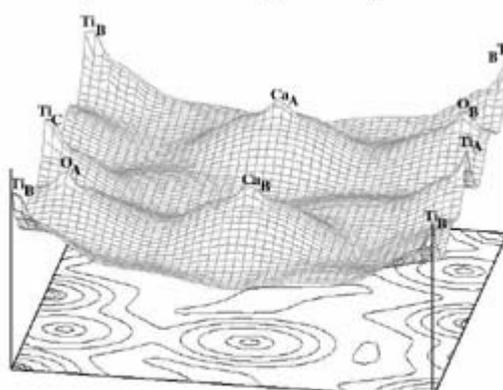
Mapa de Carga - 0,40



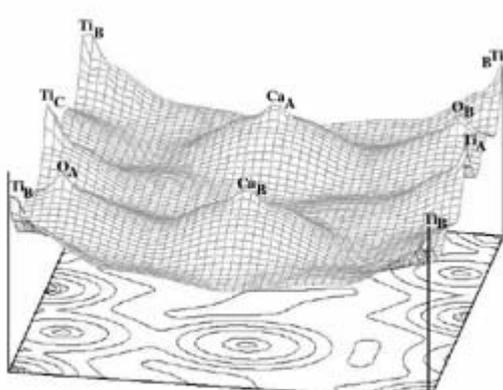
Mapa de Carga - 0,30



Mapa de Carga - 0,20



Mapa de Carga - 0,10



Mapa de Carga - 0,00

FIGURA 4.10: Mapas de superfície e contorno de densidade de carga (100) para vários deslocamentos da ligação Ti–O no CT:Sm.

Os resultados de cargas de Mulliken para os clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ do CT:Sm são mostrados na TABELA 4.3. Nessa TABELA pode ser observado um decréscimo da transferência de carga entre os clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$ devido ao aumento da simetria do sistema. Entretanto, nesse sistema ortorrômbico os diferentes deslocamentos dos titânios Ti_A e Ti_C levam a diferentes quantidades de clusters Ti-O_5 .

TABELA 4.3: Distribuição de cargas de Mulliken (Q) e deslocamento (Å) para os clusters $\text{TiO}_5 - \text{TiO}_6$ no plano (100).

Deslocamento (Å)	Ti_BO_6	Ti_AO_5	Ti_CO_5
0.50	-2.62	-1.32	-1.47
0.40	-2.62	-1.35	-1.45
0.30	-2.63	-1.40	-1.40
0.20	-2.63	-1.40	-1.40
0.10	-2.63	-1.40	-1.40
0.00	-2.64	-	-

Essa transferência de carga entre os clusters é semelhante aos resultados de fotoluminescência (FIGURAS 4.4 (c), 4.5 (c) e 4.9 (c)) que mostram um decréscimo da transferência de carga associado à temperatura de tratamento térmico do CT:Sm. Sendo assim, o deslocamento proposto gera uma transferência de carga do centro para a vizinhança, o que é semelhante ao conceito de ordem-desordem⁵⁷, isto é, uma perturbação em um ponto localizado da estrutura afeta pontos vizinhos dessa estrutura.

4.4. Emissão Azul e Ordem – Desordem Estrutural

Neste trabalho foi investigada a emissão azul para o CT:Sm. Os resultados são interpretados em termos da ordem–desordem estrutural no sistema. Para isso foram utilizados pós do CT:Sm tratado a 450, 500, 550 e 600°C.

Analisando os difratogramas para o CT:Sm tratado nas temperaturas indicadas pode–se perceber a evolução da ordem estrutural no sistema (FIGURA 4.11). Como discutido anteriormente, a ordem estrutural à longa distância pode ser percebida quando o material é tratado a 550°C, e a ordem estrutural completa pode ser observada quando o material é tratado a 600°C. Por outro lado, o CT:Sm tratado termicamente a 450 e 500°C não apresenta qualquer pico de difração, evidenciando a desordem estrutural à longa distância.

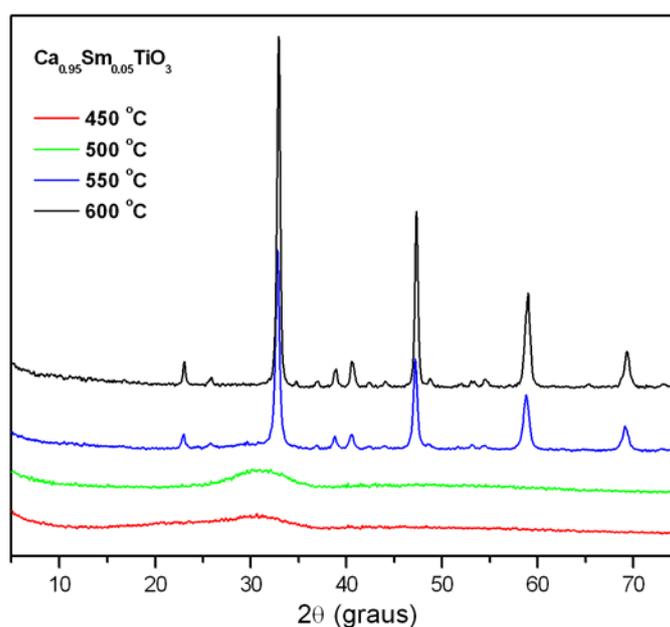


FIGURA 4.11: DRX para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600°C.

Para entender a ordem–desordem estrutural e sua correlação com a propriedade FL é necessário um conhecimento detalhado da estrutura em termos atômicos. Experimentos de XANES podem ser utilizados para obter informações diretas, qualitativas e quantitativas, a respeito da estrutura local em sólidos não cristalinos, ou seja, desordenados. A técnica de XANES tem sido utilizada com sucesso para estudar a ordem local em materiais com estruturas perovskitas, em particular titanatos.^{76,77,78} Pode–se averiguar por intermédio do XANES o deslocamento dos átomos do metal de transição, a existência de átomos do metal com números diferentes de coordenação, além do estado de oxidação.^{5,76,77,78,79}

Como dito anteriormente, a desordem estrutural está ligada à presença de clusters TiO_5 – TiO_6 , enquanto que a ordem estrutural está ligada à presença de clusters TiO_6 – TiO_6 . Acredita–se que a emissão FL nos titanatos esteja ligada à transferência de carga no cluster TiO_5 – TiO_6 .

Os espectros de Ti–XANES para as amostras de CT:Sm estão ilustrados na FIGURA 4.12. Os espectros de XANES para o CT:Sm tratado termicamente a 550 e a 600 °C revela que a estrutura local ao redor dos átomos de titânio é característico de titânios hexacoordenados, TiO_6 , com estrutura octaédricas. Isso indica que o material apresenta–se com alto grau de organização. O CT:Sm apresenta um espectro de Ti–XANES similar ao espectro de Ti–XANES do CaTiO_3 , que é utilizado como padrão de

comparação da coordenação do titânio. Este resultado está em acordo com o obtido nos espectros de DRX.

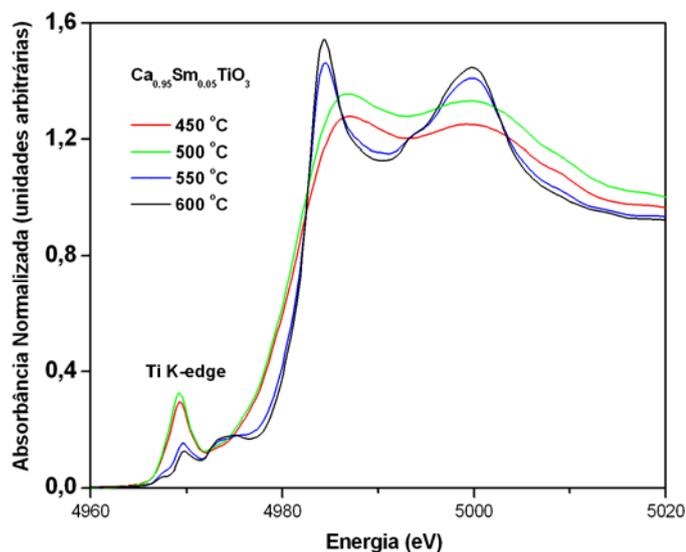


FIGURA 4.12: Espectros de Ti–XANES para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600 °C.

Por outro lado, o CT:Sm tratado termicamente a 450 e 500 °C apresenta 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. A largura dos picos após a borda de absorção nas amostras, quando comparadas ao CT ordenado, evidencia a existência de desordem estrutural, podendo ser atribuída a uma desordem estrutural na vizinhança do titânio à média distância.³⁰

Os resultados de Ti–XANES em acordo com resultados prévios para SrTiO_3 ²⁸ e PbTiO_3 ¹⁰ desordenados que também apontaram para a coexistência dos dois tipos de coordenação para o titânio.

A ordem–desordem estrutural para o CT:Sm também foi avaliada utilizando a emissão FL azul do material. A diferença de utilizar excitação com comprimento de onda de 350,7 nm em vez de utilizar excitação com comprimento de onda de 488,0 nm é que utilizando uma radiação mais energética é possível promover os elétrons para os níveis intermediários mais próximos à banda de condução.

A FIGURA 4.13 ilustra os espectros de emissão FL para o CT:Sm excitado a 350,7 nm. Os espectros, assim como os obtidos com excitação com 488,0 nm, são típicos de uma emissão de banda larga envolvendo vários processos de decaimentos radiativos, em um sistema no qual a relaxação ocorre por vários modos diferentes, envolvendo numerosos estados intermediários no “gap” do material. O aspecto geral do espectro é uma banda larga com contribuição em todo o espectro visível, de 370 a 850 nm.

