

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

**“ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DO ÍON Eu^{3+} DOPADO NA MATRIZ
DE TUNGSTATO DE ESTRÔNCIO OBTIDO ATRAVÉS DO
PROCESSO SOL-GEL NÃO-HIDROLÍTICO”**

Paula Fabiana dos Santos Pereira

Tese apresentada ao Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Ciências, área de Concentração: Química Inorgânica.

**Orientadora: Prof(a). Dr(a). Ieda Lúcia Viana Rosa
Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo José Nassar**

*** Bolsista: CNPq**

**São Carlos - SP
2012**

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

P436ee

Pereira, Paula Fabiana dos Santos.
Estudo espectroscópico do íon Eu^{3+} dopado na matriz de tungstato de estrôncio obtido através do processo sol-gel não-hidrolítico / Paula Fabiana dos Santos Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
174 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Química. 2. Tungstato de estrôncio. 3. Európio. 4. Sol-Gel - método. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de tese de doutorado da candidata Paula Fabiana dos Santos Pereira, realizada em 30 de outubro de 2012:



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



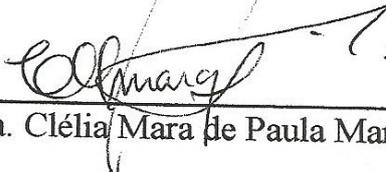
Prof. Dr. Máximo Siu Li



Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Profa. Dra. Clélia Mara de Paula Marques

Dedico este trabalho...

Ao Autor da Existência...

Esta Página é dedicada primeiramente a DEUS pela graça de ter me permitido concluir este trabalho, pois, Ele ajudou e continua me ajudando neste caminho;

Aos meus pais...

Que me propiciaram uma vida digna onde eu pudesse crescer, acreditando que tudo é possível, desde que sejamos honestos, íntegros de caráter e tendo a convicção de que desistir nunca seja uma ação contínua em nossas vidas; que sonhar e concretizar os sonhos só dependerá de nossa vontade.

Ao meu marido...

Que sempre acreditou em mim e apoiou meus sonhos, minhas idéias. Obrigado pela paciência, pelo incentivo, pela força, pela dedicação e principalmente pelo carinho.

A minha Família...

Este trabalho é dedicado a todos meus familiares e pessoas intimamente ligadas à minha vida, que no período de desenvolvimento deste trabalho me ajudaram com paciência, carinho e compreensão, demonstrando que a superação nos momentos difíceis vale a pena, por estarmos ao lado de quem realmente se importa com nosso sucesso.

A Todos Meu Muito Obrigado!!!

Aos meus pais Eurípedes e Ana

Pais a jornada foi árdua e difícil, o desânimo tentou se apossar por vezes. Entretanto, ao lembrar-me de suas faces preocupadas, e tanto envelhecidas no correr destes anos, de seus trabalhos, de suas orações, do apoio incondicional para me dar o melhor, me impulsionou deveras para a luta.

Obrigado, muito obrigado pelo silêncio, quando eu reclamava e, obrigado também pelas palavras de estímulo quando eu me calava.

Conduziram-me pelo caminho correto, me amparando nas quedas, me deram forças nas horas difíceis. Dificuldades foram ultrapassadas, vitórias foram conquistadas e alegrias divididas. Acreditaram em mim e hoje sou fruto dessa confiança. Uma etapa foi cumprida e uma nova fase se inicia. Futuras realizações estão por vir neste instante.

Nessa minha grande batalha, creiam que a vitória também é de vocês, PAIS. É por isso que agradeço de todo o coração e dedico a vocês este título.

“A vocês pais, minha sincera homenagem e eterna gratidão.”

Amo muito vocês...

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer a Deus por esse momento. Pelo final de mais uma etapa, assim como a sabedoria para chegar até aqui. Que Ele possa iluminar mais uma vez os meus caminhos nessa nova fase, que se inicia HOJE.

Em segundo lugar agradeço a todas as pessoas que diretamente ou indiretamente, contribuíram para a construção dos meus valores: meus pais, os mestres do passado e todos os que compartilharam comigo um pouco de seus conhecimentos.

Obrigada mãe, pai pelo incentivo e apoio, aos meus irmãos Josué e Eurípedes, as cunhadas Daniela e Jane e as minhas maiores riquezas Ana Laura, Leonardo e Bruno pelo companheirismo e amor, quando minha presença não foi possível e quando minha preocupação e atenção pareciam voltar exclusivamente para este trabalho.

Obrigada aos meus sogros Lidia e Hélio, aos cunhados/(as) Aline e Rodrigo, Wankarlo e Cleide, Hélinho e Bruna e as lindas sobrinhas Pietra, Maria Eduarda e Isadora, pela paciência, pelo incentivo, pela força, e principalmente pelo carinho. Valeu a pena toda distância, todo sofrimento, todas as renúncias... Valeu à pena esperar... Hoje estou colhendo junto a todos vocês mais uma vitória.

O meu agradecimento à direção, meus professores e aos funcionários do Departamento de Química da UFSCar, pelo acolhimento, atenção e pelas condições de trabalho ideais para transformar este trabalho em uma produção acadêmica.

À professora Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa minha professora e orientadora, meus sinceros agradecimentos pela receptividade, confiança, orientação e pelos conselhos que permitiram que eu crescesse um pouco profissionalmente e como pessoa. Não esquecerei jamais do carinho, oportunidade, dedicação, amizade fornecida por você.

Ào meu co-orientador Professor e Dr. Eduardo Nassar, pelos conselhos, oportunidades e críticas ao longo desses anos.

Agradeço a presença e participação assídua dos integrantes da banca, pela contribuição, dicas, críticas construtivas para o fechamento deste trabalho de tese.

Recebi ajudas preciosas de diversos amigos de laboratório, sem os quais não teria sido capaz de distribuir e recolher os inquéritos que realizei. A todos aqueles que colaboram (com comentários, frases, mensagens, críticas, etc) e que vêm nestas palavras a verdade de que é necessário doar aquilo que temos de melhor aos outros, de todo o coração sem distinção. Obrigada pela disponibilidade, empenho, dedicação e amizade.

Aos professores e alunos que realizaram as caracterizações de fotoluminescência. Paulo César de Sousa Filho, Osvaldo Antônio Serra, Sidney J. L. Ribeiro, Sérgio Luís Scarpari.

Agradeço aos professores do LIEC-UFSCar em especial ao Professor e Dr. Élon Longo, por me acolher em seu laboratório. Aos técnicos, Rorivaldo, Madalena (LIEC-UFSCar), pelas caracterizações de microscopia e raios-X.

As minhas amigas Carol, Glenda, Vanessa, Içamira, Márcia, Ana Paula e Larissa por estarem presentes em todos os momentos.

Ao meu marido Raphael, que sempre esteve ao meu lado, dizendo sempre que posso tudo, e sou capaz de fazer tudo aquilo que desejo, pois acredita na minha capacidade. Obrigada pela compreensão, pela presteza, disposição, paciência e dedicação. EU TE AMO!!!

Finalmente agradeço também à CNPq pelo apoio financeiro.

A todos vocês, o meu MUITO OBRIGADA!

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Mineral Scheelita (ABO_4 , onde $A = Ca^{2+}$; $B = W$).....2

FIGURA 1.2 - (a) Representação esquemática da estrutura scheelita (AWO_4). (b) Ambiente de geometria de coordenação dos íons Sr^{2+} (o eixo S_4 é marcado, o efeito de uma rotação de 90° graus é evidente). (c) Vista de cima de (b)3

FIGURA 1.3 - Tabela periódica e as posições dos elementos de terras-raras, e suas nomenclaturas oficiais (IUPAC) e a imagem do descobridor Johan Gadolin.....10

FIGURA 1.4 - Representação da distribuição radial dos orbitais atômicos em função da distância ao núcleo.....12

FIGURA 1.5 - Ilustra a emissão de luz dos íons Ln^{3+} mediante transferência de energia do ligante-metal.....13

FIGURA 1.6 - Representação esquemática de absorção, migração e emissão de energia (setas simples) e processo de dissipação (setas pontilhadas). $^1S^*$ ou S = estado singlete, $^3T^*$ ou T = estado triplete, A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, k = taxas de decaimentos radiativos (n) e não-radiativos (n_{nr}), IC = conversão interna, ISC = conversão inter-sistema, $ILCT$ = transferência de carga intra-ligante, $LMCT$ = transferência de carga ligante-metal.....14

FIGURA 1.7 - Apresenta o número de coordenação (CN) no estado sólido com suas simetrias: CN = 4, $[Lu(t-but)_4]^-$; CN = 6, $[Er(dpm)_3]^{3+}$; CN = 8, $[Lu(H_2O)_8]^{3+}$; CN = 9, $[Eu(dipic)_3]^{3+}$, CN = 10, $[Nd(NO_3)_2(18-crown-6)]^+$; CN = 12, $[Sm(tppb)_2]^+$ 15

FIGURA 1.8 - Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+} 19

FIGURA 1.9 - Mecanismo de emissão e excitação de um material hipotético com distintos níveis de energia.....20

FIGURA 1.10 - Representação do espectro eletromagnético.....	21
FIGURA 1.11 - Modelo da banda larga: (a) antes da excitação, (b) Excitação/ Formação do STE, (c) Após a excitação/ recombinação do e' e h'.....	24
FIGURA 1.12 - Ilustra o processo sol-gel e suas aplicações conforme o processo de secagem.....	26
FIGURA 1.13 - Reação de hidrólise dos precursores alcóxidos em meio aquoso.....	26
FIGURA 1.14 - Reações de condensações dos precursores alcóxidos produzindo álcool (a) ou água (b), a reação inversa é chamada de alcoólise ou hidrólise, respectivamente.....	27
FIGURA 1.15 - Mostra a solução sol (partículas coloidais) com posterior formação do gel viscoso entrapado num líquido, seguido de evaporação formando o xerogel (pó).....	28
FIGURA 1.16 - Apresenta as estruturas dos polímeros mediante condições ácidas ou básicas.....	28
FIGURA 1.17 - Mecanismo da hidrólise catalisada com ácido.....	29
FIGURA 1.18 - Mecanismo da hidrólise catalisada com base.....	29
FIGURA 1.19 - Apresenta um possível mecanismo do processo sol-gel não- hidrolítico.....	30
FIGURA 1.20 - Mecanismo de formação do óxido pelo método sol-gel não- hidrolítico.....	31

FIGURA 1.21 - Mecanismo de formação do alcóxido pelo método sol-gel não-hidrolítico.....31

FIGURA 1.22 - Possível mecanismo do processo sol-gel não-hidrolítico, onde M = metal ou semi-metal, X = halogênio, R = radical orgânico.....32

FIGURA 3.1 – Mostra as estruturas químicas dos precursores utilizados para a preparação das matrizes SrWO₄: Eu³⁺41

FIGURA 3.2 - Sistema utilizado para preparação do óxido misto de tungstênio-estrôncio (SWO) pela metodologia sol-gel não-hidrolítica.....42

FIGURA 4.1.1 - Curva de TG/DTG/DTA do pó de SrWO₄:Eu³⁺ preparado pelo processo SGNH, à temperatura ambiente.....51

FIGURA 4.1.2 - DRX das amostras de SrWO₄:Eu³⁺ tratadas termicamente a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h. Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS (85-0587).....53

FIGURA 4.1.3 - Refinamento de Rietveld do pó SrWO₄:Eu³⁺ tratado a 900 °C por 2 h.....55

FIGURA 4.1.4 - Refinamento de Rietveld do pó SrWO₄:Eu³⁺ tratado a 1000 °C por 2 h.....55

FIGURA 4.1.5 - Ilustração dos modos vibracionais dos grupos [WO₄] e [SrO₈] do pó SrWO₄:Eu³⁺ processado através do SGNH tratado a 1000 °C por 2h.....61

FIGURA 4.1.6 - Espectros MR obtidos à temperatura ambiente do pó SrWO₄:Eu³⁺ processado através do SGNH tratado em diferentes temperaturas.....62

FIGURA 4.1.7 (a–d) - Espectro de EDSX do SrWO₄: Eu³⁺ tratada a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2h, sintetizado pelo método SGNH.....68

FIGURA 4.1.8 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 600 °C por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.....	69
FIGURA 4.1.9 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 800 °C por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.....	70
FIGURA 4.1.10 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 900 °C por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.....	71
FIGURA 4.1.11 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 1000 °C por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.....	72
FIGURA 4.1.12 - Distribuição do tamanho médio das partículas de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ processado através do SGNH nas temperaturas de (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.....	75
FIGURA 4.1.13 - Espectros de absorvância de UV-Vis para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.....	77
FIGURA 4.1.14 - Possíveis distorções nos grupos de $[\text{WO}_4]$, $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{EuO}_8]$	80
FIGURA 4.1.15 - Espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz SrWO_4 tratado termicamente a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h, monitorando a emissão deste íon em 616 nm, referente a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	82
FIGURA 4.1.16 - Representação esquemática da emissão vermelha do íon Eu^{3+} mediante absorção na BTC ($\text{O} \rightarrow \text{W}$).....	84
FIGURA 4.1.17 - Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratado a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm (${}^5\text{L}_6$) a temperatura ambiente.....	84

FIGURA 4.1.18 - Espectros de emissão do SrWO₄: Eu³⁺ tratado a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm (⁵L₆) a 77 K.....85

FIGURA 4.1.19 - Ampliação do espectro de emissão na região (⁵D₁→⁷F₀₋₄) da amostra SrWO₄: Eu³⁺ tratado a 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm (⁵L₆) a 77 K.....85

FIGURA 4.1.20 – (a) Representação esquemática na determinação dos sítios de simetria do íon Eu³⁺ para as transições ⁵L₆ e ⁵D_J←⁷F₀ (J = 0, 1, 2 e 4) em diferentes sítios não-simétricos. (b) Espectro de excitação do íon Eu³⁺ tratado a 1000 °C por 2 h, monitorando a emissão ⁵D₀→⁷F₂ em 616 nm, realizada a 77 K. (c) Representação de um tetraedro (T_d) e um dodecaedro (S₄).....88

FIGURA 4.1.21 - Espectros de emissão do íon Eu³⁺ das amostras tratadas a 1000 °C por 2 h, monitorando a excitação em 393 nm (⁵L₆) a 77 K. Ampliação das transições ⁵D₁→⁷F_J (J = 0–4).....90

FIGURA 4.1.22 - Espectros de emissão do íon Eu³⁺ nas amostras tratadas a 1000 °C por 2 h, monitorando a excitação em 393 nm (⁵L₆) a 77 K. Ampliação das transições ⁵D₀→⁷F_J (J = 0–4).....91

FIGURA 4.1.23 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄:Eu³⁺ tratados a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h, λ_{exc.} = 393 nm.....93

FIGURA 4.1.24 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu³⁺ (λ_{em.} = 616 nm, λ_{ex.} = 393 nm) para as amostras de SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.....96

FIGURA 4.1.25 - Coordenadas de índices de cromaticidade para SrWO₄:Eu³⁺ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h.....99

FIGURA 4.2.1 - DRX da amostra SrWO₄:Eu³⁺ processada pela rota SGNH tratada a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. JCPDS (85-0587).....101

FIGURA 4.2.2 - Refinamento de Rietveld dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados à 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....103

FIGURA 4.2.3 - Espectros MR das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ à temperatura ambiente, processada pelo SGNH, tratadas a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h.....107

FIGURA 4.2.4 - Espectros de IV das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ realizados nas frequências de 2000 a 200 cm^{-1} , obtidos pelo processo SGNH e tratados a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. Medidas realizadas à temperatura ambiente.....111

FIGURA 4.2.5 - Espectros de absorvância de UV-Vis para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....113

FIGURA 4.2.6 - Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados termicamente a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8, e (d) 16 h, monitorando a emissão do Eu^{3+} em 613 nm, à temperatura ambiente.....115

FIGURA 4.2.7 - Espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados à 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h com excitação em 393 nm ($^5\text{L}_6$) à temperatura ambiente.....116

FIGURA 4.2.8 - Espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a 800 °C por (a) 4, (b) 8, e (c) 16 h com excitação em 393 nm ($^5\text{L}_6$) a 77 K.....117

FIGURA 4.2.9 - Espectros de emissão dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a 800 °C por (a) 2 h (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h, $\lambda_{\text{exc.}} = 393 \text{ nm}$, $T = 25 \text{ °C}$119

FIGURA 4.2.10 - Espectros de emissão dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a 800 °C por (a) 2 h (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h, $\lambda_{\text{exc.}} = 393 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$119

FIGURA 4.2.11 - Espectros de emissão dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a 800 °C por (a) 4 h, (b) 8 h e (c) 16 h, $\lambda_{\text{exc.}} = 463 \text{ nm}$, $T = 77 \text{ K}$120

FIGURA 4.2.12 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄:Eu³⁺ tratados a 800 °C por (a, b) 4 (c, d) 8 e (e, f) 16 h $\lambda_{exc.} = 393$ e 463 nm, respectivamente a 77 K.....120

FIGURA 4.2.13 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu³⁺ ($\lambda_{em.} = 613$ nm, $\lambda_{ex.} = 393$ nm) para as amostras de SrWO₄ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....122

FIGURA 4.2.14 - Espectro de emissão ($\lambda_{exc.} = 254$ nm) das amostras de SrWO₄ puras tratadas a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. Figura inserida: espectro de excitação ($\lambda_{em.} = 426$ nm), realizado à temperatura ambiente.....124

FIGURA 4.2.15 - Coordenadas de índices de cromaticidade para SrWO₄:Eu³⁺ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....125

FIGURA 4.2.16 - Micrografias de FEG-SEM das amostras de SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h, sintetizadas pelo processo SGNH.....126

FIGURA 4.2.17 – Distribuição do tamanho médio das partículas de SrWO₄:Eu³⁺ processado através do SGNH tratados à 800 °C por (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h.....128

FIGURA 4.3.1 - DRX das amostras SrWO₄:Eu³⁺ onde [Eu³⁺] = (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10%, processadas pela rota SGNH e tratadas a 800 °C por 8 h. JCPDS (85-0587).....129

FIGURA 4.3.2 - Refinamento de Rietveld dos pós SrWO₄:Eu³⁺ tratados a 800°C por 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3 e (c) 5% de Eu³⁺.....130

FIGURA 4.3.3 - Espectros MR das amostras de SrWO₄:Eu³⁺ à temperatura ambiente, processada pelo SGNH, tratadas a 800 °C 8 h, nas concentrações de 2, 3, 5, 7 e 10% Eu³⁺.....134

FIGURA 4.3.4 - Espectros de IV das amostras SrWO₄:Eu³⁺ realizado nas freqüências de 2000 a 200 cm⁻¹, obtidas pelo processo SGNH nas concentrações (a) 2, (b) 3, (c) 5 (d) 7 e (e) 10% de Eu³⁺ e tratada a 800 °C por 8 h. Medidas realizadas a temperatura ambiente.....136

FIGURA 4.3.5 - Espectros de absorvância na região UV-Vis para as amostras de SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3, 5, 7 e 10% Eu ³⁺	137
FIGURA 4.3.6 - Espectros de XPS das amostras de SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de (a) 1, (b) 5 e (c) 10% de Eu ³⁺	139
FIGURA 4.3.7 - Espectros de XPS do (a) [W]4f, (b) [Sr]3d, (c) [Eu]3d e (d) [O]1s das amostras de SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, com 1% de Eu ³⁺	140
FIGURA 4.3.8 - Espectros de Xanes na borda-L ₃ do íon Eu ³⁺ para as amostras SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de (1, 5 e 10% de Eu ³⁺).....	143
FIGURA 4.3.9 - Espectros de excitação do íon Eu ³⁺ variando a concentração em (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10%, dopado na matriz SrWO ₄ tratado a 800 °C por 8 h, monitorando a emissão ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em 616 nm, realizados a temperatura ambiente.....	145
FIGURA 4.3.10 - Espectros de emissão do Eu ³⁺ (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% dopados na matriz SrWO ₄ tratados a 800 °C por 8 h com excitação em 393 nm (⁵ L ₆) à temperatura ambiente.....	146
FIGURA 4.3.11 - Espectros de emissão do Eu ³⁺ (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% dopados na matriz SrWO ₄ tratados a 800 °C por 8 h com excitação em 463 nm (⁵ D ₂) à temperatura ambiente.....	146
FIGURA 4.3.12 - Espectros de emissão dos pós SrWO ₄ :Eu ³⁺ (a) 2, (b) 3 e (c) 5%, tratados a 800 °C por 8 h, λ _{exc.} = 393 nm, T = 25 °C.....	148
FIGURA 4.3.13 - Espectros de emissão dos pós de SrWO ₄ :Eu ³⁺ em diferentes concentrações do íon Eu ³⁺ , tratados a 800 °C por 8 h, λ _{exc.} = 393 nm ((a), (c), (e) e 463 nm ((b), (d), (f)) a T = 25 °C.....	149

FIGURA 4.3.14 - Ilustração dos níveis de energia do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 . Absorção e transferência de energia, com os subseqüentes processos de decaimento radiativo e não-radiativo.....150

FIGURA 4.3.15 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em.}} = 613 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 393 \text{ nm}$) para as amostras de SrWO_4 tratadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% de Eu^{3+} 151

FIGURA 4.3.16 - Coordenadas de índices de cromaticidade para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.....154

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1: Ilustra as regras de seleção permitidas e proibidas para as transições de acordo com as regras de Laporte, número Quântico (J) e de spin (S).....	16
TABELA 1.2: Mostra as interações físicas das radiações eletromagnéticas com o material.....	20
TABELA 4.1.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 900 e 1000 °C por 2 h.....	56
TABELA 4.1.2 - Parâmetros de rede e volume celular das amostras SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas termicamente a 900 e 1000 °C por 2 h.....	56
TABELA 4.1.3 - Coordenadas atômicas usadas para modelar a célula unitária tetragonal SrWO ₄ :Eu ³⁺ , tratada a 900 e 1000 °C por 2 h.....	58
TABELA 4.1.4 - Valores dos comprimentos de ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo [WO ₄].....	58
TABELA 4.1.5 - Valores dos comprimentos de ligações e os ângulos formados entre o grupo [SrO ₈].....	59
TABELA 4.1.6 – Modos vibracionais e simetria, bem como número de ondas observados para o SrWO ₄	64
TABELA 4.1.7 - Apresentam os deslocamentos, larguras e intensidades dos picos Raman, para o grupo [WO ₄ ²⁻], para os modos vibracionais internos em diferentes temperaturas.....	66
TABELA 4.1.8 - Comparação entre os valores da energia E _{gap} para os pós SrWO ₄ e SrWO ₄ : Eu ³⁺ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes temperaturas.....	79
TABELA 4.1.9 - Número de bandas esperadas em cada transição originando da ⁵ D _{0,1} → ⁷ F _J (J = 0–4) para o sítio de simetria S ₄	91

TABELA 4.1.10 - Razão das áreas relativas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nas amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h.....	94
TABELA 4.1.11 - Eficiência quântica da emissão (η), tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{rad}), e não-radiativo (A_{nrad}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ à temperatura ambiente.	97
TABELA 4.2.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....	104
TABELA 4.2.2 - Parâmetros de rede e volume celular da amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....	104
TABELA 4.2.3 - Coordenadas atômicas da célula unitária tetragonal $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....	104
TABELA 4.2.4 - Valores dos comprimentos das ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo $[\text{WO}_4]$	106
TABELA 4.2.5 - Valores dos comprimentos das ligações e os ângulos formados entre o grupo $[\text{SrO}_8]$	106
TABELA 4.2.6 - Deslocamentos, larguras e intensidades dos picos Raman, para o grupo $[\text{WO}_4^{2-}]$, para os modos vibracionais internos em diferentes tempos de tratamento.....	109
TABELA 4.2.7 - Comparação entre os valores da energia E_{gap} para os pós SrWO_4 e $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes tempos de tratamento.....	114
TABELA 4.2.8 - Tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}), eficiência quântica da emissão (η), razão das áreas relativas (I_{02}/I_{01}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.....	123

TABELA 4.3.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu ³⁺	131
TABELA 4.3.2 - Parâmetros de rede e volume celular da amostra SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu ³⁺	131
TABELA 4.3.3 - Coordenadas atômicas da célula unitária tetragonal SrWO ₄ :Eu ³⁺ , tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu ³⁺	131
TABELA 4.3.4 - Valores dos comprimentos de ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo [WO ₄].....	133
TABELA 4.3.5 - Valores dos comprimentos de ligações e os ângulos formados entre o grupo [SrO ₈].....	134
TABELA 4.3.6 - Comparação entre os valores da energia (E_{gap}) para os pós SrWO ₄ :Eu ³⁺ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes concentrações de Eu ³⁺	137
TABELA 4.3.7 – Composição química da superfície de SrWO ₄ :Eu ³⁺ em diferentes concentrações do íon Eu ³⁺ e suas respectivas porcentagens.....	140
TABELA 4.3.8 - Tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}), eficiência quântica da emissão (η), razão das áreas relativas (I_{02}/I_{01}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras SrWO ₄ :Eu ³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h com 2, 3, 5, 7 e 10% de Eu ³⁺	152

LISTA DE ESQUEMAS

ESQUEMA 1 - Mecanismo de eliminação cíclica com liberação de alceno.....	33
ESQUEMA 2 - Mecanismo de coordenação do oxigênio ao átomo central.....	33
ESQUEMA 3. – Representação esquemática para a obtenção do óxido misto de tungstato de estrôncio (SWO).....	44

RESUMO

Estudo espectroscópico do íon Eu^{3+} dopado na matriz de tungstato de estrôncio obtido através do processo sol-gel não-hidrolítico: Neste projeto foram investigadas influências da temperatura, do tempo de tratamento térmico e da variação da concentração do íon Eu^{3+} na rede de SrWO_4 , em relação às propriedades estruturais, morfológicas e luminescentes. Assim, tungstato de estrôncio, SrWO_4 , têm atraído considerável atenção, particularmente no desenvolvimento de pesquisas para sua utilização em novos dispositivos eletro-ópticos, devido às suas propriedades fotoluminescentes. Os estudos das estruturas cristalográficas das scheelitas contribuem para o entendimento de suas propriedades fotoluminescentes. Os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram caracterizados utilizando-se as técnicas de análises térmicas (TG/DTA/DSC), difração de raios X (DRX), cálculos de refinamento de Rietveld, análise de Micro-Raman (MR), morfologia e mapeamento de elementos por EDSX, espectroscopia de absorção nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis), infravermelho (IV), fotoluminescência (FL) e tempo de vida do íon Eu^{3+} , espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e absorção de raios X (XANES). As análises de TG/DSC mostraram que os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram formados em aproximadamente 800 °C, sendo confirmado pelo DRX e atribuídos à fase scheelita do tipo tetragonal. Os espectros de MR e IV indicaram apenas um tipo de tetraedro $[\text{WO}_4]$, e ordenamento a curta distância. As análises de mapeamento por EDSX e XPS indicaram que os materiais $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são formados essencialmente pelos elementos Sr, W, O e Eu, com número de oxidação 2+, 6+, 2- e 3+, respectivamente. Também sendo confirmado através da análise XANES que comprovou que o número de oxidação do íon Eu é predominantemente igual a 3+. Os estudos das propriedades fotoluminescentes mostraram que a transição de dipolo elétrica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ foi dominante indicando que o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente sem centro de inversão. Os cálculos das relações das áreas relativas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, comprovaram que o íon Eu^{3+} está localizado em ambiente de baixa simetria. Os cálculos de eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) mostraram certa dependência do efeito da temperatura, do tempo de tratamento térmico e da variação da concentração do íon Eu^{3+} na rede do SrWO_4 , indicando que a temperatura de 800 °C e o tempo de 8 h de tratamento foram as condições ideais para a obtenção deste material. A amostra contendo 2% de Eu^{3+}

apresentou uma maior intensidade relativa, com valores de tempo de vida e eficiência quântica superiores em relação às demais amostras.

ABSTRACT

Study spectroscopy of the Eu^{3+} ion doped strontium tungstate in matrix obtained through the non-hydrolytic sol-gel process: In this work it was investigated the influence of the temperature, time of heat treatment, and the variation of the Eu^{3+} concentration into the SrWO_4 framework related to their structural, morphological and photoluminescent properties. Thus, strontium tungstates, SrWO_4 , have attracted considerable attention, mainly in the development of researches aiming their utilization as new electro-optic displays, due to their photoluminescent properties. The study of the crystalline scheelite structures promotes the comprehension of their photoluminescent properties. The $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders were characterized using the techniques of Thermal Analysis (TG/DTA/DSC), powder X-ray Diffraction (DRX), Rietveld Refinement, Micro-Raman analysis (MR), morphology and determination of the elements by EDSX, absorption in the ranges of ultraviolet-visible (UV-vis.) and infrared (IR), as well as photoluminescence (PL) and lifetime of the Eu^{3+} ion, X-Ray Photoelectrons Spectroscopy (XPS), and X-Ray absorption (XANES). The TG/DSC analysis showed that the $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ powders were obtained at about 800 °C, being confirmed by XRD, assigned as the scheelite phase of the tetragonal type. The MR and IR spectra indicated only one tetrahedron $[\text{WO}_4]$ type, and ordering at short distance. The EDSX and XPS analysis indicated the $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ materials are essentially formed by the Sr, W, O and Eu elements presenting, respectively, 2+, 6+, 2- e 3+ as oxidation number. These results were also confirmed by XANES, showing the Eu ion presents 3+ as main oxidation number. The study of the photoluminescent properties showed the electric-dipole ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ transition in the emission spectra is dominant, indicating the Eu^{3+} ion is positioned in a site without inversion center. The ratios of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ bands showed the Eu^{3+} ions are located in a low symmetry environment. The results of emission quantum efficiencies (η) and lifetime (τ) showed a kind of dependence of the temperature effect, time of heat treatment, and variation of the Eu^{3+} in the SrWO_4 framework, indicating the processing conditions at 800 °C and 8 hours are the ideal ones to the obtention of these materials. The sample presenting 2% of Eu^{3+} showed the higher relative intensity having as well as higher lifetime and emission quantum efficiencies related to the other samples.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE ESQUEMAS.....	xxv
RESUMO.....	xxvii
ABSTRACT.....	xxix
1. INTRODUÇÃO	1
1.1.1 Tungstato de Estrôncio (SrWO ₄).....	1
1.1.2. Tungstatos de terras-raras (SrWO ₄ : TR ³⁺).....	5
1.2. Ítrio e os Lantanídeos (Ln ³⁺).....	8
1.2.1. Regras de Seleção.....	15
1.2.2. Eficiência quântica, tempo de vida dos íons Ln ³⁺	16
1.2.3. Íon Lantanídeo (Eu ³⁺).....	17
1.3. Luminescência.....	19
1.3.1. Processo de Recombinação de Emissão (Modelo da Banda Larga).....	22
1.4. Processos químicos.....	24
1.4.1. Processo Sol-Gel Não-Hidrolítico (SGNH).....	25
1.4.2. Reações de hidroxilação NH.....	32
1.4.3. Reações de condensações apróticas.....	33
2. OBJETIVO	39
3. EXPERIMENTAL	41
3.1. Preparo das Soluções.....	41
3.1.1. Solução de TRCl ₃ 1x10 ⁻¹ mol/L (TR ³⁺ = Eu ³⁺).....	41
3.1.2. Preparação do óxido misto tungstênio-estrôncio (SWO).....	41
3.1.3. Estudo da influência da temperatura na obtenção do SrWO ₄ : Eu ³⁺	43
3.1.4. Estudo do efeito do tempo de tratamento térmico na obtenção do SrWO ₄ :Eu ³⁺	43
3.1.5. Variação da concentração do íon Eu ³⁺ na obtenção do SrWO ₄ : Eu ³⁺	43
3.2. Caracterizações.....	45
3.2.1. Análises Térmicas.....	45
3.2.2. Difração de Raios X (DRX).....	45
3.2.3. Refinamento pelo Método de Rietveld.....	45

3.2.4. Espectroscopia Micro-Raman (MR).....	46
3.2.5. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV).....	46
3.2.6. Microscopia Eletrônica (MEV-FEG).....	47
3.2.7. Espectroscopia óptica na região do Ultravioleta visível (UV-Vis).....	47
3.2.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	48
3.2.9. Análise de absorção de Raios-X (XANES).....	48
3.2.10. Espectroscopia fotoluminescência (FL).....	48
3.2.10.1. Medidas dos tempos de vida da emissão do Eu^{3+}	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1. Efeito da temperatura na obtenção da fase $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	51
4.1.1. Análise Térmica (TG/ DTA).....	51
4.1.2. Difração de Raios-X (DRX).....	53
4.1.3. Análises de Refinamento por Rietveld.....	55
4.1.4. Representação da Célula Unitária para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	58
4.1.5. Análises espectroscópicas de Micro-Raman (MR).....	59
4.1.6. EDXS.....	67
4.1.7 FEG-SEM: Morfologia e Mapeamento de elementos por EDSX.....	69
4.1.8. Análises espectroscópicas de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis).....	76
4.1.9. Fotoluminescência (FL).....	82
4.1.9.1. Tempo de vida (ms).....	96
4. 2. Influência do tempo de tratamento térmico na fase $\text{SrWO}_4: \text{Eu}^{3+}$	101
4.2.1. DRX.....	101
4.2.2. Análises de Refinamento por Rietveld.....	103
4.2.3. Análise de MR.....	107
4.2.4. Análise no Infravermelho (IV).....	111
4.2.5. Análises de UV-Vis.....	113
4.2.6. Fotoluminescência (FL).....	115
4.2.6.1. Tempo de vida (ms).....	122
4.2.6.2. Coordenada de índices de cromaticidade (CIE).....	125
4.2.7. FEG-SEM.....	126
4. 3. Efeito da variação da concentração do íon Eu^{3+} na fase SrWO_4	129

4.3.1. DRX.....	129
4.3.2. Análises de Refinamento por Rietveld.....	130
4.3.3. Análise de MR.....	134
4.3.4. Análise no Infravermelho (IV).....	136
4.3.5. Análises de UV-Vis.....	137
4.3.6. Análise espectroscópica de (XPS).....	139
4.3.7. Absorção de Raios X (XANES).....	143
4.3.8. Fotoluminescência (FL).....	145
4.3.8.1. Tempo de vida (ms).....	151
4.3.8.2. Coordenada de índices de cromaticidade (CIE).....	154
5. CONCLUSÃO.....	155
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	159
7. ANEXO.....	171
7.1 Atividades Desenvolvidas no período de 2008-2012.....	171
7.2 Artigos completos publicados em periódicos.....	172
7.3. Capítulos de livros publicados.....	174

1. INTRODUÇÃO

1.1. Tungstato de Estrôncio (SrWO_4)

Tungstato de estrôncio (SrWO_4) é um material cristalino sintético do grupo das scheelitas, utilizado em vários lasers no estado sólido [1], e numa variedade de aplicações a serem citadas posteriormente.