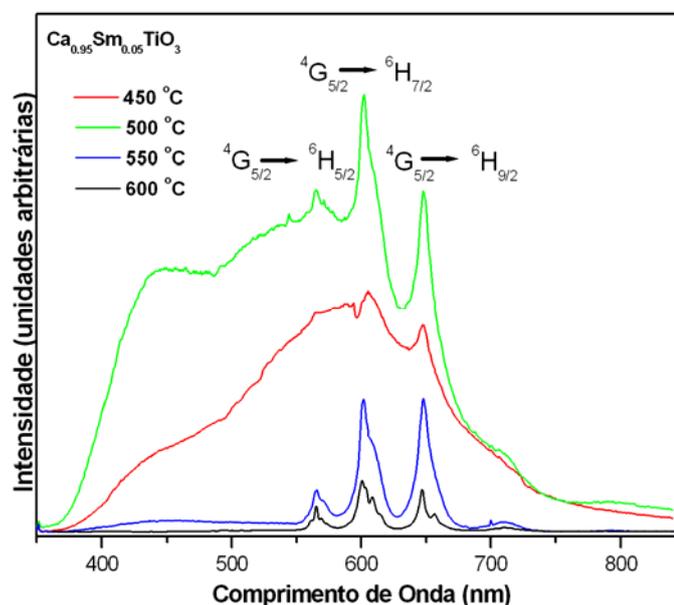


FIGURA 4.13: Espectros de FL para o CT:Sm tratado termicamente a 450, 500, 550 e 600 °C, com excitação a 350,7 nm.

O CT:Sm tratado termicamente a 450 °C apresenta uma alta concentração de clusters TiO_5 , porém não apresenta a maior intensidade FL. Tal comportamento é atribuído ao fato de que esses clusters TiO_5 são isolados dos poucos clusters TiO_6 no material. Com o aumento da temperatura de tratamento para 500 °C ocorre um aumento na concentração dos clusters TiO_5 - TiO_6 , rendendo alta intensidade FL, dentre as amostras investigadas a maior intensidade.

Quando o material alcança a máxima concentração de clusters TiO_5 - TiO_6 um aumento na temperatura de tratamento para 550 °C leva ao aumento de clusters TiO_6 - TiO_6 , conseqüentemente uma drástica redução na concentração de clusters TiO_5 - TiO_6 , causando um decréscimo na intensidade da emissão FL. No CT:Sm tratado termicamente a 600 °C apenas existem clusters TiO_6 - TiO_6 , o que provoca um completo desaparecimento da emissão FL.

O comportamento da emissão FL obtido com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm é semelhante em parte ao obtido quando o CT:Sm foi excitado com comprimento de onda de 488,0 nm. Em resumo, somente é observada emissão FL intrínseca ao material quando esse apresenta desordem estrutural. Se o material está totalmente ordenado, ele não mais apresenta emissão FL. Com os dois comprimentos de onda de excitação utilizados foi possível observar as emissões FL do íon samário, o que possibilitou utilizar esse metal como um indicador do estabelecimento da ordem estrutural.

Como dito anteriormente, o CT:Sm apresenta uma banda larga no espectro de emissão FL típica de sistemas nos quais o processo de relaxação

ocorre por vários modos diferentes, os quais envolvem estados intermediários no “gap” do material. É comum em técnicas espectroscópicas a presença de várias componentes.

O processo de emissão FL observado para o CT:Sm tratado a diferentes temperaturas (FIGURA 4.13) pode ser interpretado como sendo composto por três componentes. Essas componentes são aqui chamadas de azul (máximo de intensidade FL menor que 500 nm), componente verde (máximo de intensidade FL menor que 590 nm) e componente vermelha (máximo de intensidade FL menor que 740 nm) em alusão à região onde o máximo de intensidade FL de cada componente aparece. Cada cor representa um conjunto de transições eletrônicas diferentes e estão relacionadas a um arranjo estrutural específico.

Baseado nesse comportamento, os espectros de emissão FL do CT:Sm tratado a diferentes temperaturas foram decompostos usando uma função Gaussiana com três componentes, como discutido acima. As decomposições podem ser vistas na FIGURA 4.14.

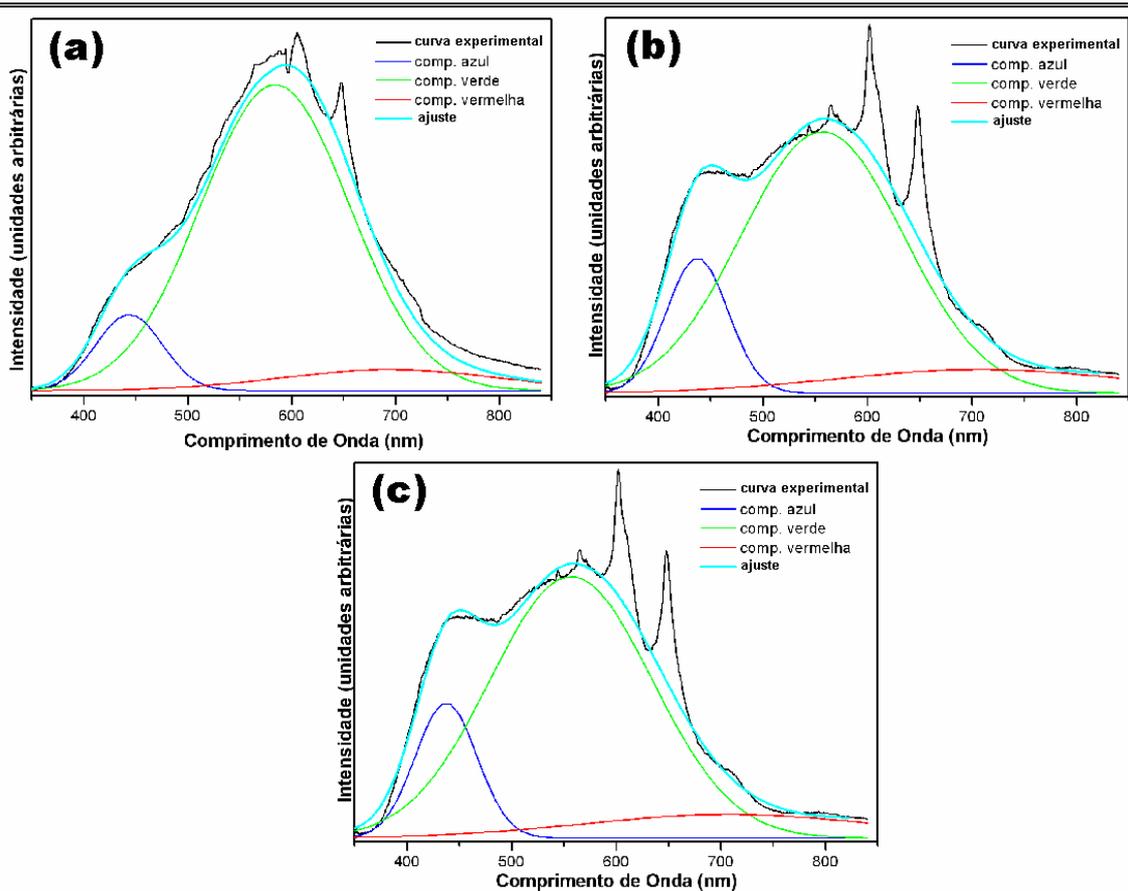


FIGURA 4.14: Decomposição das curvas de emissão FL para o CT:Sm tratado termicamente a (a) 450, (b) 500 e (c) 550 °C.

As informações das áreas, máximo de intensidade e percentagem das componentes podem ser vistas na TABELA 4.4. Pode-se afirmar que com o aumento da temperatura a componente azul aumenta sua contribuição para a banda larga de FL.

TABELA 4.4: Parâmetros obtidos com o fitting dos picos da FIGURA 4.14.

T ^(a)	CA ^(b)		CVD ^(c)			CVM ^(d)			
	pico	área	% ^(e)	pico	área	% ^(e)	pico	área	% ^(e)

450 °C	443	0,020	8	584	0,206	83	694	0,021	9
500 °C	437	0,066	14	556	0,337	74	708	0,055	12
550 °C	448	0,004	20	581	0,011	55	637	0,005	25

^(a) T = temperatura de tratamento. ^(b) CA = componente azul da FL, ^(c) CVD = componente verde da FL, e ^(d) CVM = componente vermelha da FL. ^(e) % = obtido pela divisão da área da componente da PL pela curva total da FL.

O titânio é o formador da rede cristalina e tende idealmente a ligar-se a seis átomos. No entanto, antes de alcançar essa configuração ideal, existem no CT:Sm titânios com vários números de coordenação. Antes da cristalização, a estrutura é uma mistura de clusters TiO_X ($X = 5$ e 6 principalmente) associados a uma outra rede composta de $CaO_{12}:Sm$, em que o íon samário substitui o cálcio e forma uma vacância de oxigênio para cada uma das duas substituições efetuadas. Quanto maior a temperatura do tratamento térmico mais freqüente é a presença de TiO_6 , e conseqüentemente, mais ordenada é a estrutura. Baseado nas decomposições e nos resultados de DRX e XANES, é sugerido nesse trabalho que na temperatura ao redor de 550 °C o CT:Sm está ordenado a curta e a longa distância, contudo ele ainda contém uma quantidade de desordem que provoca as condições ideais para exibir a intensa emissão FL azul. Para temperatura de tratamento de 600 °C a ordem completa observada indica que apenas clusters TiO_6 estão presentes. O máximo de contribuição da componente azul para a curva de emissão FL foi obtida quando o CT:Sm foi tratado termicamente a 550 °C, apesar do fato de

que a maior intensidade FL é notada para o CT:Sm tratado termicamente a 500 °C. A contribuição da componente azul para a banda larga de emissão FL aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. O aumento da temperatura de tratamento térmico leva a permanência apenas dos estados intermediários no “gap” que estejam próximos às bandas de condução e de valência, e com isso são favorecidas as transições mais energéticas.

4.5. Níveis Intermediários

Os níveis intermediários são fundamentais para a existência do processo de emissão FL nos modelos apresentados na introdução desse trabalho, com exceção ao modelo de BLASSE, que não leva em conta a existência dos níveis intermediários. Os níveis intermediários podem ser utilizados para a recombinação do par elétron–buraco responsável pela emissão FL.