Scheelita é a denominação de muitos tipos de rochas, nomeado como *tung-sten* (“pedra pesada”, em sueco), creditado ao químico sueco Axel Fredrik Cronstedt no ano de 1758. Neste período, deram a essa pedra um apelido (wolfer ou wolfram, em alemão), devido a isso, o metal também é denominado como volfrâmio ou wolfrâmio e o símbolo é W. Em 1779 o químico e mineralogista irlandês Peter Woulfe conclui que um novo elemento existia no mineral descoberto, a volframita. Carl Wilhelm Scheele (químico sueco) verificou que um novo ácido poderia ser feito a partir do mineral atualmente chamado de scheelita. Com isso em 1783 os irmãos D’Elheryar (químicos espanhóis) obtiveram o ácido túngstico a partir da volframita, sendo idêntico ao obtido por Scheele. No mesmo ano os irmãos conseguiram obter pela primeira vez o tungstênio metálico a partir do mineral wolframita. Sendo creditada a eles a descoberta do elemento [2].

Estes minerais são normalmente encontrados em locais de origem magmática ou hidrotérmica. Sendo achadas em granitos do tipo pegmatitas, geralmente ocorrem com quartzo em rochas cristalinas associadas com cassiterita, topázio, fluorita, apatita, molibdenita, wolframita, e alguns outros compostos metálicos, algumas vezes sendo encontrados com ouro. A maioria do grupo scheelita pode ser encontrada numa variedade de cores, incluindo branco, amarelo, laranja, vermelho e marrom (Figura 1.1). Quase todos os minerais scheelitas fluorescem sob radiação ultra-violeta visível (UV-Vis), sendo facilmente encontradas [3]. Embora existam aproximadamente 15 diferentes tipos de minerais portadores de tungstênio, os de maior importância econômica se resumem a: scheelita (CaWO_4), wolframita ($(\text{FeMn})\text{WO}_4$), ferberita (FeWO_4), huebnerita (MnWO_4), powelita ($\text{Ca}(\text{MoW})\text{O}_4$) e stalzita (PbWO_4) [1].

As scheelitas são reconhecidas com base em suas composições químicas. Os mais comuns são: germanatos (ZrGeO_4 , HfGeO_4), vanadatos (YVO_4 , LaVO_4), fluoratos (LiYF_4 , LiLuF_4) [4-7], molibdatos e tungstatos ABO_4 (A = Ca, Sr, Ba, Pb, Cd; B = W, Mo) [4]. Estes compostos cristalizam-se em um grupo espacial $I4_1/a$

[8-10], numa simetria C_{4h}^6 [10] no. 88 [11, 12]. Os parâmetros da unidade celular são: $a = b = 5,4168$; $c = 11,951$ Å; $V = 350,66$ Å³; com quatro moléculas em cada célula cristalográfica ($Z = 4$) à temperatura ambiente.



FIGURA 1.1 - Mineral Scheelita (ABO_4 , onde $A = Ca^{2+}$; $B = W$) [3].

Em particular os tungstatos e molibdatos apresentam fórmula geral, ABO_4 , onde o sítio A^{2+} é usualmente ocupado por cátions divalentes (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), e o sítio B^{6+} pelos cátions hexavalentes (W, Mo) [1].

Neste tipo de estrutura, os íons B estão em volta de quatro sítios equivalentes de oxigênio formando uma estrutura tetragonal, e os íons A estão em volta por oito oxigênios ou por oito tetraedros de WO_4^{2-} adjacentes [8-11] em uma aproximação dodecaédrica numa simetria C_{4h}^6 [10] formando um sítio de simetria S_4 (ver Figura 1. 2). As Figuras 1. 2 (b) e (c) mostram o ambiente de coordenação dos íons A^{2+} . PORTO, et al. [13] relata em seu trabalho que a simetria T_d de um íon livre XO_4 tetraedral é reduzido para S_4 em uma rede cristalina. A presença de dois grupos XO_4 em cada célula primitiva altera a simetria para C_{4h}^6 .

Os tungstatos cristalizam em estrutura tipo scheelita ou tipo wolframita. O tipo de estrutura depende da densidade eletrônica dos cátions A^{2+} . Para cátions A^{2+} com caráter covalente (como Mg^{2+} e íons orbitais 3d) a estrutura wolframita é favorecida, mas no caso de cátions de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} a estrutura scheelita torna-se mais favorável. A transição da estrutura scheelita para wolframita pode ser estimulada por altas pressões: em torno de 1,2 Gpa para $CaWO_4$ e 5 Gpa para $BaWO_4$ [14].

A Figura 1. 2 (a) ilustra a representação da estrutura cristalina tipo scheelita ($I4_1/a$) em ambiente de coordenação. Os átomos de oxigênio estão em um arranjo cúbico simples distorcido e os cátions A^{2+} e B^{6+} estão coordenados por oito e quatro oxigênios, respectivamente, num arranjo estrutural do estrôncio em sitio dodecaedro e o sitio tetraédrico do WO_4^{2-} .

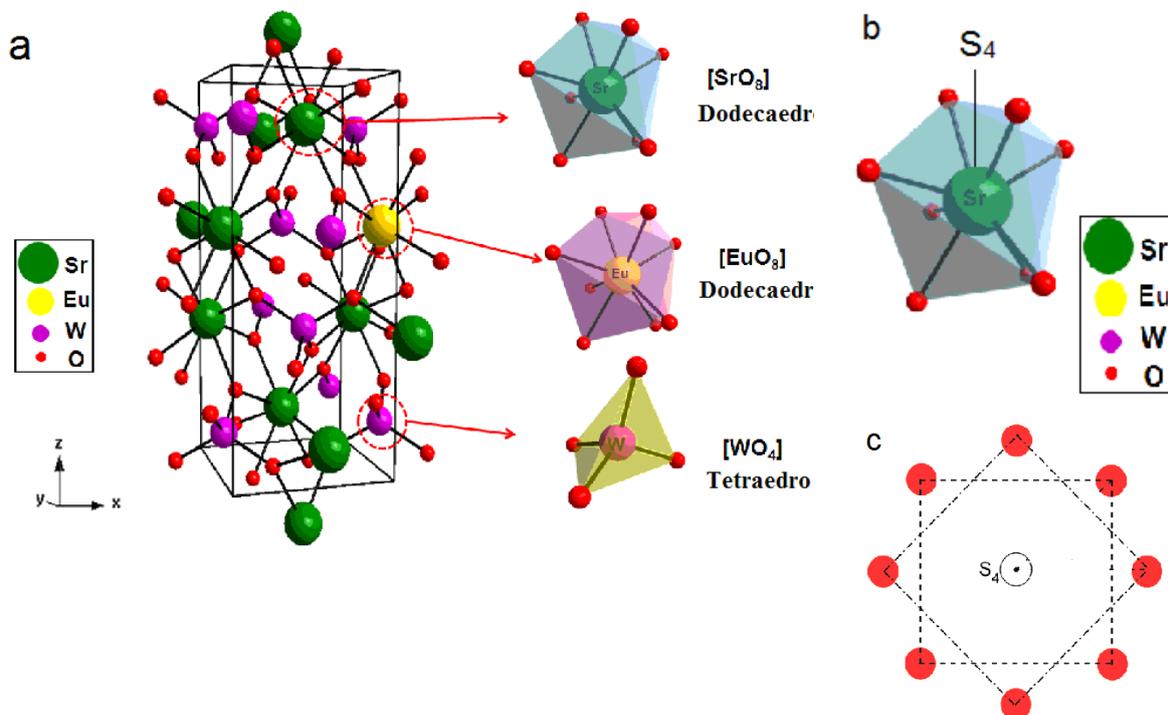


FIGURA 1.2 - (a) Representação esquemática da estrutura scheelita (AWO_4). (b) Ambiente de geometria de coordenação dos íons Sr^{2+} (o eixo S_4 é marcado, o efeito de uma rotação de 90° graus é evidente). (c) Vista de cima de (b) [1].

Especificamente, a interação entre os íons cálcio, estrôncio e bário e o centro emissor em diferentes sólidos podem contribuir de forma diferente em seus espectros observados [16].

Em particular, $SrWO_4$ tem atraído considerável atenção para o desenvolvimento de novos dispositivos eletro-óptico devido a emissão da luminescência na região azul e verde do espectro eletromagnético [8]. A estrutura cristalográfica da scheelita contribui para o entendimento de suas propriedades fotoluminescentes. Apresentando baixa densidade, reforçando a presença de defeitos na estrutura que influenciam profundamente as propriedades estáticas e dinâmicas desses materiais. Estudos têm sido realizados em relação às propriedades fotoluminescentes dos cristais de tungstato do tipo scheelita, mas

existem ainda questões em debate no que se refere à origem dos centros emissores, principalmente os centros de contribuição verde da banda. Os espectros fotoluminescentes de tungstatos são compostos pelas emissões azul, verde e vermelho [16-23]. Segundo os autores GROENINK e BLASSE [24], LECOQ, et al. [25], ANNENKOV, et al. [26] e KORZHIK, et al. [27], a emissão verde é originada de centros ($WO_3 + F$), onde F é um elétron ligado a uma vacância de íons negativos. SOKOLENKO, et al. [28] atribuiu a emissão verde-vermelha à deficiência de oxigênio $WO_3 \cdot V_O$, SINELNIKOV, et al. [29] sugeriu que o tetraedro distorcido WO_4 é responsável pela formação de vacâncias V_O de oxigênio e, conseqüentemente, responsável pela emissão verde [16-18]. Em outras palavras, vários autores têm atribuído à emissão verde como consequência dos defeitos dos centros luminescentes com oxigênio intersticial: SHI, et al., QI, et al., e CHEN, et al. [30-32] sugeriram o centro ($WO_4 + O_i$) (onde O_i é um oxigênio intersticial) como sendo o centro verde luminescente, enquanto HUANG, et al. [33] concluiu que o oxigênio intersticial, O_i , reforça a luminescência verde. LIMA, et al. [22] explicou que a desordem estrutural na rede é uma condição importante para obter uma intensa e ampla emissão da fotoluminescência.

Algumas hipóteses válidas são dadas para explicar o decaimento radiativo, por exemplo, LEONELLI, et al. [34] discutiram sobre os éxcitons presos, enquanto EGLITIS, et al. [35] e QIAN, et al. [36] tem demonstrado através de cálculos quânticos semi-empíricos, que a origem da formação de éxciton intrínseco da luminescência verde da perovskita ABO_3 a baixa temperatura está ligada à recombinação de elétrons e buraco, formando uma transferência de carga éxciton vibrônicas.

Esses compostos apresentam grande deslocamento de Stokes ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$). Na forma cristalina, possuem bandas largas de emissão e seu espectro de absorção mostra bandas intensas e largas no ultravioleta. O estado excitado é considerado um estado de transferência de carga, em que um elétron é excitado de um orbital não ligante do oxigênio para um orbital antiligante do íon metálico. A quantidade real de transferência de carga é usualmente pequena, mas uma reorganização ocorre. BARENDSWAARDS e VAN DER WAALS [37] mostraram que o estado excitado é fortemente distorcido devido ao efeito de Jahn Teller e o estado emissor, é um estado tripleto. Os espectros de emissão desses compostos

consistem de dois picos principais, o pico azul em torno de 420 nm e o pico verde entre 480 e 510 nm. A emissão azul foi identificada inicialmente no CaWO_4 e é atribuída a uma transição do tipo transferência de carga. Essa transição ocorre, via mecanismo excitônico, dentro do grupo tetraédrico e é considerada uma transição intrínseca [38]. Enquanto que, a emissão no verde foi atribuída ao centro defeituoso (WO_3) como consequência do mecanismo de recombinação elétron-buraco [25]. Dados de diferentes tungstatos e molibdatos mostraram um número de similaridades incluindo emissão da banda gaussiana com máximo de energia entre 13800 e 17300 cm^{-1} (~ 724 e 578 nm), para os molibdatos e 19000 e 22000 cm^{-1} (~ 520 e 450 nm) para os tungstatos.

Entretanto, não existe consenso na literatura sobre uma condição favorável que origine a ampla emissão fotoluminescente antes do processo de excitação [18].

Segundo CAVALCANTE, et al. [21] todas as hipóteses e teorias relatadas nas literaturas estão corretas. Entretanto, os diferentes métodos usados na preparação dos tungstatos devem ser considerados. Este fato é extremamente importante nas propriedades da fotoluminescência, que está associada com o nível de organização estrutural [19, 21] pela formação de diferentes morfologias e ou defeitos na superfície [39]. Os métodos de preparação e condições de tratamento térmico [19, 21] devem ser observados.

Além disso, cristais de SrWO_4 permitem a introdução de diferentes íons lantanídeos (Er^{3+} , Nd^{3+} , Yb^{3+} , Tm^{3+}), que podem ser usados como matrizes para elementos ativadores em lasers com auto conversão não-linear de radiação para uma nova gama espectral [8].

1.1.2. Tungstatos de terras-raras (SrWO_4 : TR^{3+})

Materiais luminescentes são conhecidos por exibirem uma ampla variedade de aplicações como: materiais no estado sólido, tubos de raios catódicos, luminóforos para televisores a cores, tubos fluorescentes e imagens médicas (Raios-X, tomografias) [40] e aplicações em dispositivos na produção de luz artificial [41].

Diodos emissores de luz branca (LEDs) surgem como fontes de iluminação no estado sólido, oferecendo vantagens em termos de confiabilidade e economia de energia, manutenção e efeitos positivos sobre o meio ambiente podendo substituir as fontes luminosas tradicionais como as lâmpadas incandescentes e lâmpadas fluorescentes. Assim, pesquisas têm sido realizadas em luminóforos conversores de luz branca (LEDs), consistindo de uma luz azul ou radiação próxima ao ultravioleta (UV). A eficácia da alta qualidade é o único requisito importante para melhor atuação destes LEDs brancos. Luminóforos convencionais são excitados em 254 nm, sendo a banda de emissão dominante das lâmpadas onde o mercúrio é utilizado para este propósito. Em luminóforos conversores de luz branca, o comprimento de onda de excitação é maior, por volta de 380–480 nm, onde as emissões dos LEDs ocorrem. Estão sendo desenvolvidos novos materiais de alta eficiência, que podem ser eficientemente excitados nestes comprimentos de onda [42].

A eficiência da luminescência dos luminóforos $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [43, 44], $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{3+}$ [45], $CaS:Eu^{3+}$, $SrY_2S_4:Eu^{3+}$ [46], usados em televisores a cores é muito baixa sob irradiação próximo ao UV [43, 44]. Estes luminóforos apresentam deficiência na emissão vermelha. Consequentemente tem crescido o interesse na descoberta ou desenvolvimento de novos materiais emissores de luz branca com grande absorção próxima ao UV para emitirem na região do vermelho [43-53].

Por esta razão, os compostos formados pela combinação dos ânions tetraédricos MoO_4 , WO_4 , PO_4 e VO_4 são excelentes matrizes hospedeiras para luminóforos, devido a sua excelente estabilidade química e térmica [42, 45, 53]. Sua estabilidade está de acordo com a sua geometria onde cada átomo metálico está coordenado por quatro íons O^{2-} , numa simetria tetraedral [49, 54].

Íons lantanídeos trivalentes (TR^{3+}) dopados em tungstatos são amplamente conhecidos como materiais funcionais tendo propriedades químicas e físicas únicas [57]. As propriedades físicas desses materiais são fortemente dependentes dos defeitos nos retículos formados pela adição de íons dopantes. A diferença dos raios iônicos entre os dopantes e os cátions hospedeiros, bem como a diferença na estrutura eletrônica, vem demonstrando ser o fator mais importante que conduz à formação de centros luminescentes. Por esta razão, o estudo da

incorporação de dopantes trivalentes dentro de diferentes estruturas do tipo scheelita tem sido objeto de estudo [56].

TR³⁺ proporciona uma favorável situação para a substituição dos sítios A²⁺ com uma adequada troca isoestrutural e o mesmo são verdadeiros para Na⁺ e Nb⁵⁺ nos sítios A²⁺ e B⁶⁺, respectivamente [1]. Devido à diferença dos estados de valências e da diferença do tamanho dos íons W⁶⁺ (0,042 nm) e Eu³⁺ (0,107 nm), o íon Eu³⁺ é esperado ocupar os sítios do Sr²⁺ (0,113 nm) [57]. Isto é possível devido às densidades eletrônicas e números de coordenações dos íons Eu³⁺ e Sr²⁺, serem análogos [42]. A Figura 1. 2 ilustra perfeitamente a substituição nos sítios do íon Sr²⁺ pelo íon Eu³⁺. Analisando os tamanhos dos íons lantanídeos em relação as suas densidades eletrônicas, podemos observar que a série que compreende do cério ao lutécio há possibilidade de incorporação destes íons na matriz hospedeira de estrutura scheelita, podendo substituir o íon Sr²⁺.

Recentemente, alguns molibdatos e tungstatos dopados com Eu³⁺ de estrutura scheelite tem sido desenvolvidos como luminóforos vermelhos [44, 52, 58] para LEDs brancos. Estes materiais apresentam uma intensa banda de transferência de carga (BTC) na região UV [43, 53, 58] e uma intensa excitação do íon Eu³⁺ por volta de 393 e 464 nm [58]. Seguindo a excitação na região UV, a energia é transferida para o íon ativador por mecanismos não radiativos [41, 49]. Essa intensidade do íon Eu³⁺ é obviamente reforçada nestas matrizes comparada com outras matrizes dopadas com este mesmo íon [44].

Quando os materiais inorgânicos são dopados com certa quantidade de Eu³⁺, estes podem ser utilizados como potencial luminóforo de luz branca pela combinação da luz azul-verde relacionada com a transferência de carga (BTC) do O→W dos tungstatos e a luz vermelha característica do íon Eu³⁺ [55].

Tungstatos e molibdatos puros e ou dopados com íons de TR³⁺ são materiais que têm atraído o interesse de muitos campos tecnológicos e áreas científicas, devido ao seu amplo potencial para aplicações industriais, incluindo fibras ópticas [8, 10, 18, 39], cintiladores, baterias [1], sensores de umidade, catalisadores, lasers no estado sólido, dispositivos fotoluminescentes [8, 10, 18, 59, 60], aplicações em microondas [8, 59] fotocatalise [8, 10], aplicações eletro-óptica [9], filtros birrefringentes, fotocondutividade, termoluminiscência [10], eletroluminescência [22], conversores Raman, amplificadores [16, 61],

semicondutores não cristalinos [19, 20, 23, 62], luminóforos, dispositivos eletrocrômicos, equipamentos de diagnósticos médicos [63-65], up-conversion [64, 66], materiais em lâmpadas fluorescentes [67], magnéticos, detecções biológicas e outros materiais funcionais [59]. TR^{3+} dopadas em matrizes inorgânicas representam uma família de materiais com significativa importância tecnológica, com base nas suas características eletrônicas, ópticas e químicas em virtude da proteção dos orbitais 4f. A maioria de suas propriedades depende do tamanho, forma, tipos de cristais e composições, que são dependentes dos processos de sínteses [59].

O uso dos íons lantanídeos com estequiometria definida pode ser empregado como fonte de excitação, mas estes apresentam um papel importante como dopantes em diferentes matrizes.

Em geral, compostos luminescentes no estado sólido consistem de uma matriz hospedeira e um ativador. A matriz hospedeira é geralmente opticamente inerte, um óxido cristalino e/ou um sal, como Y_2O_3 , $Ln_2(WO_4)_3$, $La(BO_3)_3$.

1.2. Ítrio e os Lantanídeos (Ln^{3+})

Os íons lantanídeos exibem algumas características em suas propriedades químicas que as diferenciam dos metais do bloco-*d*, como seguem abaixo:

- (i) Amplo número de coordenação (variando de 6 a 12);
- (ii) As geometrias de coordenações são determinadas pelos fatores estéricos dos ligantes ao invés dos efeitos do campo cristalino;
- (iii) Geralmente formam complexos “iônicos” instáveis, assim ficando sujeitos à fácil permuta de ligantes (contudo quando agentes complexantes multidentados como o ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA) são usados, alta constante de estabilidade é obtido);
- (iv) Os orbitais 4f dos íons Ln^{3+} não participam diretamente das ligações. Assim, suas propriedades espectroscópicas e magnéticas não são influenciadas pelos ligantes;

- (v) Apresentam pequenos efeitos do campo cristalino (“quebra” do campo cristalino) proporcionando espectros eletrônicos estreitos e bem definidos em comparação aos metais do bloco-*d*;
- (vi) Os íons Ln^{3+} preferem ligantes aniônicos com átomos doadores de elétrons de alto caráter eletronegativo (ex. O, F);
- (vii) Facilmente formam complexos hidratados (devido à alta energia de hidratação dos pequenos íons Ln^{3+}) e estes podem causar incertezas atribuídas aos números de coordenações;
- (viii) Precipitados insolúveis de hidróxidos em pH neutro são formados a menos que agentes complexantes estejam presentes;
- (ix) O estado de oxidação da maioria dos elementos é (3+);
- (x) Os lantanídeos não formam ligações $\text{Ln}=\text{O}$ ou $\text{Ln}\equiv\text{N}$ em relação aos metais de transição e certos actinídeos [68].

As Terras Raras (TR^{3+}) são constituídos por um grupo de 17 elementos que se enquadram no grupo 3 da Tabela Periódica [69] (ver Figura 1. 3; [70]) que possuem um comportamento químico análogo, embora suas propriedades físicas sejam diferentes [69]. TR^{3+} correspondem aos elementos químicos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu, $Z = 71$), entre os quais se incluem o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Mas, segundo recomendações da IUPAC, usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e Terras Raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y, [71] (ver Figura 1. 3).

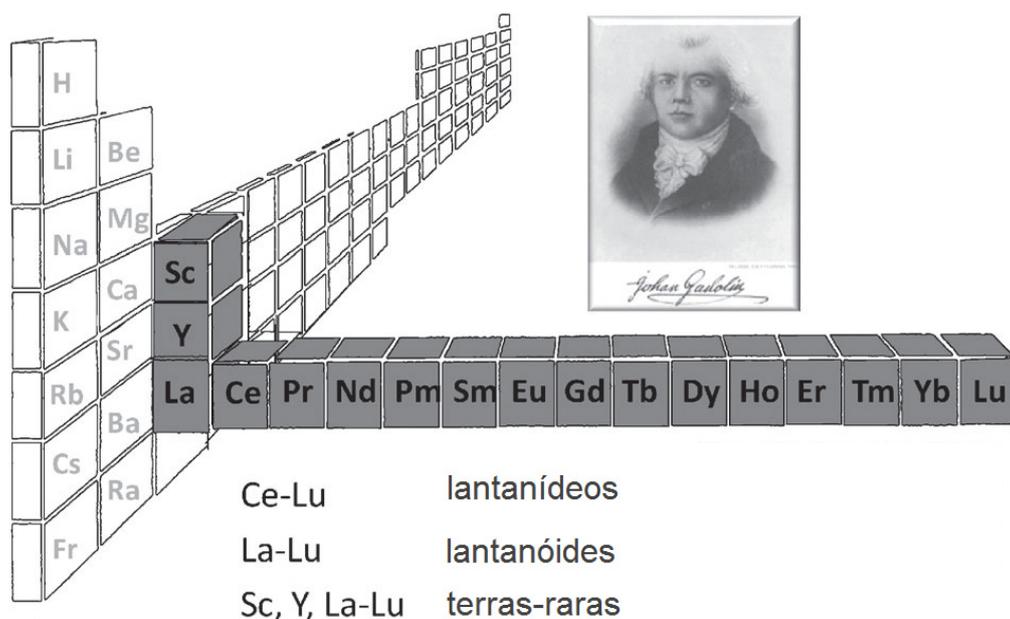


FIGURA 1.3 - Tabela periódica e as posições dos elementos de terras-raras, e suas nomenclaturas oficiais (IUPAC) e a imagem do descobridor Johan Gadolin [70].

A história da descoberta das TR^{3+} inicia-se por volta de 1787 quando Carl Axel Arrhenius do exército Real Sueco (geologista amador) descobriu uma curiosa pedra escura localizada nas vizinhanças de Ytterby, próximo a Estocolmo. Uma análise deste mineral foi realizada pelo mineralogista B. R. Geijer confirmando assim a descoberta de um novo mineral, nomeada como “iterbita” (conhecida como gadolinita). Em 1894 Johan Gadolin descobriu um novo elemento nesta pedra, o ítrio. Estes fatores iniciaram uma série de investigações pelo cientista que eventualmente levou a identificação dos outros 15 elementos de TR^{3+} entre 1803 (cério) e 1907 (lutécio) [70].

Durante mais de um século, os íons de TR^{3+} não apresentou aplicações práticas. Porém, houve uma mudança bastante dramática quando o empresário austríaco Carl Auer Von Welsbach depositou duas patentes quando da descoberta do praseodímio e o neodímio. O primeiro descoberto em 1901 descreveu um manto de gás incandescente composto de óxido de tório dopado com 1% de óxido de cério tetravalente. Já o neodímio descoberto em 1903 [70] foi utilizado em um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Com o passar do tempo, suas propriedades foram tornando-se mais conhecidas e seus compostos passaram a ser mais utilizados, tais como na produção de “*mischmetal*” (liga de 30% de ferro e 70% de La, Ce, Nd e Sm) para pedras de isqueiro, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas [70, 71].

Nas últimas décadas, as TR^{3+} tornaram-se vitais para materiais e tecnologias avançadas, incluindo os catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; ligas, ímãs, óptica, lasers, baterias recarregáveis de hidreto, eletrônicos, iluminação econômica, conversores de energias solares, bio-análises e imagens. Muitos objetos ao nosso redor contêm TR^{3+} como os carros, celulares, displays eletrônicos, lâmpadas fluorescentes, diodos emissores de luz (LEDs), fibras ópticas, micro-motores, scanners médicos, entre outros, bem como em aplicações militares como: sistemas de orientações e de visão noturna, (ex. os binóculos) [70].

Outra importante aplicação que vem despertando grande interesse é na investigação das propriedades e funções de sistemas bioquímicos e na determinação de substâncias biologicamente ativas. Elas são usadas principalmente como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, por exemplo, em traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido pelos medicamentos no homem e em animais. Como marcadores em imunologia (fluoroimunoensaios) e também é muito empregado, como agentes de contraste em diagnóstico não evasivo de patologias em tecidos por imagem de ressonância magnética nuclear [71].

Um aspecto particular e de grande interesse é que estes elementos não são necessários que sejam utilizados em grandes quantidades, devido as suas propriedades. Como exemplo é necessário apenas uma pequena quantidade de TR^{3+} , na faixa de 35 ppm de dopagem para a obtenção de Er_2O_3 dopado na sílica [70].

As propriedades das TR^{3+} estão intimamente relacionadas com suas configurações eletrônicas. O estado de oxidação mais estável dos íons é o trivalente e, portanto, possuem a configuração $[Xe]4f^n$, de modo que as propriedades apresentadas por estes elementos dependerão, em grande parte, das características da parte radial da função de onda dos orbitais $4f$, cuja representação é mostrada na Figura 1. 4. Nesta podemos observar que os orbitais f apresentam um grande grau de penetração e estes se encontram fortemente blindados pelos orbitais mais externos, $5s^2$ $6s^2$ e $5p^6$ $6p^6$ e, como consequência, o efeito do campo cristalino, resultante da interação com os íons vizinhos é moderadamente influenciado pelo ambiente externo. Isso justifica as características das propriedades magnéticas e

ópticas de todos os elementos e dos compostos que o fazem parte [69]. Outra propriedade, devido ao forte efeito da blindagem sofrida pelos elétrons externos, é que estes se comportam como um íon livre. Em consequência, apresenta espectros de absorção e emissão bastante discretos, estreitos e muito intensos. O campo cristalino é fracamente perturbado comparado com a repulsão eletrônica e acoplamento spin-órbita [70].

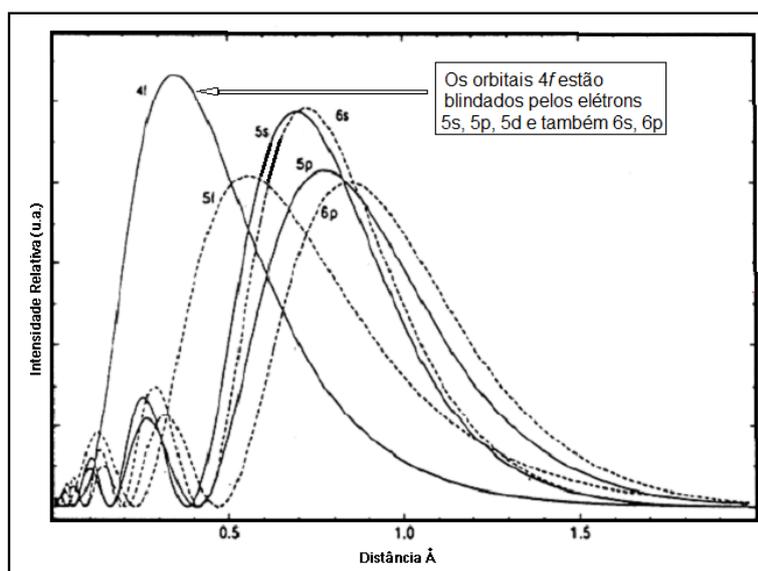


FIGURA 1.4 - Representação da distribuição radial dos orbitais atômicos em função da distância ao núcleo [69].

Outro importante aspecto derivado da configuração eletrônica é denominado de contração lantanídea, que é a diminuição progressiva e gradual do tamanho dos átomos ao aumentar o número atômico, que abrange do La (n° atômico 57) ao Lu (n° atômico 71). Como mencionado anteriormente o ítrio e o escândio, estão no mesmo grupo do sistema periódico e apresentam o estado de oxidação trivalente como sendo o mais estável. Apresentam uma densidade eletrônica semelhante à dos lantanídeos, o que lhes conferem propriedades químicas muito similares. Embora o estado de oxidação mais freqüente seja o trivalente, contudo, para alguns elementos é possível se estabilizarem em outros estados de oxidação, como exemplo, os elementos Ce, Pr e Tb, que podem se estabilizar com estado de oxidação igual a (4+) e até mesmo (2+) no caso dos íons Eu, Yb e Sm [69].

As configurações eletrônicas $[\text{Xe}]4f^n$ dos íons Ln^{3+} geram níveis eletrônicos bem definidos. A natureza das transições proibidas intra-configuracionais

resultam em uma fraca transição de dipolo elétrico $f-f$ de modo que a população dos estados excitados dos íons Ln^{3+} depende eficazmente das fontes de excitação como lasers ou um mecanismo “sensibilizador”, chamado de “efeito antena” nos quais os ambientes em volta dos íons metálicos absorvem luz e subsequentemente transferem energia para os íons Ln^{3+} envolvendo vários estados eletrônicos [72]. As transições $f-f$ proibidas por Laporte apresentam fraca oscilação e os estados excitados podem ser facilmente “suprimidos” pelas altas energias vibracionais, como osciladores O-H, N-H ou C-H localizados no interior e exterior da esfera de coordenação. Para melhorar a emissão de luz dos Ln^{3+} é necessário usar ligantes orgânicos com grupos “cromóforos” adequados para assim povoar o estado excitado do íon metálico através de transferências de energias (ver Figura 1. 5), os quais simultaneamente fornecem uma rígida camada de proteção para minimizar a desativação por decaimentos não-radiativos [73].

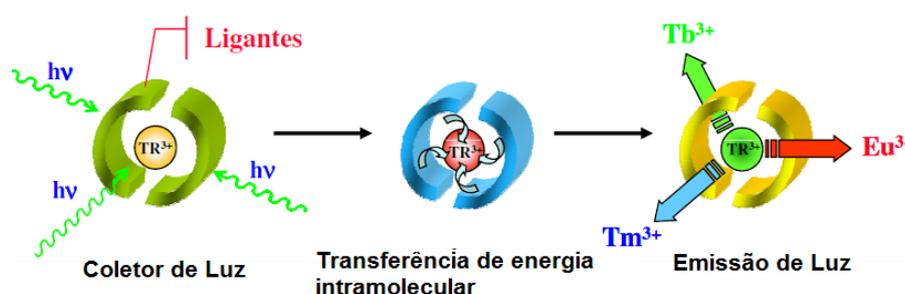


FIGURA 1.5 - Ilustra a emissão de luz dos íons Ln^{3+} mediante transferência de energia do ligante-metal.

As linhas de emissão do metal central são geradas depois de uma rápida conversão interna para o estado emissor. No caso de quelantes com ligantes orgânicos, os estados tripletes apresentam uma importante função na transferência de carga intra-ligantes ou transferência de metal-ligante [72, 73].

O alto rendimento de transferência de energia do sensibilizador para o íon metálico ocorrerá somente se algumas condições forem consideradas, que dependem da natureza dos íons, da estrutura eletrônica do doador, bem como da sua posição no espaço e da natureza da interação entre eles. Vários níveis de ambos os ligantes e/ou íons metálicos são implícitos, bem como vários mecanismos. Ocasionalmente, a combinação de vários estados provoca a formação de uma cascata de terminações de transferências do estado excitado do íon emissor. A

energia é geralmente transferida para os níveis Ln^{3+} do nível maior ao nível luminescente. Os estados inicialmente povoados decaem rapidamente por conversões internas para o nível emissivo, este fenômeno é ilustrado na Figura 1. 6.