A existência de diferentes defeitos estruturais pode produzir emissões diferentes, pois cada diferente defeito é responsável por produzir emissão FL com comprimento de onda diferente. Dentro deste contexto, BHAT *et al.*⁸⁰ afirma que 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. Essas transições são entre um (a) elétron livre e um buraco livre (EL → BL); (b) um elétron armadilhado em um estado de energia raso e um buraco livre (EANR → BL); (c) um elétron armadilhado em um estado de energia profundo e um buraco livre (EANP → BL); um (d) par elétron–buraco armadilhado em estados

de energias profundos (EANP \rightarrow BANP); (e) um elétron livre e um buraco armadilhado em um estado profundo (EL \rightarrow BANP); e um (f) um elétron livre e um buraco armadilhado em um estado raso (EL \rightarrow BANR). As transições estão ilustradas na FIGURA 4.15.

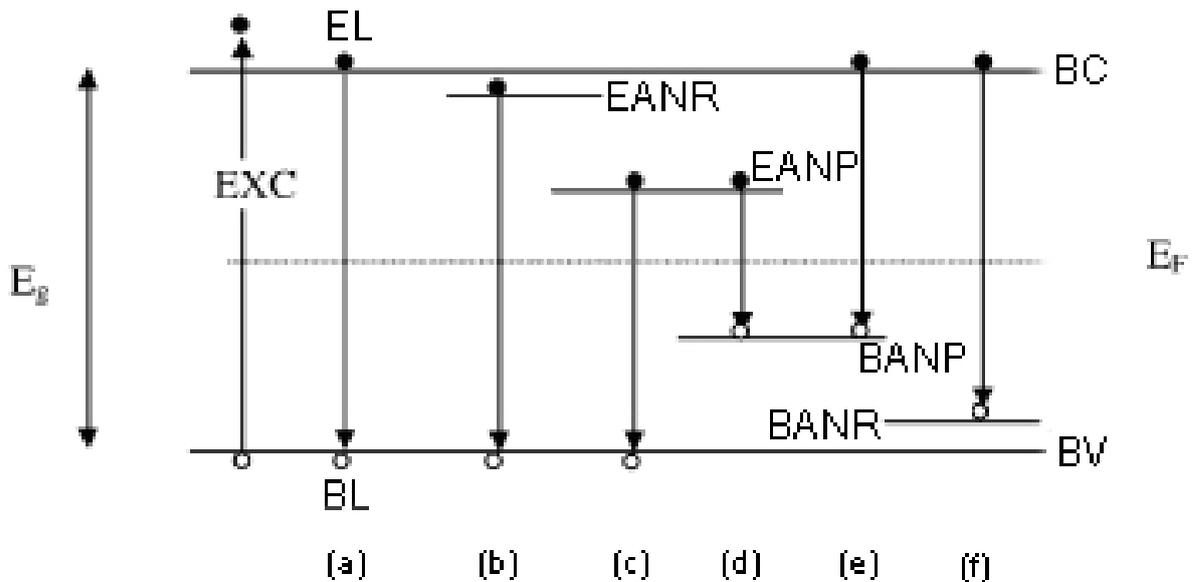


FIGURA 4.15: Transições possíveis que originam a emissão FL em semicondutores: (a) EL \rightarrow BL, (b) EANR \rightarrow BL, (c) EANP \rightarrow BL, (d) EANP \rightarrow BANP, (e) EL \rightarrow BANP e (f) EL \rightarrow BANR.⁸⁰

A existência de uma banda larga de emissão FL para o CT:Sm e para outros titanatos está ligada a existência de diferentes estados intermediários no “gap”. A existência dos níveis intermediários no “gap” é atribuída à presença de clusters TiO_5 e TiO_6 no material desordenado, sendo que tal presença pode ser evidenciada pelos resultados de XANES desse e de outros trabalhos^{10,28,76,77,78,79,58} A existência desses estados intermediários, também é apontada pelos resultados de cálculos teóricos, que utilizam simples esquemas para entender os efeitos das deformações estruturais na estrutura

eletrônica sem suprimir completamente a geometria. Embora esse procedimento não represente fielmente a realidade, é completamente consistente com as estruturas eletrônicas dos compostos contendo defeitos locais. Os cálculos teóricos realizados nesse trabalho apontam para a introdução de níveis intermediários no “gap”, fato esse confirmado com a diminuição do valor do “gap” à medida que a distância da ligação Ti–O é ampliada.

A confirmação da existência dos níveis intermediários nos titanatos e em semicondutores de banda larga pode ser feita através das medidas da dependência espectroscópica da absorbância com a energia da absorção.^{15,27,81,82,83} Os níveis intermediários são identificados experimentalmente pela formação de uma cauda de absorção na curva de absorção obtida por meio da espectroscopia de absorção na região do UV. As propriedades óticas de semicondutores amorfos são caracterizadas pela presença de uma cauda de absorção da energia do fóton versus a absorção ótica. Nessa cauda, a absorção ótica decai a zero, em uma região normalmente transparente, em sólidos cristalinos.⁸⁴ Essa região é chamada de região de Urbach, e é atribuída à presença de estados eletrônicos deslocalizados no “gap”⁸⁵.

A FIGURA 4.16 ilustra os espectros de absorção óptica para o CT:Sm.

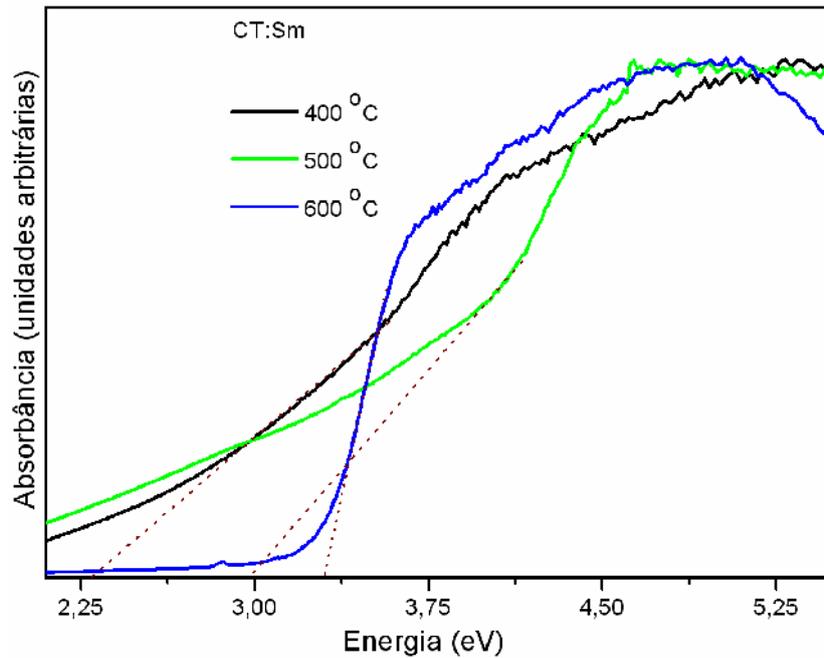


FIGURA 4.16: Espectros de absorção óptica para o CT:Sm tratado termicamente a 400, 500 e 600 °C.

O CT:Sm tratado termicamente a 600 °C não apresenta a cauda de Urbach. Isso se deve ao fato desse material estar totalmente ordenado nessa temperatura, e não apresentar níveis energéticos no “gap”. Esse material é caracterizado por um salto brusco na absorção. Por outro lado, o CT:Sm tratado termicamente a 400 e a 500 °C, mostra a cauda de Urbach, o que indica a presença de níveis energéticos no “gap”.

Através do espectro de absorção também é possível obter o “gap” óptico do material. Na região de alta energia da curva de absorção, a energia do “gap” óptico é relacionada à absorbância pela equação abaixo. Materiais com estas características podem apresentar propriedades como a fotoluminescência.

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

Equação 2

em que α é a absorvância, h a constante de Planck, ν a frequência e E_g^{opt} o “gap” ótico da banda (“gap” de Tauc).^{86,87}

Os resultados de “gap” obtidos para o CT:Sm tratado a 400, 500, e 600 °C pode ser visto na TABELA 4.5. Pode-se perceber que o “gap” do material aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Isso está em acordo com os resultados reportados na literatura para esse material e para outros titanatos.^{10,11,13}

TABELA 4.5: “Gap” ótico do CT:Sm tratado termicamente a 400, 500, e 600 °C.

Temperatura de Tratamento (°C)	“gap” ótico (eV)
400	2,30
500	2,98
600	3,30

Os estados intermediários no “gap” existem no material desordenado, e a desordem estrutural pode ser provocada por diversos fatores, inclusive vacâncias de oxigênio. Quando existem clusters TiO_5 e TiO_6 , existem vacâncias de oxigênio. Tais vacâncias de oxigênio podem ocorrer em três diferentes estados de cargas nos titanatos: o estado $[TiO_5V_0^x]$, o qual armadilhou elétrons e é neutro com relação ao retículo; o mono-ionizado estado $[TiO_5V_0^*]$, o qual armadilhou um elétron; e o estado $[TiO_5V_0^{**}]$, o qual não armadilhou elétrons e é duplamente ionizado positivamente com respeito ao retículo.

No entanto, a desordem estrutural não é causada apenas pelo formador de rede. Podem existir também defeitos ligados ao modificador de rede, nesse caso o cálcio. O Ca ordenado estruturalmente coordena-se a 12 oxigênios, contudo quando apresenta alguma desordem estrutural apresenta um comportamento similar ao titânio, e pode estar ligado a 11 oxigênios. Esse comportamento está discutido no trabalho de DE LAZARO *et al.*⁸⁸

Sendo assim, existem duas formas para armadilhar elétrons: por defeitos no formador da rede (Ti), e também no modificador da rede (Ca). Esses últimos dão origem aos estados $[CaO_{11}V_0^z]$, em que $V_0^z = V_0^x, V_0^* \text{ ou } V_0^{**}$.

Com relação a essas vacâncias de oxigênio, estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) mostram um forte sinal, com $g=2,0034$, o qual é característico de um único elétron armadilhado na vacâncias de oxigênio em TiO_2 , mas na ausência de um Ti^{3+} , o sinal possui um $g=1,96$.^{89,90,91,92} Pode-se dizer que muitas das vacâncias de oxigênios são clusters (vacâncias de oxigênios complexas) em cristais $MeTiO_3$ (Me = Ca, Sr, Pb, Ba).

VANHEUSDEN *et al.*⁹³ estudou a relação entre emissão FL e vacâncias mono-ionizadas sendo que uma relação direta entre a presença dessas vacâncias e a intensidade FL foi obtida para o ZnO. Os experimentos de EPR para determinação dessas vacâncias foram conduzidos com iluminação da cavidade do espectrômetro de ERP para excitação do material *in situ*, e conseqüentemente visualização das vacâncias mono-ionizadas. Tais vacâncias não foram observadas na ausência de irradiação de luz, ou seja, sem a excitação. Isso está em acordo com os modelos de FL existentes na

literatura e discutidos na introdução desse trabalho, que afirmam que os níveis intermediários populados no “gap” só são criados após a excitação.

Com o intuito de estudar a natureza eletrônica dos estados intermediários no “gap” foi realizado nesse trabalho estudos de EPR, sendo que um resultado similar é esperado. No entanto, os resultados não estão concluídos, embora já possam ser utilizados para obter algumas informações a respeito da existência das vacâncias mono-ionizadas. Como os estados intermediários estão ligados à presença de clusters $\text{TiO}_5\text{--TiO}_6$ e $\text{CaO}_{11}\text{--CaO}_{12}$ é esperado que apenas os materiais que possuam desordem estrutural apresentem estados intermediários, mais que isso, é esperado que eles apresentem estados mono-ionizados $[\text{TiO}_5\text{V}_0^*]$ e $[\text{CaO}_{11}\text{V}_0^*]$. Os Estudos foram feitos para o CT, sem o dopante samário. A FIGURA 4.17 ilustra os espectros de EPR para o CT.

O CT tratado termicamente a 400 e a 500 °C apresentam sinal de EPR. Baseado nesse fato e nos dados de XANES é possível apontar que o CT, nessas temperaturas, pode apresentar estados intermediários no “gap” mono-ionizados $[\text{TiO}_5\text{V}_0^*]$ e $[\text{CaO}_{11}\text{V}_0^*]$. Por outro lado, o CT tratado termicamente a 600 °C não mostra sinal de EPR. Sendo assim, pode-se afirmar que esse material não apresenta estados intermediários no “gap” mono-ionizados.

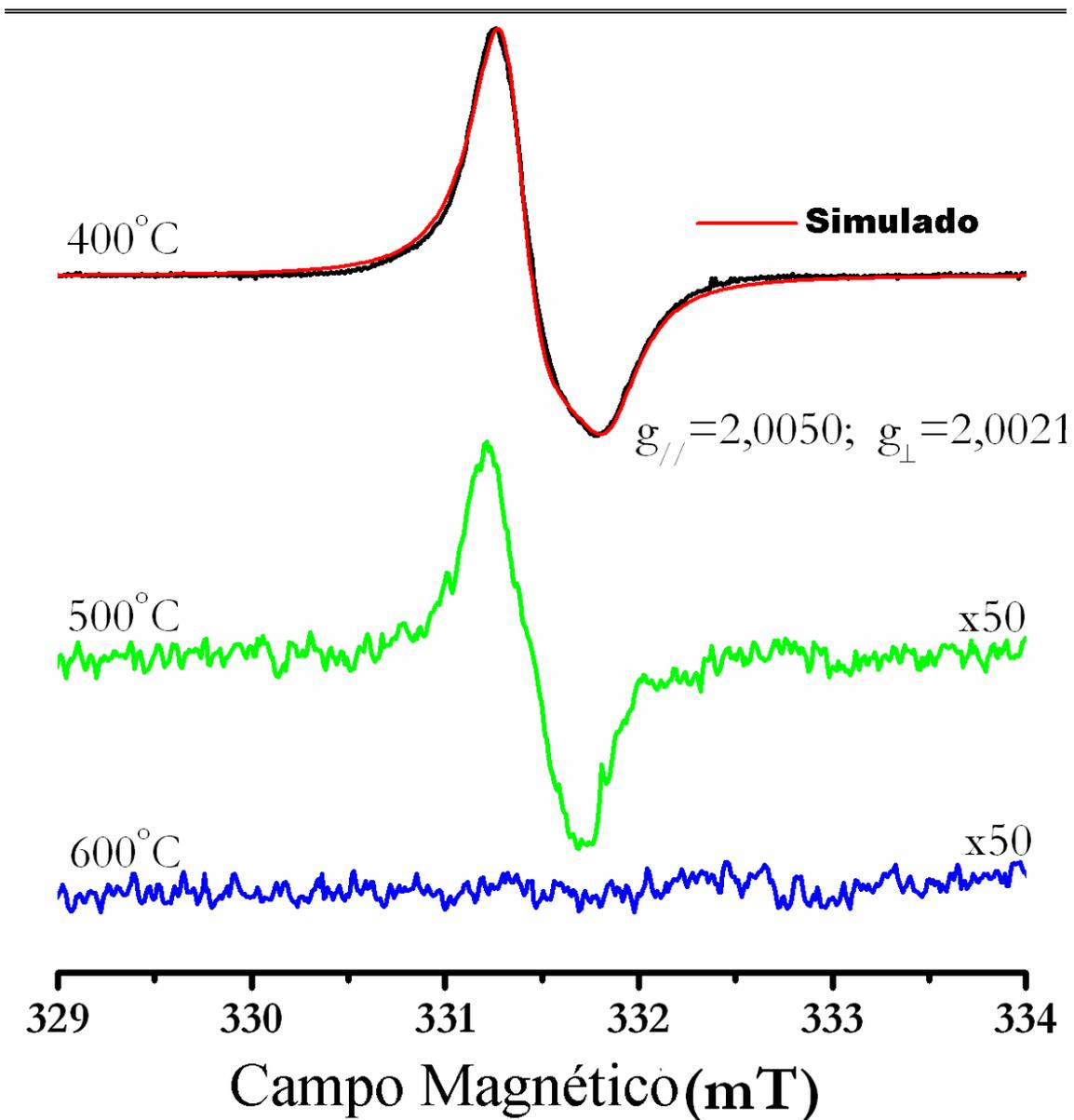


FIGURA 4.17: Espectros de EPR para o CT tratado a 400, 500 e 600 °C.

A grande diferença entre esse trabalho e o trabalho de VANHEUSDEN *et al.*⁹³, é que nesse trabalho não é necessário iluminar a cavidade do espectrômetro de EPR “*in situ*” para observar os estados intermediários mono-ionizados. Em acordo com o proposto nesse trabalho, a desordem estrutural faz com que existam estados intermediários no “gap”, e com isso, o material possui as condições necessárias para exibir emissão FL,

antes mesmo da excitação, ou seja, os estados intermediários mono-ionizados.

4.6. Modelo de Banda Larga

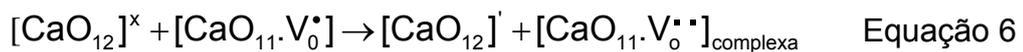
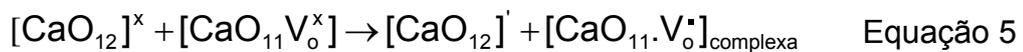
Como dito anteriormente, nos modelos que buscam explicar a emissão FL em materiais existentes na literatura o principal evento ocorre após o processo de excitação.

O LIEC, por intermédio de suas publicações, vem conseguindo mostrar que os materiais desordenados estruturalmente apresentam as condições favoráveis para exibir emissão FL. Com isso, um modelo para explicar a emissão FL em materiais desordenados, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação está sendo proposto. Esse modelo é chamado de “Modelo de Banda Larga” e é proposto fundamentado em resultados experimentais e teóricos.^{94,95}

Os resultados obtidos nesse trabalho estão em acordo com o previsto no Modelo de Banda Larga. Inicialmente pode ser evidenciada a presença dos níveis intermediários no “gap” para os materiais desordenados estruturalmente. Alguns desses estados intermediários possuem um único elétron armadilhado.

Sendo assim, $[\text{TiO}_5\text{V}_0^Z]_{\text{complexa}}$ ou $[\text{CaO}_{11}\text{V}_0^Z]_{\text{complexa}}$ são vacâncias complexas que existem em materiais estruturalmente desordenados. Como existem oxigênios diferentes no material, as vacâncias resultantes são ligeiramente diferentes.⁹⁶ Essas vacâncias de oxigênios induzem novos níveis de energias região no “gap” e são atribuídas ao Ca-oxigênio e ao Ti-oxigênio.

Antes da excitação dos doadores, um buraco no aceitador e um elétron no doador são criados através das seguintes equações:



Isso sugere que a transição: oxigênio – vacância – elétron armadilhado para a banda de valência é um pré-requisito necessário para a transição de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Sendo assim, essas equações estão diretamente relacionadas à propriedade FL nos titanatos.

Com isso, pode-se resumir os eventos que produzem a emissão FL no CT:Sm na FIGURA 4.18. Essa FIGURA nada mais é do que o Modelo de Banda Larga, para o caso particular do CT:Sm.