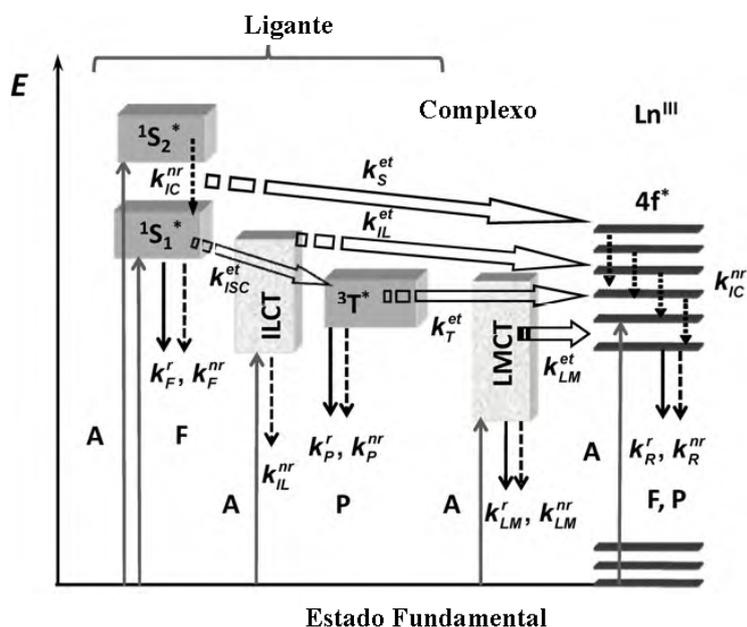


FIGURA 1.6 - Representação esquemática de absorção, migração e emissão de energia (setas simples) e processo de dissipação (setas pontilhadas). $1S^*$ ou S = estado singlete, $3T^*$ ou T = estado triplete, A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, k = taxas de decaimentos radiativos (r) e não-radiativos (nr), IC = conversão interna, ISC = conversão inter-sistema, ILCT = transferência de carga intra-ligante, LMCT = transferência de carga ligante-metal [73].

Dada a natureza rígida dos íons Ln^{3+} a sua preferência é se coordenar a elementos iônicos ou íon-dipolo com pequeno caráter covalente, como agentes quelantes contendo unidades aniônicas, como exemplo carboxilatos e/ou átomos doadores, como: O e N, exemplo grupo amida e iminas. Além disso, uma pesquisa feita sobre a coordenação química dos Ln^{3+} revelam que estes íons podem adotar um grande número de coordenação (CN), geralmente entre 8 e 12 em solução e entre 6 e 12 no estado sólido, geralmente um dos mais encontrados é CN igual a 9 (ver Figura 1. 7.) [72, 73]. Assim sendo possível a síntese de complexos com (CN) elevado para produzir uma ampla variedade de agentes quelantes para aumentar a eficiência da luminescência através de processos de transferências de cargas.

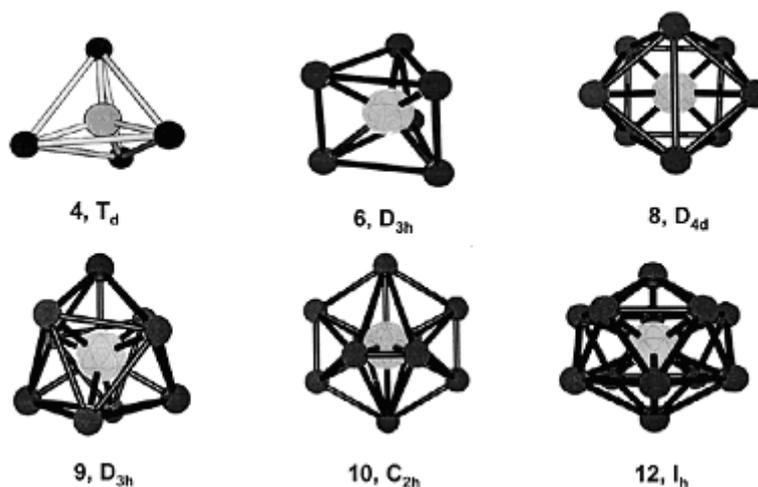


FIGURA 1.7 - Apresenta o número de coordenação (CN) no estado sólido com suas simetrias: CN = 4, $[\text{Lu}(\text{t-but})_4]$; CN = 6, $[\text{Er}(\text{dpm})_3]^{3+}$; CN = 8, $[\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8]^{3+}$; CN = 9, $[\text{Eu}(\text{dipic})_3]^{3+}$; CN = 10, $[\text{Nd}(\text{NO}_3)_2(18\text{-crown-6})]^+$; CN = 12, $[\text{Sm}(\text{tppb})_2]^+$ [74].

1.2.1. Regras de Seleção

As transições eletrônicas $f-f$ de dipolo elétrico (DE) são proibidas pela regra de Laporte, enquanto as transições de dipolo magnéticas (DM) são permitidas. O relaxamento destas proibições ocorre devido ao resultado da mistura do número quântico (J), e a mistura dos estados vibracionais e/ou a mistura dos estados dos ligantes ao redor do íon metal dentro dos orbitais $4f$, ou seja, devido ao acoplamento spin-orbita. As transições de DE são detectadas com intensidade da mesma ordem de magnitude quanto às transições de DM, com exceção de algumas então chamadas de transições “hipersensíveis” ou “dipolo elétrico induzido” as quais podem ser de ordem de magnitude mais intensa [75].

Todos os íons trivalentes de TR^{3+} no seu estado fundamental apresentam a configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^n$. As configurações eletrônicas dos Ln^{3+} são representadas pelo número quântico de momento angular L (0, 1, 2, 3,...), correspondendo às letras (S, P, D, F,...), respectivamente. O número quântico do momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total J , resultam nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-orbita e do ambiente de coordenação do campo ligante. Cada nível J tem uma degenerescência de $2J+1$ subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor [76].

As regras de seleção governam estas transições para cada número quântico (S, L, J) bem como para a simetria de grupo pontual dos metais [75]. No entanto, JUDD e OFELT [77, 78] desenvolveram uma teoria onde esta regra pode ser relaxada e transições entre estados de mesma paridade passam a ser permitidas, chamadas de transições por DE forçadas [79].

As regras de seleção para as transições de acordo com as regras de Laporte, número quântico (J) e de spin, seguem na Tabela 1.1.

TABELA 1.1: Ilustra as regras de seleção permitidas e proibidas para as transições de acordo com as regras de Laporte, número Quântico (J) e de spin (S).

	Regras de Laporte (d-d) e (f-f)	Número Quântico (J)	Spin
Permitidas	Ambiente sem centro de simetria (L deve variar de 1 unidade). Ex: Tetraédrico (S→P) e (P→D).	$\Delta J = 0$ ou ± 1 (menos $0 \rightarrow 0$), ${}^3P_1 \rightarrow {}^1S_0$ (253.7 nm) proibida por spin e permitida por J	Mesma multiplicidade (${}^1P_1 \rightarrow {}^1S_0$ 184,9 nm)
Proibidas	Ambientes centrossimétrico. Ex: Octaédrico (S→P) e (P→D).	$0 \rightarrow 0$ (${}^3P_0 \rightarrow {}^1S_0$) proibida por spin e por J	Diferente multiplicidade (${}^3P_2 \rightarrow {}^1S_0$)

1.2.2. Eficiência quântica, tempo de vida dos íons Ln^{3+}

Um importante parâmetro que caracteriza a emissão de luz de um estado excitado é a eficiência quântica (η) que é igual à razão entre o número dos fótons radiativos dividido pela somatória das taxas de desativação ($A_{rad} + A_{nrad}$). Com base nas linhas emissoras de luz e do tempo de vida do nível emissor, a eficiência quântica pode ser determinada, conforme equação abaixo:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (1.1)$$

O tempo de vida (τ), a taxa de decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}) são relacionados através da equação:

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{RAD} + A_{NRAD} \quad (1.2)$$

onde a taxa de decaimento radiativo A_{RAD} é determinado pela somatória das taxas de desativação $A_{tot} = \sum A_{0j}$ [79].

1.2.3. Íon Lantanídeo (Eu^{3+})

Com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} todos os íons trivalentes são luminescentes; Gd^{3+} emite no UV (312–315 nm); tipicamente os íons Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} e Tm^{3+} exibem luminescência no visível, enquanto os íons como Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} ou Yb^{3+} apresentam luminescência no infra-vermelho próximo [73].

Os íons lantanídeos trivalentes são de grande interesse, desde que estes apresentem elétrons f desemparelhados e podem interagir com radiação ultravioleta, visível ou infra-vermelho próximo. Os íons La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$) não são espectroscopicamente ativos, devido suas camadas serem vazias ou totalmente preenchidas, respectivamente. O mesmo se faz verdadeiro para os íons Y^{3+} e Sc^{3+} . Os compostos formado pelos íons ítrio, lantânio e lutécio, sendo estendido menos para este último, são usados como matrizes hospedeiras cristalinas nos quais os íons Ln^{3+} podem ser dopados. Os íons Ln^{3+} podem facilmente substituir os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} [75].

Dentre os íons lantanídeos o mais estudado é o Eu^{3+} . Os íons de Eu^{3+} apresentam configuração eletrônica $4f^6$. Os elétrons nos orbitais f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais mais externos, resultando numa fraca sensibilidade quanto aos efeitos do campo cristalino. Isto geralmente se manifesta em termos de transições discretas entre os níveis $4f$, dando origem à emissão ou absorção de luz fortemente monocromática. Esses elétrons sofrem pouca influência dos ligantes. O campo cristalino pode então ser tratado como uma perturbação nos níveis eletrônicos do íon Eu^{3+} . Por isso os níveis de energia do íon coordenado se assemelha muito aos níveis de energia do íon livre (Figura 1. 8) [71].

A luminescência vermelha do íon Eu^{3+} tem sido extensivamente usada em iluminações e dispositivos por sua distinta transição $4f-4f$. Os elétrons f dos íons Eu^{3+} são protegidos do ambiente químico e assim mantém seu caráter atômico. Em consequência, os espectros de emissão $f-f$ do íon Eu^{3+} consistem de linhas finas e estreitas [52]. Com isso, o íon európio proporciona maior facilidade na interpretação dos espectros comparados com outros íons lantanídeos [80]. O íon Eu^{3+} apresenta uma grande vantagem, pelo fato de apresentar estado não-degenerado e estados emissores. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ é uma transição hipersensível, podendo fornecer informações sobre as impurezas ou se este íon ocupa mais de um sítio de simetria [40, 80], particularmente do tipo C_{nv} , C_n , ou C_s . O menor nível de emissão ${}^5\text{D}_0$ é um singleto, e as bandas de emissão observadas para este nível corresponde à transição $2J + 1$ de cada multipletto ${}^7\text{F}_J$. O número de níveis observados no multipletto ${}^7\text{F}_J$ nos fornece informações do ponto de simetria dos sítios de terras raras na matriz [81]. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (permitido por dipolo magnético) é formalmente insensível ao ambiente do campo e, conseqüentemente, pode ser usada como uma transição de referência. Materiais inorgânicos luminescentes contendo íons de terras raras usualmente apresentam uma intensa banda de absorção na região do ultravioleta coerente com a transição intra-configuracional permitida $4f^N \rightarrow 4f^{N-1}5d$, e com a banda de transferência de carga do ligante-metal (BTC), que pode mascarar a transição intra-configuracional proibida $4f^N \rightarrow 4f^N$. A BTC depende: a) da distância entre o íon metal-ligante onde esta transição muda na direção de baixa energia quando o comprimento da ligação aumenta, b) a eletronegatividade óptica (κ_{opt}) de um ligante pode alterar a posição do estado BTC, tornando-se útil para prever a energia desta transição em diferentes ambientes químicos e c) a eletroafinidade do íon de terra rara, onde a BTC corresponde a uma tendência de redução $4f^n \rightarrow 4f^{n+1} L^{-1}$, os íons TR^{3+} ganham um elétron, exemplo: os íons Eu^{3+} ($4f^6$) tendem a se reduzirem para obterem uma configuração estável com orbital semi-preenchido [80]. A emissão do íon Eu^{3+} é bastante conhecida, sendo na região vermelha do espectro, atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Este íon pode ser aplicado como sonda espectroscópica em sistemas cristalinos e em cerâmicas devido à sua grande sensibilidade em volta do seu ambiente químico [40], podendo ser utilizado para investigar a estrutura local em volta dos íons ativadores em materiais. Isto é devido ao simples nível de diagrama de energia e à sensibilidade

das posições das energias e à intensidade das transições eletrônicas com o sítio de simetria dos lantanídeos.

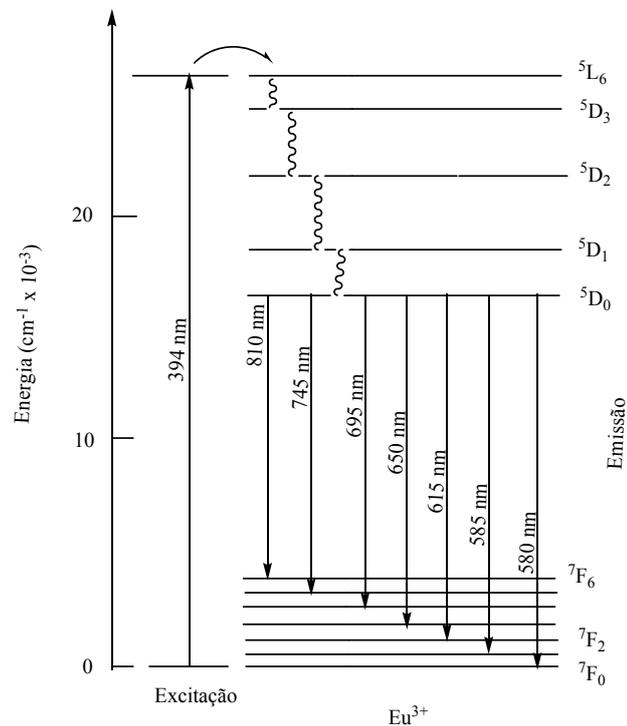


FIGURA 1.8 - Representação esquemática dos níveis de energia do íon Eu^{3+} .

Os compostos de TRs são utilizados em sofisticadas tecnologias onde são exploradas principalmente as suas propriedades magnéticas e ópticas como marcadores luminescentes em imunologia (fluoroimunoensaios), em ressonância magnética nuclear (agentes de contraste), em lâmpadas fluorescentes tricromáticas, em tonalizadores infravermelhos e como anti-oxidante [71].

1.3. Luminescência

Entende-se por luminescência o processo pelo qual um material gera radiação não térmica (depende das características do tipo do material) [82].

De modo geral a luminescência é conhecida pelo fenômeno físico que consiste na absorção de energia por alguns átomos, no qual seus elétrons são induzidos a um estado de energia mais alto (estado excitado) e ao retornarem ao seu estado de menor energia (estado fundamental), emite radiação eletromagnética (luminosa) ver Figura 1. 9 a temperaturas relativamente baixas [71].

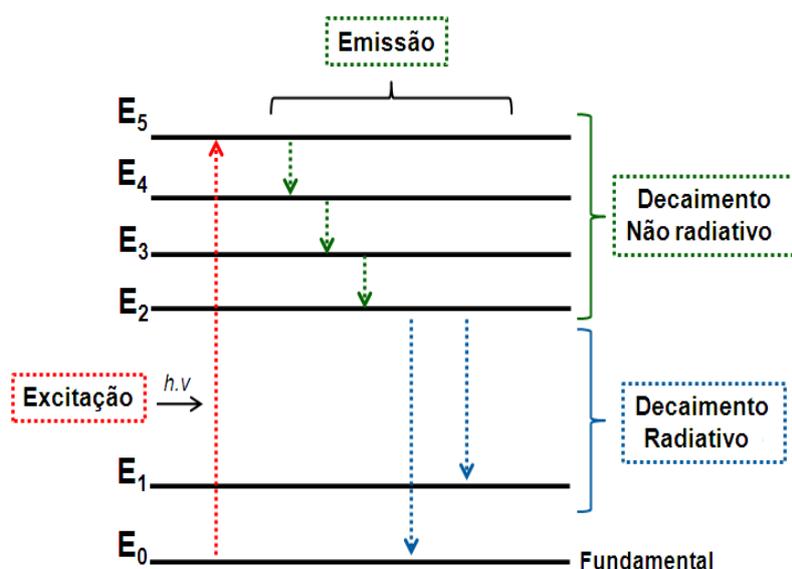


FIGURA 1.9 - Mecanismo de emissão e excitação de um material hipotético com distintos níveis de energia.

Esta radiação é emitida principalmente na região visível do espectro eletromagnético (ver Figura 1. 10), correspondendo a uma pequena faixa, abrangendo de 400 a 750 nm. Mas também podem ser observadas em outras regiões espectrais como no ultravioleta e do infravermelho [76, 83, 84].

TABELA 1.2: Mostra as interações físicas das radiações eletromagnéticas com o material.

Raios – X	Elétrons das camadas K e L
Ultravioleta afastado	Elétrons de camadas intermediárias
Ultravioleta próximo e visível	Elétrons de valência
Infravermelho próximo e médio	Vibrações moleculares
Infravermelho afastado	Rotações moleculares e vibrações fracas
Microondas	Rotações moleculares

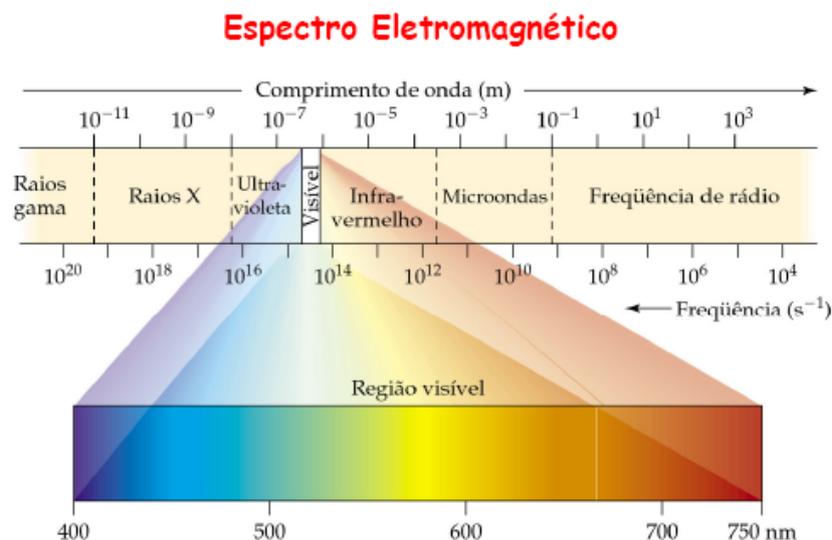


FIGURA 1.10 - Representação do espectro eletromagnético [85].