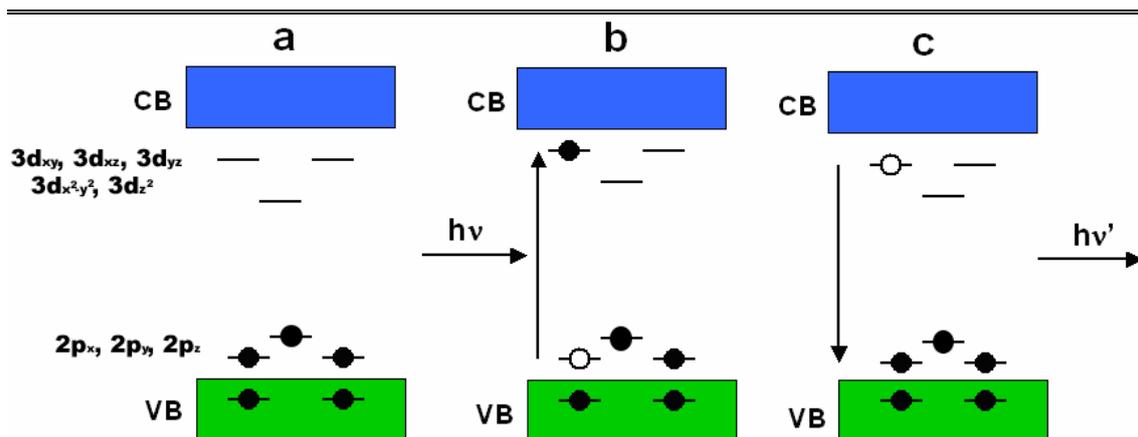


FIGURA 4.18: Modelo de Banda Larga para o CT:Sm, em que o principal evento ocorre antes da excitação do material.

Esse modelo teórico experimental não tem a pretensão de substituir os modelos existentes, uma vez que esses explicam de modo satisfatório o que acontece após o processo de excitação. De maneira inovadora, a proposta desse modelo é apenas interpretar o que já existe no material anteriormente à excitação, que possibilita a emissão FL à temperatura ambiente, logo, entender se há pré-requisito para haver emissão FL.

4.7. Outros Materiais

O CaTiO₃:Sm(5%) não foi o único material sintetizado nesse trabalho. Também foram obtidos CaTiO₃ com outras concentrações de samário.

Foram sintetizados o CaTiO₃ (CT), CaTiO₃:Sm(10%) (CT:Sm-10) e o CaTiO₃:Sm(20%) (CT:Sm-20). Apesar de a pureza desses materiais já ter sido abordada previamente nesse trabalho, convém lembrar que todos apresentam uma única fase ortorrômbica, *Pbnm*.

Para esses materiais um estudo da ordem estrutural também foi realizado. O estudo não é tão completo quanto o realizado com o $\text{CaTiO}_3\text{:Sm}(5\%)$ (CT:Sm-5) mas pode ser utilizado para afirmar a utilização da emissão FL à temperatura ambiente para avaliar a ordem estrutural no sistema. Para isso, esses materiais foram calcinados a 400, 500 e 600 °C.

Para avaliar a ordem estrutural à longa distância foi realizado um estudo de DRX nos materiais. Os difratogramas estão ilustrados na FIGURA 4.19.

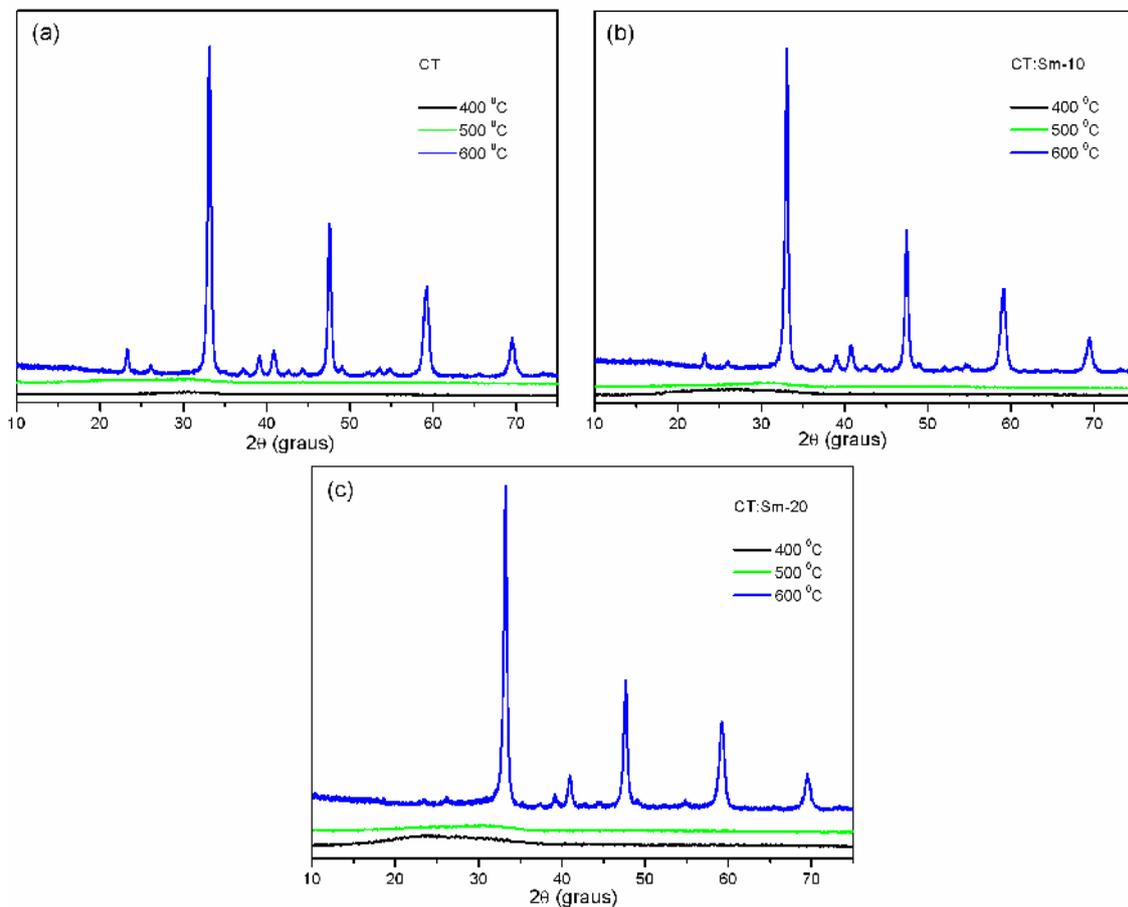


FIGURA 4.19: DRX do (a) CT, (b) CT:Sm-10 e (c) CT:Sm-20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.

A ordem a longa distância no CT, CT:Sm-10 e CT:Sm-20 só estabelecida quando material é tratado termicamente a 600 °C como pode ser evidenciado nas FIGURAS 4.19 (a), (b) e (c), respectivamente. Os materiais tratados termicamente a temperaturas menores não apresentam ordem estrutural à longa distância, pois não apresentam picos de difração.⁵⁸ Sendo assim, pode-se concluir que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da ordem estrutural no material.

Esse comportamento está em acordo com o proposto anteriormente para o CT:Sm-5. Também nesse material a ordem estrutural à longa distância não foi observada quando esse foi tratado termicamente a 500 °C.

O comportamento óptico dos materiais CT, CT:Sm-10 e CT:Sm-20 também foi investigado. A FIGURA 4.20 ilustra os espectros de absorção óptica para esses materiais.

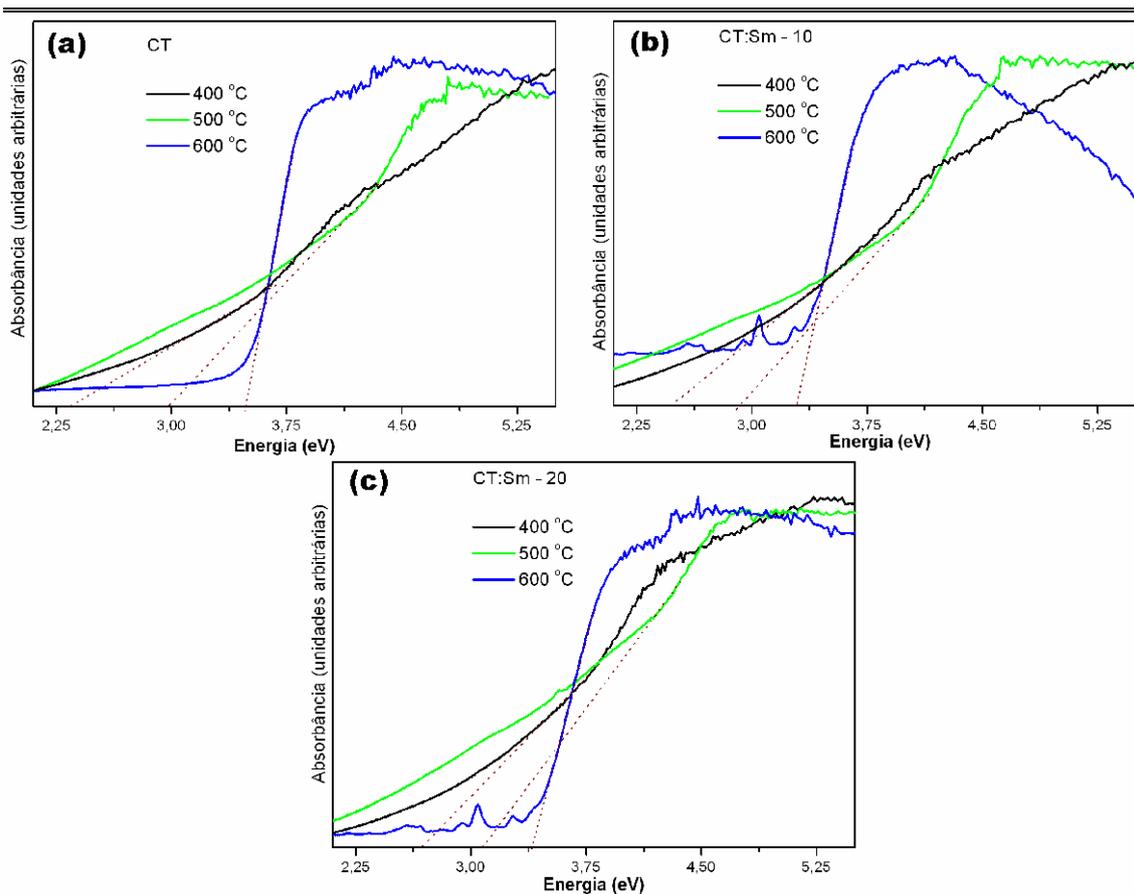


FIGURA 4.20: Espectros de absorção óptica para o (a) CT, (b) CT:Sm–10 e (c) CT:Sm–20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.