A redução na intensidade da luminescência devido aos efeitos específicos dos constituintes do próprio sistema é chamada de supressão de luminescência (*quenching*). A supressão também pode ocorrer devido à possibilidade de transferência da energia por colisão de moléculas excitadas da substância com moléculas do solvente ou de outros solutos, resultando em um mecanismo paralelo, mas não-radiante para voltar ao estado fundamental [71].

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Dependendo do tipo de energia utilizada para a excitação do material são obtidas diferentes denominações da luminescência [76, 84].

- i) Eletroluminescência: o processo de excitação ocorre através da energia de tensões elétricas;
- ii) Quimiluminescência: a excitação de elétrons acontece através da energia das reações químicas;
- iii) Triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido à influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;
- iv) Catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia;
- v) Termoluminescência: a excitação é estimulada por aquecimento;

vi) Fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons.

Como já mencionado a luminescência é caracterizada pela fonte de energia em que se obtém o estado excitado. Se fótons da luz visível ou ultravioleta forem usados para excitação, a emissão da luz será chamada fotoluminescência [86]. A fotoluminescência é dividida em dois fenômenos com relação à natureza do estado fundamental e excitado, que podem ser distinguidos pelo tempo decorrido entre excitação e emissão.

- Na fluorescência, os elétrons excitados retornam instantaneamente ao estado fundamental emitindo luz. Neste caso tanto o estado excitado quanto o fundamental possuem a mesma multiplicidade de *spin*. A emissão se dá em um tempo muito curto após a excitação (10^{-8} s ou 10^{-9} s).
- Na fosforescência, a multiplicidade de *spin* do estado excitado é diferente da do estado fundamental. Para retornar ao estado fundamental deve ocorrer um processo de inversão de *spin*; por isso o processo de fosforescência ocorre em intervalos de tempo maiores [87]. Neste caso o material permanece luminescendo por um tempo apreciável ($> 10^{-6}$ s) após ter cessado o estímulo externo [71].

Nos sólidos semicondutores, a luminescência está ligada às impurezas e aos defeitos estruturais. Quando um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução, deixa naquela uma lacuna (buraco), ou seja, um nível incompleto (Figura 1. 11). Se a rede contiver defeitos que originem níveis de energia entre as bandas (“gap”), um elétron da banda de condução ou de um nível de energia inferior a esta pode preencher o buraco na banda de valência ou em níveis acima desta [82, 86].

1.3.1. Processo de Recombinação de Emissão (Modelo da Banda Larga)

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

intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas. Diversos modelos são utilizados para explicar a fotoluminescência em semicondutores como, por exemplo, o modelo da banda larga. No modelo de banda larga (Figura 1. 11), há estados localizados energeticamente distribuídos, unidos a defeitos pontuais, capazes de excitar os elétrons capturados. De acordo com esse modelo há estados vazios localizados ligados a defeitos pontuais tais como vacâncias de oxigênio no “gap”. Os estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução promovem os elétrons para banda de condução, por absorção de fótons, criando pequenos polarons. Os polarons interagem com buracos aprisionados no cristal (defeitos ou impurezas) e formam éxcitons auto aprisionados (STE) que contribuem para a emissão da fotoluminescência, ver Figura 1. 11 [86].

A luminescência resultante da anulação dos vários pares elétrons-buraco nos sólidos cristalinos é chamada de radiação de recombinação. Este é um termo geral que se refere tanto à luminescência de curto comprimento de onda quanto de longo [88].

Os defeitos de ordem-desordem estruturais geram estados localizados na banda de “gap” e distribuição de cargas não homogênea na célula, permitindo o aprisionamento de elétrons e buracos. Estes níveis localizados são energeticamente distribuídos de modo que várias energias são capazes de excitar os elétrons aprisionados. O decaimento radiativo deve ocorrer pelo mesmo caminho, conduzindo para uma ampla banda de emissão [19].

Além disso, este deixará um buraco de elétrons podendo fluir como corrente exatamente como uma partícula fisicamente carregada. Figura 1. 11 (c) descreve o processo de recombinação no qual um elétron da banda de condução perde esta energia e reocupa o nível de energia de um buraco (h^0) na banda de valência [86].

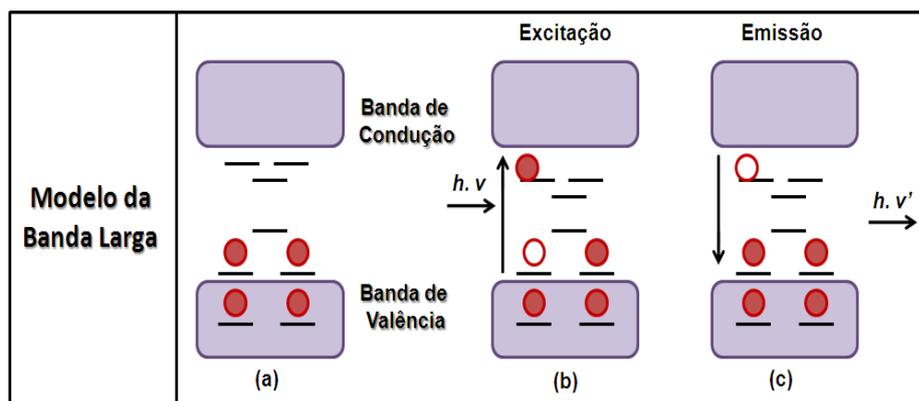


FIGURA 1.11 - Modelo da banda larga: (a) antes da excitação, (b) Excitação/ Formação do STE, (c) Após a excitação/ recombinação do e e h [86].

A luminescência na maioria dos sólidos cristalinos inorgânicos envolve impurezas ou defeitos estruturais, que são denominados centros ativadores. Estas imperfeições são de diversos tipos, atômicas e moleculares, cujas características dependem da natureza da imperfeição e dos estados eletrônicos do sólido [88]. As impurezas que ocasionam defeitos na estrutura cristalina podem ser classificadas de muitas maneiras: se elas são defeitos físicos ou químicos, se atuam como doadores ou receptores, se são impurezas neutras ou carregadas, ou ainda se produzem níveis mais baixos de energia ou níveis superficiais. Defeitos químicos são aqueles causados por elementos atômicos distintos daqueles que formam a rede cristalina pura, que são incorporados substitucionalmente ou intersticialmente, ou ainda das duas formas. Defeitos físicos incluem vacâncias, interstícios. Doadores são elementos que contribuem com um elétron extra na banda de condução. A energia necessária para esta transição eletrônica é denominada E_D . Receptores são elementos que colaboram com um buraco extra na banda de valência e a energia necessária para a remoção deste elétron é denominada E_A [88].

1.4. Processos químicos

Alguns métodos têm sido empregados na síntese de materiais inorgânicos, como sais fundidos, microondas [39, 55], método Czochralski [12, 39, 64, 65], método Pechini [67], co-precipitação [12, 39, 65, 80], células galvânicas, células eletroquímicas, métodos do precursor poliméricos [39] e reação no estado sólido [12, 39, 65, 67].

A reação no estado sólido geralmente requer alta temperatura, longo processo de aquecimento e subsequente maceração. O processo de maceração danifica a superfície dos luminóforos, resultando na perda da intensidade da emissão. A agregação e a não-homogeneidade são também inevitáveis, podendo inibir a absorção da energia de excitação e reduzir conseqüentemente, a intensidade da emissão [44]. Contudo, os pós de SrWO_4 obtidos por estes processos mencionados acima apresentam vários problemas, como: não-homogeneidade, contaminação, pós com diferentes formas e distribuição não uniforme. Além disso, estes métodos são caros e necessitam de equipamentos sofisticados e muitas vezes de altas temperaturas de síntese [89], precursores caros e alto consumo de energia [8, 39, 59].

Novos processos químicos têm sido desenvolvidos para aumentar a qualidade desses materiais [90], entre eles a microemulsão, processo hidrotermal [55, 62, 80] e a metodologia sol-gel [40, 44, 55, 80, 91].

A química do processo sol-gel já é conhecida há bastante tempo, porém, só nas últimas décadas tem sido explorada, principalmente pelo uso dos precursores alcóxidos, que envolve a produção de uma suspensão coloidal com subsequente transformação em um gel viscoso e, posteriormente, em um sólido. Existe uma série de vantagens para o uso do processo sol-gel tradicional, tais como incorporação de moléculas orgânicas, homogeneidade, alta reatividade dos materiais de partida, baixa temperatura de síntese [91-94], controle na estequiometria [44], pureza [40].

1.4.1. Processo Sol-Gel Não-Hidrolítico (SGNH)

Pesquisas têm sido realizadas no desenvolvimento de novos materiais óxidos para uso em eletrônicos, ópticos ou catálises. Assim, rotas químicas a baixa temperatura, como termólise de alcóxidos metálicos ou processo sol-gel oferecem oportunidades de gerar estruturas metaestáveis com propriedades incomuns, como exemplo alta área superficial. Muitas aplicações do processo sol-gel deriva de propriedades dos estados sol e gel os quais permitem determinar uma grande variedade de formas (monolitos, filmes, fibras, pós monodispersos) [95], ver Figura 1. 12. A versatilidade na formação oferecido pelo processo sol-gel torna este método

particularmente adaptado para o processamento de materiais avançados, tais como: filmes finos, membranas permanentes, nanopartículas com tamanhos controlados e preparação de óxidos [96] (ver Figura 1. 12).

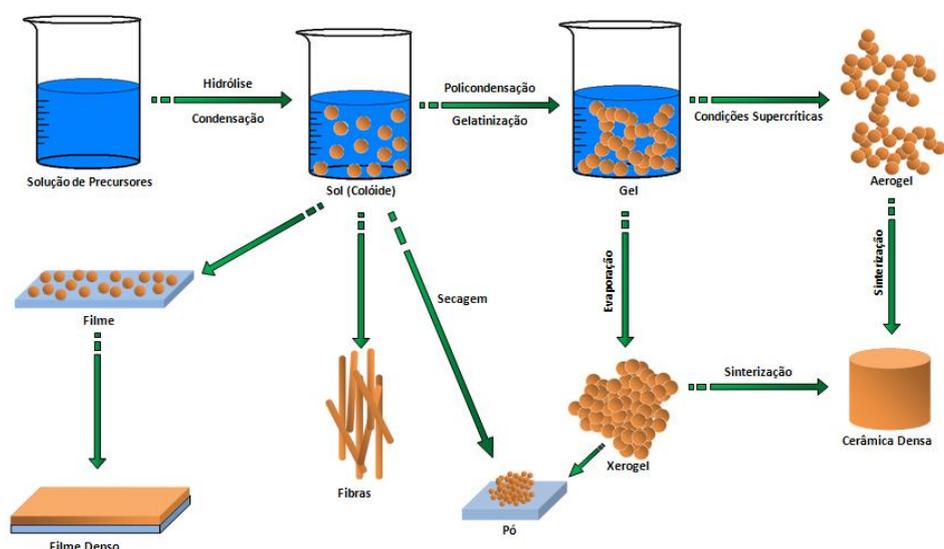
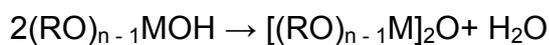


FIGURA 1.12 - Ilustra o processo sol-gel e suas aplicações conforme o processo de secagem [97].

Este processo basea-se na hidrólise e condensação de precursores inorgânicos ou organometálicos, variando o pH nos sistemas aquosos para os sais (nitratos, cloretos) ou em misturas de sistemas aquosos orgânicos para alcóxidos metálicos, obtemos as seguintes reações:



As Figuras abaixo apresentam as reações de hidrólise e condensação dos precursores:

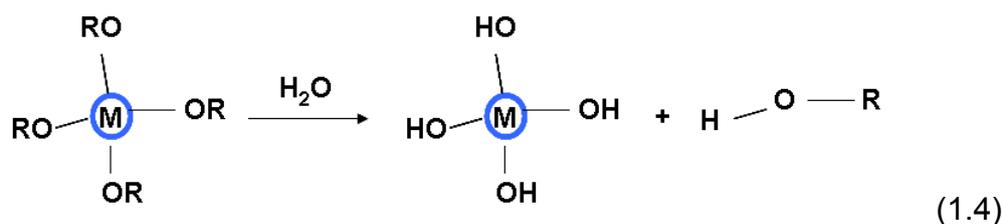


FIGURA 1.13 - Reação de hidrólise dos precursores alcóxidos em meio aquoso.

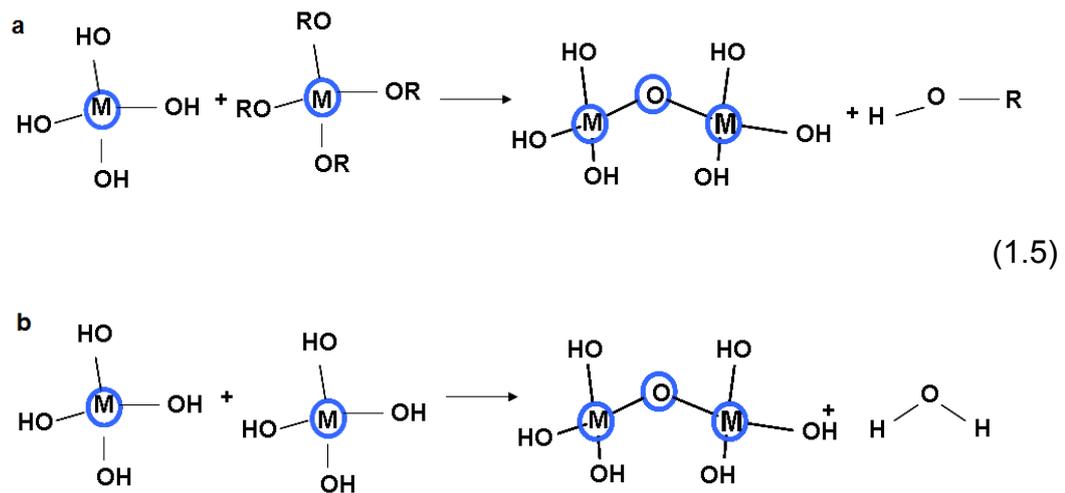


FIGURA 1.14 - Reações de condensações dos precursores alcóxidos produzindo álcool (a) ou água (b), a reação inversa é chamada de alcoólise ou hidrólise, respectivamente.

A equação 1.4 mostra a reação de hidrólise, onde os grupos (OR) são trocados pelos grupos hidroxilas (OH). As ligações (R-O-R-) são produzidas pelas reações de condensações envolvendo o grupo alcóxido, sendo produzido como subproduto da condensação as moléculas de álcool (equação 1.5 a) e água (equação 1.5 b). As reações inversas são chamadas de alcoólise ou hidrólise, respectivamente. A condensação (equações 1.5 (a) e (b)) geralmente começam antes da hidrólise (equação 1.4) ser completa. Devido a água e alguns grupos alcóxidos como exemplo o alcoxisilanos serem imiscíveis é necessário a utilização de álcool para a homogeneização dos precursores, assim a formação de moléculas de álcool durante a reação de hidrólise e condensação é suficiente para homogeneidade do sistema. As espécies condensadas reagem entre si através de reações de policondensações formando uma rede tridimensional.

O processo sol-gel envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas, resultando numa transição da fase líquida para a fase sólida. Durante o processo as reações de gelificação levam à formação do estado sol, caracterizado por apresentar partículas de 1 a 100 nm dispersos em um líquido. A evolução deste processo forma o estado gel, que se caracteriza por ser um líquido entrapado em uma rede molecular ou de partículas, ou seja, uma rede sólida encapsulado numa matriz líquida. Apresentando conectividade entre as unidades de dimensões coloidas formando uma rede

tridimensional (ver Figura 1. 15). Quando este gel é submetido a processos térmicos os subprodutos remanescentes das sínteses são removidos, obtendo o produto final, chamado de xerogel (pó) [98]. Dependendo da forma de secagem é obtido um material diferente. Como mostrado na Figura 1. 12 observamos que se a solução (sol) for submetida a secagem ocorre a formação do pó, e se o gel for submetido a evaporação ou a secagem supercrítica obtemos um xerogel com posterior formação do pó ou do aerogel. Assim, podendo ser utilizado em uma variedade de aplicações, como mostrado na Figura 1. 12.