Os resultados de “gap” obtidos para o CT, CT:Sm–10 e CT:Sm–20 tratados a 400, 500, e 600 °C podem ser visto na TABELA 4.6. Pode-se perceber que o “gap” do material aumenta com o aumento da temperatura do tratamento térmico. Isso está em acordo com os resultados reportados na literatura para esse material e para outros titanatos.^{10,11,13}

TABELA 4.6: “Gap” óptico do CT, CT:Sm–10 e CT:Sm–20 tratados a 400, 500, e 600 °C.

Temperatura (°C)	“gap” (eV)		
	CT	CT:Sm–10	CT:Sm–20
400	2,35	2,48	2,67
500	2,98	2,93	3,08
600	3,48	3,29	3,40

A emissão FL dos materiais CT, CT:Sm–10 e CT:Sm–20 também foi obtida. Para isso foi utilizado o comprimento de onda de excitação de 350,7 nm, que possibilitou averiguar a presença de emissão azul à temperatura ambiente. Os espectros podem ser visto na FIGURA 4.21. Uma correlação entre o valor do “gap” e a quantidade de samário introduzida no CT:Sm ainda não foi observada. Estudos futuros poderão esclarecer o comportamento.

Os materiais apresentam comportamentos semelhantes. As intensidades aumentam do material tratado a 400 °C para o material tratado a 500 °C, e logo após diminui quando o material está ordenado estruturalmente, a 600 °C. Mais uma vez o comportamento é similar ao observado para o CT:Sm–5, que também possui um máximo de intensidade FL, e não exibe emissão FL referente ao material quando está totalmente ordenado.

Interessante é o fato de que o material CT, que não tem samário, não exibe picos junto com a banda larga, confirmando que estes picos são mesmo referentes ao íon samário.

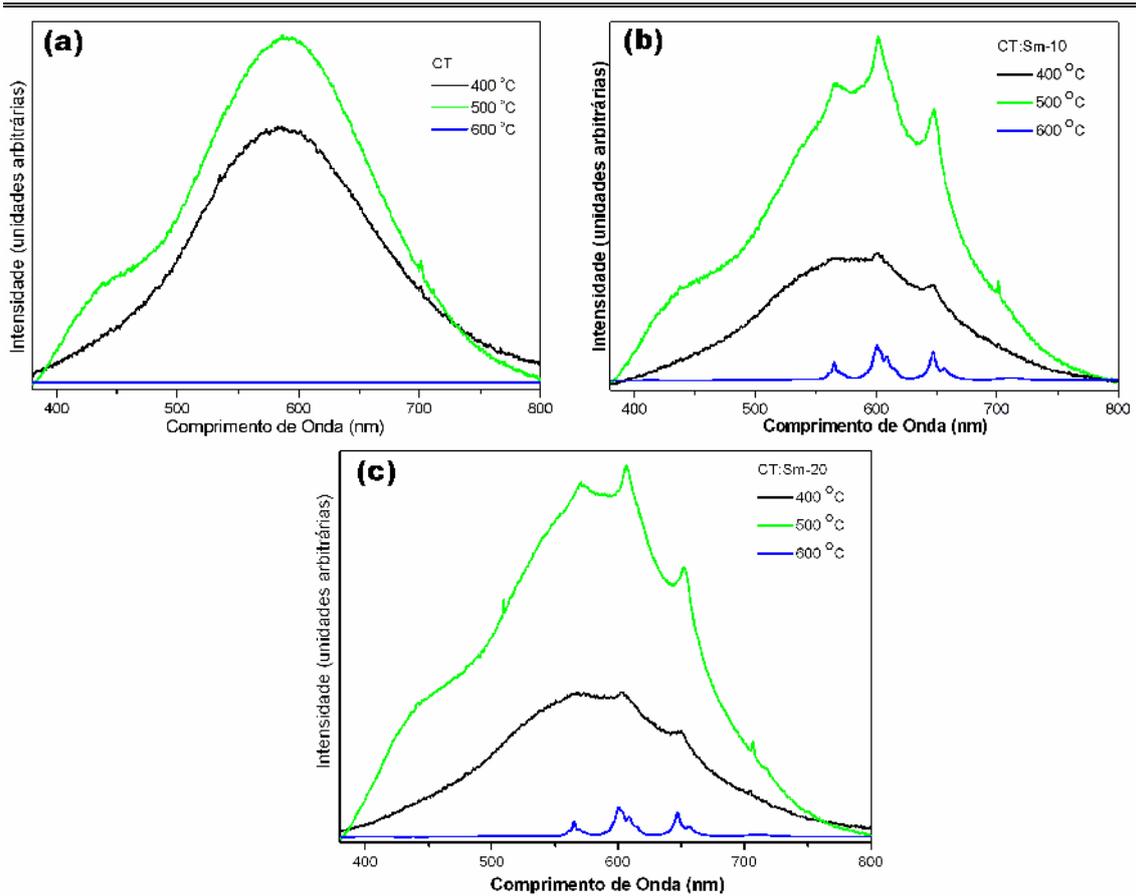


FIGURA 4.21: Espectros de emissão FL para o (a) CT, (b) CT:Sm–10 e (c) CT:Sm–20 tratados termicamente a 400, 500 e 600 °C.

Esse trabalho não está interessado em avaliar o efeito da concentração de samário para a intensidade da emissão FL. O objetivo desse trabalho é evidenciar que a emissão FL à temperatura ambiente pode ser utilizada para avaliar a ordem estrutural do sistema, em particular, a ordem estrutural à média distância. Sendo assim, não estão ilustradas comparações das intensidades das emissões entre os diferentes materiais.

CONCLUSÃO

5. CONCLUSÃO

O conceito de ordem-desordem é muito amplo e é utilizado em diversos campos da ciência, contudo neste trabalho foi utilizado em termos da organização estrutural.

Para o estudo de interesse neste trabalho foram obtidos os materiais CT e CT:Sm. O método de síntese utilizado foi o Método dos Precursores Poliméricos. Todos os materiais estruturalmente ordenados apresentam estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*.

O estudo mais completo foi realizado com o CT:Sm-5. Para isso o material foi tratado termicamente a várias temperaturas entre o altamente desordenado e totalmente ordenado estruturalmente. O CT:Sm-5 apresentou emissão FL à temperatura ambiente.

Os cálculos teóricos apresentados neste trabalho ajudaram a esclarecer as origens da emissão FL no CT:Sm-5. Através desses cálculos foi possível confirmar a presença dos níveis intermediários dentro do “gap”, bem como confirmar a presença dos clusters TiO_5 e TiO_6 em acordo com os dados de XANES.

Pela primeira vez, e para melhor visualização da evolução da ordem estrutural a curta e a longa distância, e conseqüentemente diminuição da desordem estrutural, dividiu-se as diferentes temperaturas em que o material foi tratado em três segmentos. O segundo segmento foi o mais importante para o estudo da ordem-desordem estrutural, pois se pôde visualizar a influência da ordem estrutural a média distância na emissão FL.

Uma vez que o CT:Sm mostrou-se ordenado estruturalmente à curta e à longa distância, e mesmo assim ainda apresentou emissão FL referente ao material, foi possível concluir que o material não possui um ordem estrutural à média distância, ou de maneira similar, que o material possui ainda desordem estrutural à média distância.

A discussão de desordem estrutural foi principalmente centrada na presença de clusters $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$, enquanto que a ordem estrutural está ligada à presença de clusters $\text{TiO}_6\text{-TiO}_6$. Acredita-se que a emissão FL nos titanatos esteja ligada à transferência de carga no cluster $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$. Essas informações foram confirmadas através dos estudos de XANES. A largura dos picos após a borda de absorção nas amostras, quando comparadas ao CT ordenado, evidencia a existência a presença de desordem estrutural, podendo ser atribuída a uma desordem estrutural na vizinhança do titânio à média distância.

Este trabalho também contribuiu para o modelo que o LIEC formulou, Modelo de Banda Larga, para explicar as condições necessárias para que um material apresente emissão FL à temperatura ambiente. Esse modelo evidencia a presença de níveis intermediários no “gap”.

Com o intuito de estudar a natureza eletrônica dos estados intermediários no “gap” foi realizado nesse trabalho estudos de EPR. Apesar de os resultados não estarem concluídos, foi possível obter informações a respeito da existência das vacâncias mono-ionizadas, que contribuem diretamente para a emissão FL. Sendo assim, foi proposta a presença das espécies mono-ionizados $[\text{TiO}_5\text{V}_0^*]$ e $[\text{CaO}_{11}\text{V}_0^*]$.

Utilizar a emissão FL à temperatura ambiente como ferramenta para investigar a ordem–desordem estrutural foi o principal objetivo deste trabalho. Sendo assim, pode-se dizer que o principal objetivo do trabalho foi cumprido.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHRIVER, D. F. & ATKINS, P. W. "Química Inorgânica". 3a. ed., Porto Alegre, Bookman, 2003. p. 818.
2. CHEN, G. L.; LIU, X. J.; HUI, X. D.; HOU, H. Y.; YAO, K. F.; LIU, C. T. & WADSWORTH, J. "Molecular dynamic simulations and atomic structures of amorphous materials". *Appl Phys Lett*, **88**: 203115, 2006.
3. HUFNAGEL, T. C. "Amorphous materials - Finding order in disorder". *Nat Mater*, **3**: 666, 2004.
4. WELNIC, W.; PAMUNGKAS, A.; DETEMPLE, R.; STEIMER, C.; BLUGEL, S. & WUTTIG, M. "Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials". *Nat Mater*, **5**: 56, 2006.
5. BAKER, D. A.; PAESLER, M. A.; LUCOVSKY, G. & TAYLOR, P. C. "EXAFS study of amorphous Ge₂Sb₂Te₅". *J Non-Cryst Solids*, **352**: 1621, 2006.
6. SALMON, P. S.; MARTIN, R. A.; MASON, P. E. & CUELLO, G. J. "Topological versus chemical ordering in network glasses at intermediate and extended length scales". *Nature*, **435**: 75, 2005.
7. SALMON, P. S. "Amorphous materials - Order within disorder". *Nat Mater*, **1**: 87, 2002.
8. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. "Luminescent Materials". 1a. ed., Berlin, Springer, 1994. p. 234.
9. CANHAM, L. T. "Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers". *Appl Phys Lett*, **57**: 1046, 1990.
10. LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & MASTELARO, V. "Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature". *Adv Mater Opt Electron*, **10**: 235, 2000.
11. ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; BOSCHI, T. M.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E.

"Origin of photo luminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study". *J Solid State Chem*, **177**: 3879, 2004.

12. PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route". *J Lumin*, **104**: 175, 2003.

13. PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃". *Mater Chem Phys*, **78**: 227, 2003.

14. LIMA, R. C.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescence in disordered sm-doped PbTiO₃: Experimental and theoretical approach". *J Appl Phys*, **100**: 034917, 2006.

15. FREITAS, G. F. G.; SOLEDADE, L. E. B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; MELO, D. M. A.; CERQUEIRA, M. & NASAR, R. S. "Photoluminescence in amorphous zirconium titanate". *Appl Phys A-Mater Sci Process*, **78**: 355, 2004.

16. FREITAS, G. F. G.; NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; MELO, D. M. A.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Luminescence in semi-crystalline zirconium titanate doped with lanthanum". *Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process*, **434**: 19, 2006.

17. ANICETE-SANTOS, M.; LIMA, R. C.; ORHAN, E.; MAURERA, M.; SIMOES, L. G. P.; SOUZA, G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Visible PL phenomenon at room temperature in disordered structure of SrWO₄ powder". *J Comput-Aided Mater Des*, **12**: 111, 2005.

18. ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ESCOTE, M. T.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *Appl Phys Lett*, **88**: 2006.

19. MARQUES, A. P. A.; DE MELO, D. M. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANI, P. S. & LEITE, E. R. "Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films". *J Solid State Chem*, **178**: 2346, 2005.

20. KELLENDONK, F. & BLASSE, G. "Luminescence and Energy-Transfer in EuAl₃B₄O₁₂". *J Chem Phys*, **75**: 561, 1981.

-
21. KORZHIK, M. V.; PAVLENKO, V. B.; TIMOSCHENKO, T. N.; KATCHANOV, V. A.; SINGOVSKII, A. V.; ANNENKOV, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSKII, I. M. & PEIGNEUX, J. P. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals". *Phys Status Solidi A-Appl Res*, **154**: 779, 1996.
22. LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. "Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate". *Phys Rev B*, **33**: 8649, 1986.
23. ORHAN, E.; PONTES, F. M.; SANTOS, M. A.; LEITE, E. R.; BELTRAN, A.; ANDRES, J.; BOSCHI, T. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; TAFT, C. A. & LONGO, E. "Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}". *J Phys Chem B*, **108**: 9221, 2004.
24. LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; LANCIOTTI, F.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Density functional theory calculation of the electronic structure of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃: Photoluminescent properties and structural disorder". *Phys Rev B*, **69**: 125115, 2004.
25. ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L. S.; ORHAN, E.; PARIS, E. C.; SIMOES, L. G. P.; JOYA, M. R.; ROSA, I. L. V.; DE LUCENA, P. R.; SANTOS, M.; SANTOS-JUNIOR, L. S.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "The role of structural order-disorder for visible intense photoluminescence in the BaZr_{0.5}Ti_{0.5}O₃ thin films". *Chem Phys*, **316**: 260, 2005.
26. ORHAN, E.; VARELA, J. A.; ZENATTI, A.; GURGEL, M. F. C.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Room-temperature photoluminescence of BaTiO₃: Joint experimental and theoretical study". *Phys Rev B*, **71**: 085113, 2005.
27. PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANNI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI, F. "The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃". *Appl Phys A-Mater Sci Process*, **77**: 81, 2003.
28. PONTES, F. M.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; LEE, E. J. H.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M.; LANCIOTTI, F.; MASTELARO, V. & PINHEIRO, C. D. "Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition". *Mater Chem Phys*, **77**: 598, 2003.

-
29. ASOKAN, K.; JAN, J. C.; CHIOU, J. W.; PONG, W. F.; TSAI, M. H.; CHANG, Y. K.; CHEN, Y. Y.; HSIEH, H. H.; LIN, H. J.; YANG, Y. W.; LAI, L. J. & LIN, I. N. "The electronic structure of Ba_{1-x}CaxTiO₃ probed by X-ray absorption spectroscopy". *J Solid State Chem*, **177**: 2639, 2004.
30. FARGES, F.; BROWN, G. E. & REHR, J. J. "Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment". *Phys Rev B*, **56**: 1809, 1997.
31. KAN, D.; TERASHIMA, T.; KANDA, R.; MASUNO, A.; TANAKA, K.; SHUCHENG, C.; KAN, H.; ISHIZUMI, A.; KANEMITSU, Y.; SHIMAKAWA, Y. & TAKANO, M. "Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃". *Nat Mater*, **4**: 816, 2005.
32. IKEDA, M. & UCHIDA, S. "Blue-Violet Laser Diodes Suitable for Blue-Ray Disk". *Phys Stat Sol*, **194**: 407, 2002.
33. MULLINS, J. "A better way of making blue laser diodes". *IEEE - Spectrum*, **41**: 13, 2004.
34. PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites". *Appl Phys Lett*, **77**: 824, 2000.
35. HWANG, H. Y. "Oxygen vacancies shine blue". *Nat Mater*, **4**: 803, 2005.
36. KAN, D.; KANDA, R.; KANEMITSU, Y.; SHIMAKAWA, Y.; TAKANO, M.; TERASHIMA, T. & ISHIZUMI, A. "Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃". *Appl Phys Lett*, **88**: 191916, 2006.
37. ZHANG, W. F.; YIN, Z. & ZHANG, M. S. "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate". *Appl Phys A*, **70**: 93, 2000.
38. LEITE, E. R.; SANTOS, L. P. S.; CARRENO, N. L. V.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; VARELA, J. A.; LANCIOTTI, F.; CAMPOS, C. E. M. & PIZANI, P. S. "Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling". *Appl Phys Lett*, **78**: 2148, 2001.
39. PIZANI, P. S.; BASSO, H. C.; LANCIOTTI, F.; BOSCHI, T. M.; PONTES, F. M.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Visible photoluminescence in amorphous ABO(3) perovskites". *Appl Phys Lett*, **81**: 253, 2002.

-
40. ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; BOSCHI, T. M.; BELTRAN, A. & ANDRES, J. "Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films". *J European Ceram Soc*, **25**: 2337, 2005.
41. STREET, R. A. "Luminescence in Amorphous-Semiconductors". *Adv Phys*, **25**: 397, 1976.
42. PeakFit, 4.12, SeaSolve Software Inc.
43. DING, T.; ZHENG, W. T.; TIAN, H. W.; ZANG, J. F.; ZHAO, Z. D.; YU, S. S.; LI, X. T.; MENG, F. L.; WANG, Y. M. & KONG, X. G. "Temperature-dependent photoluminescence in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ ". *Solid State Commun*, **132**: 815, 2004.
44. BECKE, A. D. "Density-Functional Thermochemistry .3. the Role of Exact Exchange". *J Chem Phys*, **98**: 5648, 1993.
45. LEE, C. T.; YANG, W. T. & PARR, R. G. "Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density". *Phys Rev B*, **37**: 785, 1988.
46. DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; CAUSÀ, M.; HARRISON, N. M.; ORLANDO, R. & APRÀ, E., CRYSTAL98 User's Manual, <http://www.crystal.unito.it>, University of Torino.
47. 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". *Quim Nova*, **27**: 862, 2004.
48. QIN, S.; BECERRO, A. I.; SEIFERT, F.; GOTTSMANN, J. & JIANG, J. Z. "Phase transitions in $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ perovskites: effects of composition and temperature". *J Mater Chem*, **10**: 1609, 2000.
49. QIN, S.; WU, X.; SEIFERT, F. & BECERRO, A. I. "Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO_3 - SrTiO_3 system". *J Chem Soc-Dalton Trans*, 3751, 2002.
50. VANCE, E. R.; DAY, R. A.; ZHANG, Z.; BEGG, B. D.; BALL, C. J. & BLACKFORD, M. G. "Charge compensation in Gd-doped CaTiO_3 ". *J Solid State Chem*, **124**: 77, 1996.