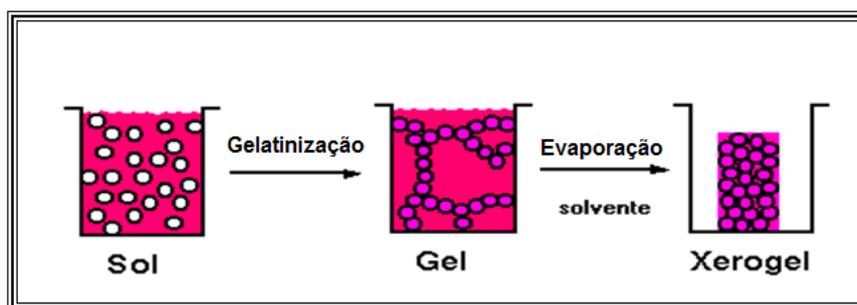


FIGURA 1.15 - Mostra a solução sol (partículas coloidais) com posterior formação do gel viscoso entrapado num líquido, seguido de evaporação formando o xerogel (pó).

As condições ácidas ou básicas agem nos mecanismos de hidrólises e condensações, e conseqüentemente influenciando nas estruturas do material obtido podendo formar polímeros lineares ou ramificados [95], Figura 1. 16.

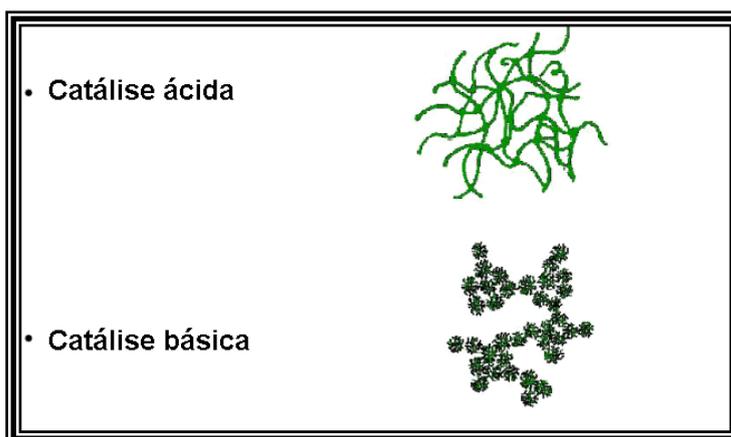


FIGURA 1.16 - Apresenta as estruturas dos polímeros mediante condições ácidas ou básicas [97].

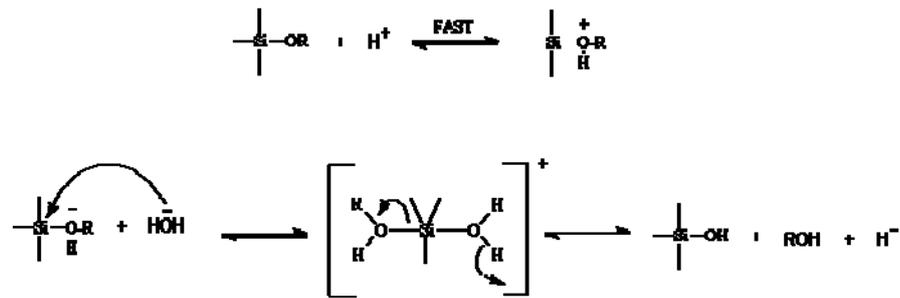


FIGURA 1.17 - Mecanismo da hidrólise catalisada com ácido [97].

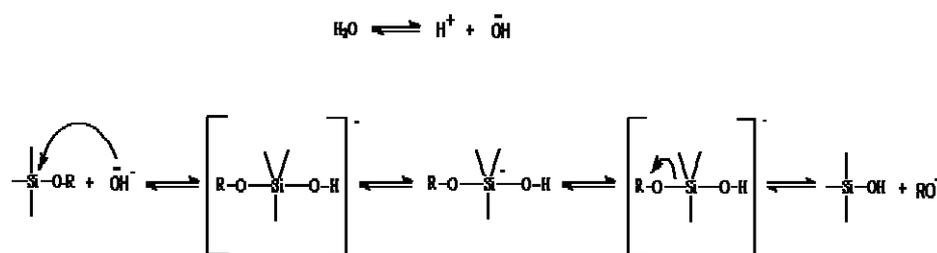


FIGURA 1.18 - Mecanismo da hidrólise catalisada com base [97].

A formação de grupos hidroxilas pela hidrólise é a chave da reação dos processos. Entretanto, moderadas taxas de hidrólises e condensações são necessárias para obter os gels monolíticos [99], pois, estas reações podem ocorrer separadamente ou em etapas de reações sobrepostas, resultando em diferentes processos de nucleações. Isso ocorre pelo fato destas reações serem muito rápidas, especialmente com precursores de metais de transição, sendo difícil de controlar os processos [96]. Alcóxidos de metais de transição são muito reativos nas reações de hidrólises e geralmente tendem à formação de precipitados. Precausões são necessárias durante os processamentos na formação do gel. Assim sendo possível diminuir as taxas de hidrólise e condensação através de modificações químicas dos precursores alcóxidos metálicos pela troca de álcool ou pela adição de ácido acético ou quelantes [95]. Esta pode ser uma das grandes desvantagens em processos a baixa temperatura, podendo mudar ligeiramente a cinética da reação resultando em drásticas mudanças na estrutura, textura e nas morfologias dos materiais obtidos [96].

Assim, o desenvolvimento de novos métodos de polimerizações inorgânicos são altamente atrativos, onde mudanças nas reações químicas básicas levam à formação de redes de óxidos envolvendo diferentes reações cinéticas e

diferentes modos de crescimento de espécies poliméricas. Consequentemente, implicando em diferentes redes morfológicas e texturas nos produtos obtidos. Um exemplo deste novo processo é a reação sol-gel não-hidrolítica, que envolve apenas reações de condensações [95]. Sendo primeiramente reportado em 1956 [100], este método foi desenvolvido como uma alternativa à reação hidrolítica para a obtenção de óxidos inorgânicos. Neste processo a sílica foi obtida pela reação do cloreto de silício com tetra-alcóxido silano a 60 °C em um tubo selado, como mostrado na Figura 1. 19.



Um possível mecanismo é mostrado abaixo:

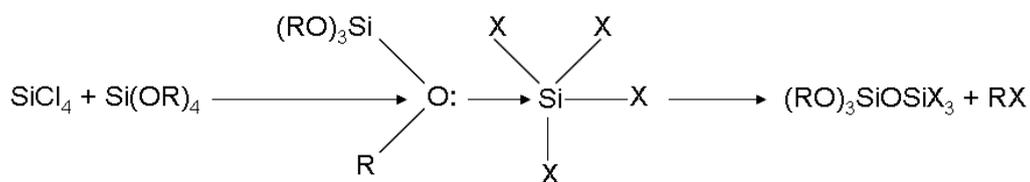


FIGURA 1.19 - Apresenta um possível mecanismo do processo sol-gel não-hidrolítico [100].

Primeiramente, o átomo de oxigênio de um grupo alcóxido coordena com o tetra-cloreto de silício levando a um intermediário silício pentacoordenado. Em seguida, ocorre um ataque nucleofílico de um átomo halogênio ao carbono central do grupo alcóxido, levando à formação do haleto de alquila. Ao contrário da hidrólise do alcóxido de silício, que é conhecido por seguir através de substituições nucleofílicas do grupo OR do silício. O processo SGNH é baseado na capacidade do rompimento da ligação O–R. Sendo governada pela natureza de ambos os grupos carbono e halogênio. Assim, sendo promovida se o grupo alquila R é capaz de estabilizar a carga positiva [95]. A reatividade do átomo de carbono em um álcool é governada pelo tipo, bem como, pelo número de substituintes ligados a ele [100], sendo mais reativo o que apresenta mais ramificações como: terciário > secundário > primário [101].

Este processo oferece várias vantagens e uma delas é não ser necessário o uso de solventes quando os precursores forem líquidos, desde que não há presença de água. Apenas um estágio é controlado durante a formação do gel

através do processo SGNH, ao contrário dos dois estágios (hidrólise e condensação) no processo sol-gel convencional [95].

O processo NHSG tem sido avaliado para a síntese de sílica, alumina, titânia e mistura de óxidos binários. Ele envolve a reação de condensação de um haleto metálico ou semi-metálico (M-X) com um doador de oxigênio tais como um alcóxido metálico ou semi-metálico (M'-OR), um éter (-ROR-), um álcool (-OH-), sob condições não aquosas para formar óxidos inorgânicos (M-OM') [102-104]. O subproduto da reação é comumente um haleto de alquila (R-X) no qual sua estrutura depende da natureza do doador de oxigênio. As Figuras 1. 20 e 1. 21 apresentam um esquema do processo NHSG.

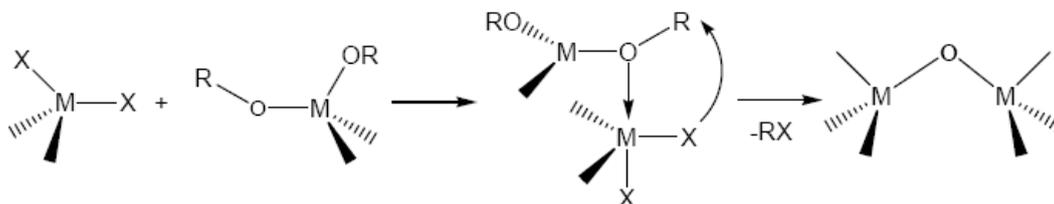


FIGURA 1.20 - Mecanismo de formação do óxido pelo método sol-gel não-hidrolítico [105].

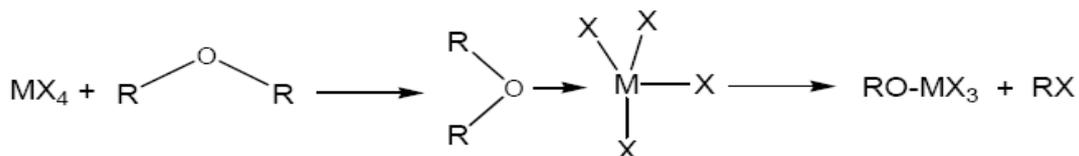


FIGURA 1.21 - Mecanismo de formação do alcóxido pelo método sol-gel não-hidrolítico [105].

Como mencionado acima o óxido é formado pela coordenação de um átomo de oxigênio do alcóxido com o centro do haleto metálico ou semi-metálico, seguido de ataques nucleofílicos do halogênio nos átomos eletrofílico de carbono ou do metal. O mecanismo pode ser estudado minuciosamente, revelando três possíveis rotas, de acordo com a Figura 1. 22, cuja substituição dos ligantes pode ocorrer por substituição nucleofílica bimolecular, S_N2 (1), S_N2 concertada (2) ou via substituição nucleofílica unimolecular, S_N1 (3). Com a formação do carbocátion pelo mecanismo S_N1 , este rapidamente se rearranja para um carbocátion secundário mais estável, formando haleto de alquila como sub-produto [106].

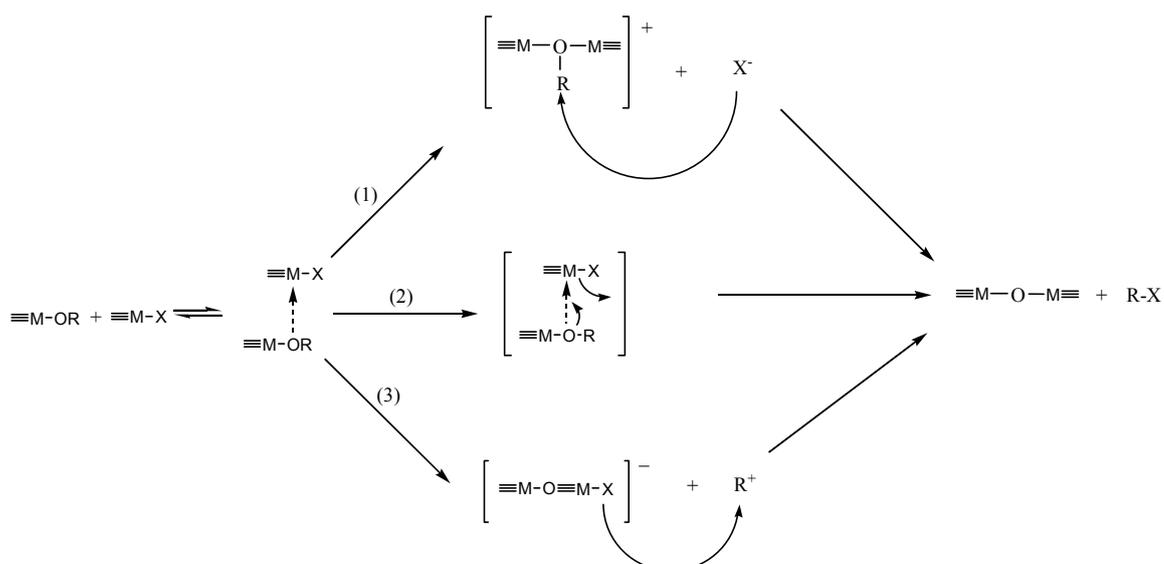


FIGURA 1.22 - Possível mecanismo do processo sol-gel não-hidrolítico, onde M = metal ou semi-metal, X = halogênio, R = radical orgânico [102].

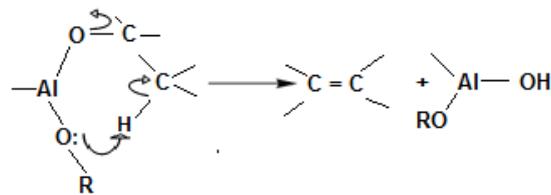
Como um caminho alternativo o alcóxido utilizado como precursor pode ser adicionado à reação ou também produzido *in situ* pela reação entre um haleto como um doador de oxigênio, por exemplo, um álcool ou éter (R-O-R ou R-OH) ver Figura 1. 21 e ainda aldeídos e cetonas. Esta reação ocorre por substituições nucleofílicas no átomo de carbono ou de hidrogênio ligado ao oxigênio do doador.

Descartando as reações onde a água é produzida *in situ*, o método NH apresenta-se em dois grupos, dependendo se este envolver reações de hidroxilação ou não, como no caso de reações de condensações apróticas.

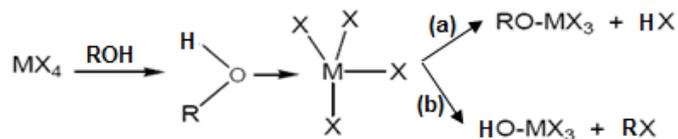
1.4.2. Reações de hidroxilação NH

Um método simples é a decomposição térmica de precursores de alcóxidos metálicos (entre 200-300 °C), onde os grupos hidroxilas são produzidos via um mecanismo de eliminação cíclica com liberação de alceno (ver Esquema 1). Outro método de hidroxilação NH é produzido pela ação de certos alcoóis em haletos. Os dois modos de reações envolvem inicialmente a coordenação de um par de elétrons de um átomo de oxigênio alcoólico ao centro metálico ou semi-metálico, seguido da clivagem do grupo hidroxila ou grupo alcóxido (Esquema 2). Grupos substituintes doadores de elétrons no radical alquila leva ao processo direto a hidroxilação (via b; liberando RCl), favorecendo o ataque nucleofílico do cloro no

grupo carbono, devido a um aumento do caráter catiônico (por um mecanismo S_N1) [105].



ESQUEMA 1 - Mecanismo de eliminação cíclica com liberação de alceno.



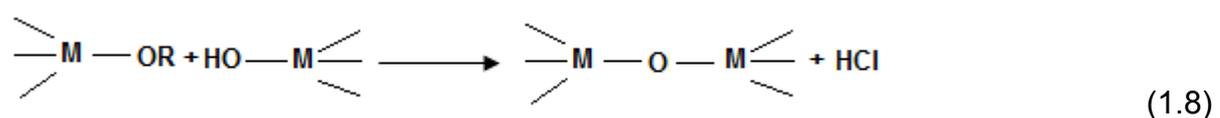
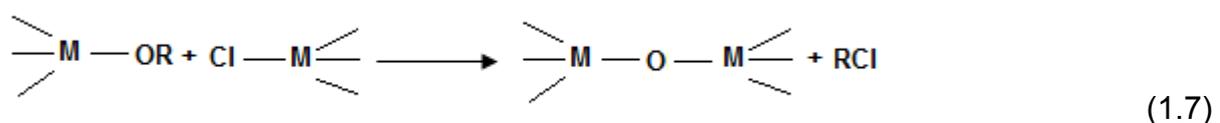
ESQUEMA 2 - Mecanismo de coordenação do oxigênio ao átomo central.

O processo SGNH pode ser classificado de acordo com a natureza dos precursores metálicos como (haleto, alcóxido, acetilacetona), a natureza do doador de oxigênio (alcóxido, álcool, éter) ou a natureza das moléculas eliminadas como (haleto de alquila, éter ou éster). Esta última classificação parece ser mais informativa sobre o processo, associando a uma via específica da reação NH, onde geralmente várias moléculas podem ser liberadas em um processo em relação a várias reações sucessivas ou competitivas [96].

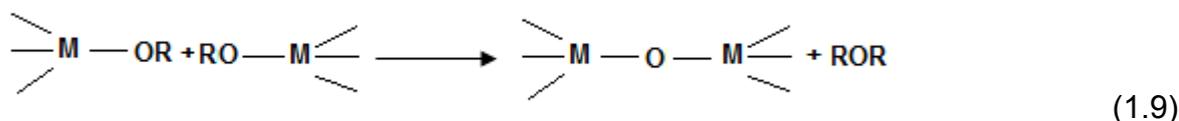
1.4.3. Reações de condensações apróticas

Um atrativo método NH para a formação de uma ligação oxo (M-O-M-) é fornecido por reações de condensações entre dois diferentes grupos funcionais ligados a dois diferentes centros metálicos eliminando uma pequena molécula orgânica [96, 105].