-
51. YAN, B. & ZHOU, K. "In situ sol-gel composition of inorganic/organic polymeric hybrid precursors to synthesize red-luminescent $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$ and $\text{CaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$ phosphors". *J Alloy Compd*, **398**: 165, 2005.
52. OKAMOTO, S. & YAMAMOTO, H. "Luminescent properties of praseodymium-doped alkaline-earth titanates". *J Lumin*, **102**: 586, 2003.
53. YAMAMOTO, H.; OKAMOTO, S. & KOBAYASHI, H. "Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications". *J Lumin*, **100**: 325, 2002.
54. GLINCHUK, M. D.; BYKOV, I. P.; KORNIENKO, S. M.; LAGUTA, V. V.; SLIPENYUK, A. M.; BILOUS, A. G.; V'YUNOV, O. I. & YANCHEVSKII, O. Z. "Influence of impurities on the properties of rare-earth-doped barium-titanate ceramics". *J Mater Chem*, **10**: 941, 2000.
55. VASHOOK, V.; VASYLECHKO, L.; KNAPP, M.; ULLMANN, H. & GUTH, U. "Lanthanum doped calcium titanates: synthesis, crystal structure, thermal expansion and transport properties". *J Alloy Compd*, **354**: 13, 2003.
56. SCIORTINO, F. "Disordered materials - One liquid, two glasses". *Nat Mater*, **1**: 145, 2002.
57. MALIBERT, C.; DKHIL, B.; KIAT, J. M.; DURAND, D.; BERAR, J. F. & SPASOJEVICDEBIRE, A. "Order and disorder in the relaxor ferroelectric perovskite $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PSN): comparison with simple perovskites BaTiO_3 and PbTiO_3 ". *J Phys-Condens Matter*, **9**: 7485, 1997.
58. 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 $\text{CT} : \text{Sm}$ ". *Chem Mat*, **18**: 2904, 2006.
59. VTYURIN, A. N.; BULOUE, A.; KRYLOV, A. S.; AFANAS'EV, M. L. & SHEBANIN, A. P. "The cubic-to-monoclinic phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ cryolite: A raman scattering study". *Phys Solid State*, **43**: 2307, 2001.
60. KASSIBA, A.; MAKOWSKA-JANUSIK, M.; BOUCLE, J.; BARDEAU, J. F.; BULOUE, A. & HERLIN-BOIME, N. "Photoluminescence features on the Raman spectra of quasistoichiometric SiC nanoparticles: Experimental and numerical simulations". *Phys Rev B*, **66**: 155317, 2002.

-
61. SEKIYA, T.; OHTA, S.; KAMEI, S.; HANAKAWA, M. & KURITA, S. "Raman spectroscopy and phase transition of anatase TiO₂ under high pressure". *J Phys Chem Solids*, **62**: 717, 2001.
62. ALEKSANDROV, K. S.; VTYURIN, A. N.; SHMYGOL, I. V. & GORYAINOV, S. V. "Phase transition in the layered perovskite CsScF₄ induced by hydrostatic pressure". *Phys Solid State*, **41**: 1541, 1999.
63. ORHAN, E.; ANICETE-SANTOS, M.; MAURERA, M.; PONTES, F. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. "Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder". *Chem Phys*, **312**: 1, 2005.
64. SAMBRANO, J. R.; ORHAN, E.; GURGEL, M. F. C.; CAMPOS, A. B.; GOES, M. S.; PAIVA-SANTOS, C. O.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Theoretical analysis of the structural deformation in Mn-doped BaTiO₃". *Chem Phys Lett*, **402**: 491, 2005.
65. PARLINSKI, K.; KAWAZOE, Y. & WASEDA, Y. "Ab initio studies of phonons in CaTiO₃". *J Chem Phys*, **114**: 2395, 2001.
66. BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. "Laser-Induced Raman-Scattering in Calcium Titanate". *Solid State Commun*, **44**: 815, 1982.
67. KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L. & BRITO, G. E. S. "Photoluminescence Behavior of the Sm³⁺ and Tb³⁺ Ions Doped Into the Gd₂(WO₄)₃ Matrix Prepared by the Pechini and Ceramic Methods". *J Braz Chem Soc*, **15**: 890, 2004.
68. MARTEL, J. F.; JANDL, S.; LEJUS, A. M.; VIANA, B. & VIVIEN, D. "Optical crystal field study of Sm O (C- and B-type)". *J Alloy Compd*, **275-277**: 353, 1998.
69. LIU, F. S.; LIU, Q. L.; LIANG, J. K.; LUO, J.; YANG, L. T.; SONG, G. B.; ZHANG, Y.; WANG, L. X.; YAO, J. N. & RAO, G. H. "Optical spectra of Ln³⁺(Nd³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺)-doped Y₃GaO₆". *J Lumin*, **111**: 61, 2005.
70. EHRT, D. "Photoluminescence in the UV–VIS region of polyvalent ions in glasses". *J Non-Cryst Solids*, **348**: 22, 2004.

-
71. HONMA, T.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; SATO, R. & KOMATSU, T. "Micro-Raman and photoluminescence spectra of Sm³⁺-doped b-BaB₂O₄ crystal lines written by YAG laser irradiation in glass". *J Phys Chem Solids*, **2004**: 1705, 2004.
72. ZHENG, H.; REANEY, I. M.; DE GYORGYFALVA, G.; UBIC, R.; YARWOOD, J.; SEABRA, M. P. & FERREIRA, V. M. "Raman spectroscopy of CaTiO₃-based perovskite solid solutions". *J Mater Res*, **19**: 488, 2004.
73. ZHENG, H.; DE GYORGYFALVA, G.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I. M. & YARWOOD, J. "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO₃-based microwave ceramics". *J European Ceram Soc*, **23**: 2653, 2003.
74. JAHN, H. A. & TELLER, E. "Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States". *Proc R Soc London A*, **161**: 220, 1937.
75. WESTIN, G.; EKSTRAND, A.; ZANGELLINI, E. & BORJESSON, L. "Preparation and optical studies of Er-doped Al-Si-Ti oxide glasses using the ErAl₃(OPri)₁₂ isolated Er-ion precursor". *J Phys Chem Solids*, **61**: 67, 2000.
76. RAVEL, B. & STERN, E. A. "Local Disorder and near-Edge Structure in Titanate Perovskites". *Physica B*, **209**: 316, 1995.
77. SHUVAEVA, V.; AZUMA, Y.; YAGI, K.; TERAUCHI, H.; VEDRINSKI, R.; KOMAROV, V. & KASATANI, H. "Ti off-center displacements in Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ studied by EXAFS". *Phys Rev B*, **62**: 2969, 2000.
78. SHUVAEVA, V. A.; ZEKRIA, D.; GLAZER, A. M.; JIANG, Q.; WEBER, S. M.; BHATTACHARYA, P. & THOMAS, P. A. "Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric (K_xNa_{1-x})(0.5)Bi_{0.5}TiO₃". *Phys Rev B*, **71**: 2005.
79. VANCE, E. R.; DAY, R. A.; ZHANG, Z.; BEGG, B. D.; BALL, C. J. & BLACKFORD, M. G. "Does lanthanide substitution reduce titanium from Ti⁴⁺ to Ti³⁺ in the perovskite CaTiO₃ fired at 1550 degrees C in air?" *J Solid State Chem*, **137**: 357, 1998.
80. 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**: 192, 2003.
81. SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI, F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. "Room-

temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ - the influence of acceptor-type dopants". *Appl Phys A-Mater Sci Process*, **75**: 629, 2002.

82. SOUZA, I. A.; GURGEL, M. F. C.; SANTOS, L. P. S.; GOES, M. S.; CAVA, S.; CILENSE, M.; ROSA, I. L. V.; PAIVA-SANTOS, C. O. & LONGO, E. "Theoretical and experimental study of disordered Ba_{0.45}Sr_{0.55}TiO₃ photoluminescence at room temperature". *Chem Phys*, **322**: 343, 2006.

83. LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI, F. "The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate". *J Mater Sci*, **38**: 1175, 2003.

84. WOOD, D. L. & TAUC, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". **5**: 3144, 1972.

85. CAPIZZI, M. & FROVA, A. "Optical Gap of Strontium Titanate (Deviation from Urbach Tail Behavior)". *Phys Rev Lett*, **25**: 1298, 1970.

86. TANABE, Y. & SUGANO, S. "On the Absorption Spectra of Complex Ions .1". *J Phys Soc Jpn*, **9**: 753, 1954.

87. TANABE, Y. & SUGANO, S. "On the Absorption Spectra of Complex Ions .2". *J Phys Soc Jpn*, **9**: 766, 1954.

88. DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; MASTELARO, V.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Relation between PL emission and local order-disorder in the modifier lattice for CaTiO₃". *Appl Phys Lett*, **90**: 111904, 2007.

89. SERWICKA, E.; SCHLIERKAMP, M. W. & SCHINDLER, R. N. "Localization of Conduction-Band Electrons in Polycrystalline TiO₂ Studied by Electron-Spin-Resonance". *Z Naturforsch Sect A-J Phys Sci*, **36**: 226, 1981.

90. SERWICKA, E. "Electron-Spin-Resonance Study on the Interaction of Water-Vapor with Polycrystalline TiO₂ under Illumination". *Colloids Surf, A*, **13**: 287, 1985.

91. CRONEMEYER, D. C. "Infrared Absorption of Reduced Rutile TiO₂ Single Crystals". *Phys Rev*, **1**: 1222, 1959.

92. DUNBAR, T. D.; WARREN, W. L.; TUTTLE, B. A.; RANDALL, C. A. & TSUR, Y. "Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: Dopant site occupancy". *J Phys Chem B*, **108**: 908, 2004.

93. VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R. & VOIGT, J. A. "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders". *J Appl Phys*, **79**: 7983, 1996.

94. CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; SIMOES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R. & PIZANI, P. S. "Intense visible photoluminescence in Ba(Zr₀:25Ti₀:75)O₃ thin films". *Appl Phys Lett*, **90**: 011901, 2006.

95. LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE VICENTE, F. S.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, L. P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders". *Appl Phys Lett*, **90**: 091906, 2007.

96. MEŠTRIĆ, H.; EICHEL, R. A.; DINSE, K. P.; OZAROWSKI, A.; TOL, J. V.; BRUNEL, L. C.; KUNGL, H.; HOFFMANN, M. J.; SCHÖNAU, K. A.; KNAPP, M. & FUESS, H. "Iron-oxygen vacancy defect association in polycrystalline iron-modified PbZrO₃ antiferroelectrics: Multifrequency electron paramagnetic resonance and Newman superposition model analysis". *Phys Rev B*, **73**: 184105, 2006.