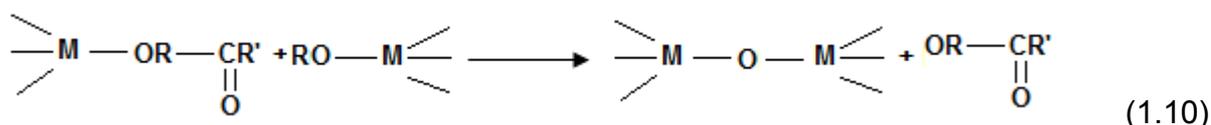
Eliminação de haleto de alquila



Eliminação de éter



Eliminação de éster



A reação de condensação aprótica envolvendo a eliminação de haleto de alquila (Equação 1.7) ocorre entre haletos metálicos ou semi-metálicos e alcóxidos metálicos ou semi-metálicos (geralmente cloretos). Este tipo de reação ocorre sob temperatura por volta de 100 °C usando grupos primários ou secundários, assim apresentando maior energia de ativação em relação a reação convencional, porém, a reatividade do silício é menor. Conseqüentemente, a eliminação do cloreto de alquila requer grupos (R) terciários ou benzílicos [96, 105], os quais são capazes de estabilizar um carbocátion [105]. No caso de grupos (R) primários ou secundários, é necessário o uso de catalisadores, como ácido de Lewis (FeCl₃ ou AlCl₃), para catalisar a reação de condensação. Como já mencionado acima, o alcóxido pode ser formado *in situ* pela reação de grupos haletos com éter ou álcool [96, 105] chamado de eterólise ou alcoólise [105], respectivamente, sendo de grande interesse esta reação se os alcóxidos forem caros ou não forem comercialmente disponíveis. Assim três diferentes caminhos podem ser usados para a formação da ligação oxo, envolvendo a reação de cloretos metálicos (ou silício) com seus alcóxidos, éteres, alcoóis como doadores de oxigênio. Em todos os casos a formação do haleto de alquila é resultado de uma substituição nucleofílica no carbono central, envolvendo polarização (MO)^{δ-}R^{δ+}, favorecendo a formação de um carbocátion o qual facilitará a reação de condensação. Observamos na reação (Equação 1.8) que a reação de condensação com álcool ocorre a formação do HCl.

A eliminação de éter ocorre através da reação entre dois grupos alcóxidos (ver Equação 1.9) e este requer temperaturas relativamente elevadas o qual tem sido notado na decomposição térmica. De acordo com a Ref. [96] a síntese

da resina de metoxilato de silício ocorre a partir da reação entre $\text{Si}(\text{OMe})_4$ e Me_2SiCl_2 , eliminando Me_2O , além de MeCl , dependendo da natureza do catalisador ácido de Lewis. Similarmente, na reação entre haletos metálicos e alcoóis, a liberação de éter (através da desidratação de álcool) foi observada, além do haleto de alquila, variando a quantidade dependendo do sistema. De acordo com a Ref. [96] o álcool benzílico favorece a eliminação de éter, assim, de acordo com a literatura obtiveram nanopartículas de vários óxidos metálicos a partir de reações de cloretos metálicos (ou oxicloretos) com álcool benzílico. O processo levou a nanopartículas altamente cristalinas a uma temperatura relativamente baixa, aproximadamente de 40 a 175 °C.

A eliminação de éster ocorre através da reação direta entre metais carboxilatos $\text{M}(\text{OCOR})_x$ e alcóxidos metálicos $\text{M}'(\text{OR}')_x$. A reação dos precursores alcóxidos com ácidos carboxílicos oferecem uma alternativa à rota sol-gel em solventes não-aquosos. O primeiro passo da reação é a liberação de moléculas de álcool e subsequente geração de moléculas de água pela troca de carboxilato e grupos alcóxidos, pela reação de esterificação [96, 105]. Segundo VIOUX [105] a reação de condensação entre metais ou acetatos de silício e alcóxidos metálicos tem sido usada para a preparação de vários óxidos metálicos como trimetil sililóxido $\text{M}(\text{OSiMe}_3)_n$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, n = 4$). Outro exemplo é a preparação de ZrO_2 (pela mistura de $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ e $\text{Zr}(\text{OAc})_4$) e óxidos binários $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ e $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$. HAMPDEN-SMITH et al. [107-110] citado por VIOUX [105] tem relatado em seu trabalho o fator que governa a liberação de éster na reação entre estanho(IV) tetra-terc-butoxido ($\text{Sn}(\text{OBu}^t)_4$) e vários acetatos, como: $\text{Pb}(\text{OAc})_4$, $\text{Sn}(\text{OAc})_4$, e $\text{Me}_3\text{Si}(\text{OAc})$. Propondo um mecanismo catalisado por ácido, derivado de uma reação de transesterificação, onde o oxigênio do grupo carbonil do acetato coordena-se ao átomo central do estanho, diminuindo a densidade eletrônica do carbono do grupo carbonil, permitindo assim o ataque nucleofílico do oxigênio. Uma interessante reação deste processo é a geração do grupo acila *in situ* (ver Equação 1.10). Devido à formação de moléculas de água no meio reacional esta é considerada como sendo não estritamente NH.

Como mencionado acima o processo SGNH pode ser classificado de acordo com a natureza do doador de oxigênio (álcool ou éter), resultando em diferentes estruturas cristalinas. Como descrito no trabalho de VIOUX [105] o qual obteve diferentes amostras de titânia variando apenas o doador de oxigênio

apresentando-se assim uma variedade de estruturas e texturas dos materiais. A reação de dietil éter como doador de oxigênio com TiCl_4 a $110\text{ }^\circ\text{C}$ foi obtida a fase anatase, que começa a se transformar na fase rutilo por volta de $950\text{ }^\circ\text{C}$. Já a reação de TiCl_4 com etanol leva à fase rutilo apenas a $110\text{ }^\circ\text{C}$, porém, a reação com álcool butanol terciário na mesma temperatura leva à formação da fase brookita.

De acordo com NASSAR et al. [94], a preparação de óxidos binários como $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ na obtenção de ítrio alumínio garnet (YAG) foi obtida utilizando-se como doadores de oxigênio o éter isopropílico e o etanol. Foi observado em seu trabalho que para as amostras preparadas com éter como doador de oxigênio a fase YAG é formada na temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ e permanece até a temperatura de $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Já para as amostras obtidas com o doador etanol as amostras obtidas nas temperaturas de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ indicou a fase cúbica, sendo preferencial a fase YAG e, quando esta foi submetida a $1500\text{ }^\circ\text{C}$, a fase obtida foi a monoclinica relativa ao YAM.

A preparação de alumina depende da rota SGNH obtendo diferentes estruturas e texturas. A decomposição térmica de isopropóxido de alumínio em um solvente orgânico inerte a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (hidroxilação NH) resulta na estrutura χ -alumina mantendo-se numa estrutura estável até a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, sendo transformada dentro da estrutura α -alumina em altas temperaturas [101, 105].

Durante o processo de gelatinização da rota SGNH ocorre à formação de alcóxidos pentacoordenados [101, 105], devido ao envolvimento de reações de substituições nucleofílicas. As ligações dos alcóxidos, que forma a estrutura, não é quebrada durante a condensação do cloreto metálico ao doador de oxigênio.

Outras características do NHSG já têm sido discutidas, por exemplo, a importância do uso do catalisador, para reduzir a formação do subproduto e aperfeiçoar a formação do produto desejado [102, 103]. O processo convencional hidrolítico, entretanto, apresenta desvantagens associadas com o uso de água e a necessidade de um solvente compatível [104]. O processo NHSG é considerado o melhor caminho químico para a preparação de óxidos metálicos devido à facilidade de se controlar parâmetros tais como tamanho e forma de partículas, homogeneidade, entre outros. Materiais ultrafinos com estequiometrias definidas tornaram uma área de intenso estudo devido à relevância tecnológica em termos de equipamentos simples, baixa temperatura e baixos custos para a preparação de

óxidos cerâmicos supercondutores, materiais ferroelétricos e materiais luminescentes utilizados em amplificadores ópticos e filmes finos como guias de ondas planares. A rota NHSG pode ser útil para preparar óxido de tungstato dopados com íons terras raras. O controle da reação dos cloretos de tungstênio, estrôncio e európio realizado em tubo selado com temperaturas e atmosferas controladas, utilizando álcoois como doador de oxigênio para a formação *in situ* dos alcóxidos, e posterior tratamento térmico, conduzem à formação dos óxidos mistos, os quais têm despertado enorme interesse devido às condições reacionais serem mais brandas que as apresentadas na literatura.

2. OBJETIVO

Mediante a demanda de novos materiais e o crescimento tecnológico há uma necessidade de se obter materiais mais eficientes e de maior qualidade, devido a este fato, foram preparadas matrizes hospedeiras para luminóforos.

Sendo o objetivo principal deste trabalho a preparação de óxidos de tungstênio-estrôncio dopados com íons de terras raras (Eu^{3+}), com o intuito de estudar suas propriedades espectroscópicas através de informações sobre seu tempo de vida (τ), eficiência quântica (η) e informações sobre a simetria por meio de conhecimentos da teoria de grupo. Estes materiais foram obtidos utilizando para isto a metodologia sol-gel não-hidrolítica. Os objetivos de estudo são:

- Incorporar o íon Eu^{3+} na matriz de SrWO_4 , para estudar as melhores condições de obtenção da matriz, considerando os seguintes fatores:

- Estudar a relação estequiométrica dos reagentes para obter a matriz de SrWO_4 , utilizando uma mistura dos precursores de cloreto de tungstênio (WCl_6) e cloreto estrôncio (SrCl_2), na razão de 1:1.

- Estudar a influência da variação da temperatura e do efeito do tempo de tratamento térmico na obtenção da fase pura.

- Estudar a influência da variação da concentração de estrôncio e do íon dopante Eu^{3+} na matriz SrWO_4 .

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de fotoluminescência (FL), sendo essencial para o estudo dos íons de terras raras através dos seus espectros de emissão e excitação, além das medidas de tempo de vida, onde podemos identificar o ambiente químico desses íons (simetria).

Através da difração de raios X (DRX) é de extrema importância para a identificação da fase cristalina e análise de Rietveld para obter os parâmetros de rede e volume celular e assim construir a célula unitária.

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi útil para o estudo morfológico do material.

Outras técnicas foram utilizadas para auxiliar na caracterização do material tais como; análises térmicas (TG/DTA/DSC), onde foi possível identificar mudanças de fases que podem ocorrer em função da temperatura.

Através dos espectros de Infravermelho e Raman pode-se analisar e verificar as vibrações e estiramentos característicos da estrutura. O tungstênio é certamente um material bastante estudado por apresentar as maiores variações na absorvância óptica, em relação a este fenômeno o material foi estudado através da espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). A partir desta análise foi possível obter informações sobre as estruturas dos materiais.

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi realizada para estudar a composição da superfície das partículas bem como sua composição química e coordenação dos elementos.

Através da absorção de raios X (XANES) na borda L_3 do íon Eu^{3+} foi possível estudar o estado de oxidação do elemento de TR^{3+} .

3. EXPERIMENTAL

3.1. Preparo das Soluções

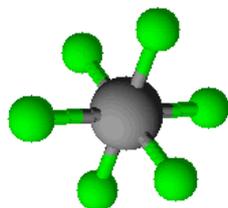
3.1.1. Solução de TRCl_3 $1 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$)

Dissolveu-se o respectivo óxido de Terras Raras (Aldrich) previamente calcinado a 900°C por 2h, em HCl (Merck) $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, com leve aquecimento. Eliminou-se o excesso de ácido com sucessiva adição de álcool metílico e posterior evaporação, sem deixar secar. O sal resultante de TRCl_3 foi diluído até obter a concentração desejada ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

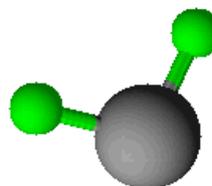
3.1.2. Preparação do óxido misto tungstênio-estrôncio (SWO)

A Figura 3.1 apresenta as estruturas químicas dos precursores e solvente/ doador de oxigênio utilizados para as preparações das matrizes de SrWO_4 : Eu^{3+} .

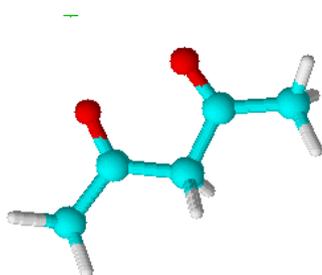
WCl_6 (hexacloreto de tungstênio)



SrCl_2 (cloreto de estrôncio)



ACAC (acetilacetona)



MetOH (álcool metílico)

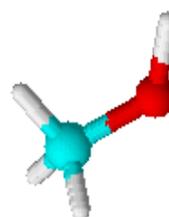


FIGURA 3.1 – Mostra as estruturas químicas dos precursores utilizados para a preparação das matrizes SrWO_4 : Eu^{3+} .

A Figura 3.2 representa o sistema utilizado para a preparação de óxidos pela metodologia sol-gel não-hidrolítica.

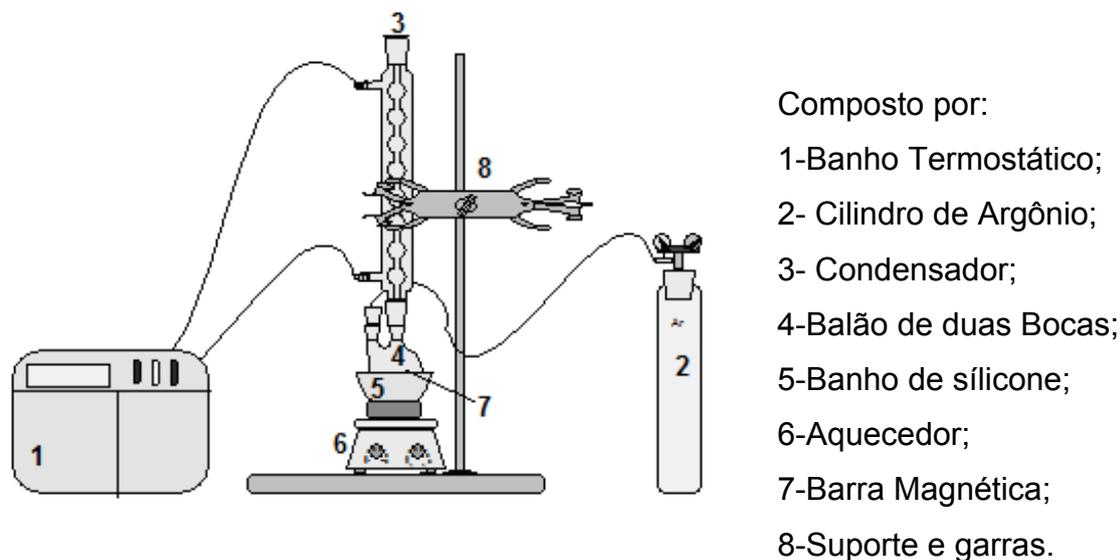


FIGURA 3.2 - Sistema utilizado para preparação do óxido misto de tungstênio-estrôncio (SWO) pela metodologia sol-gel não-hidrolítica [71].

O material foi sintetizado por uma modificação do método descrito por Acosta [101]. Adicionou-se 1.0 g de cloreto de tungstênio (WCl_6) Aldrich 99.99%; e 200 mL metanol anidro (MEtOH) Aldrich 99.99%, (usado como doador de oxigênio e solvente), esta solução permaneceu sob constante agitação. O acetilacetona (acac) foi adicionado na razão de (1:3) em relação ao tungstênio. A solução de acac foi adicionada para evitar precipitação do cloreto de tungstênio, que forma um complexo, inibindo a formação do precipitado. Após manter a estabilidade da solução o cloreto de estrôncio foi adicionado numa estequiometria de (1:1) Sr: W. O íon dopante foi adicionado na solução de cloreto de tungstênio e estrôncio sendo utilizado como uma sonda estrutural. A mistura permaneceu em refluxo por 4h a 110 °C sob atmosfera de argônio. O condensador foi adaptado em um banho termostático mantendo a temperatura a -5 °C. Após o refluxo, a mistura foi resfriada e envelhecida por uma noite em contato com a água mãe à temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi rotaevaporado obtendo-se o gel, posteriormente, este material foi reservado numa estufa a uma temperatura de aproximadamente 50 °C. Após alguns dias, um material sólido foi formado.

3.1.3. Estudo da influência da temperatura na obtenção do SrWO₄: Eu³⁺

Em um primeiro estágio, estudou-se a formação dos óxidos mistos de Sr: W na razão molar (1:1), contendo 1% de íons Eu³⁺ em relação ao estrôncio. Os sólidos resultantes foram tratados termicamente numa mufla (EDGCON 3P) em diferentes temperaturas a 600, 800, 900 e 1000 °C, com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por 2 horas. A rampa de resfriamento das temperaturas para todos os pós foi de 30 °C, com patamar de 10 °C/min. O material obtido foi macerado com a finalidade de obter o pó fino do material (desaglomerado), com auxílio de um almofariz e pistilo. Após o processo de desaglomeração, o pó obtido foi submetido às várias caracterizações.

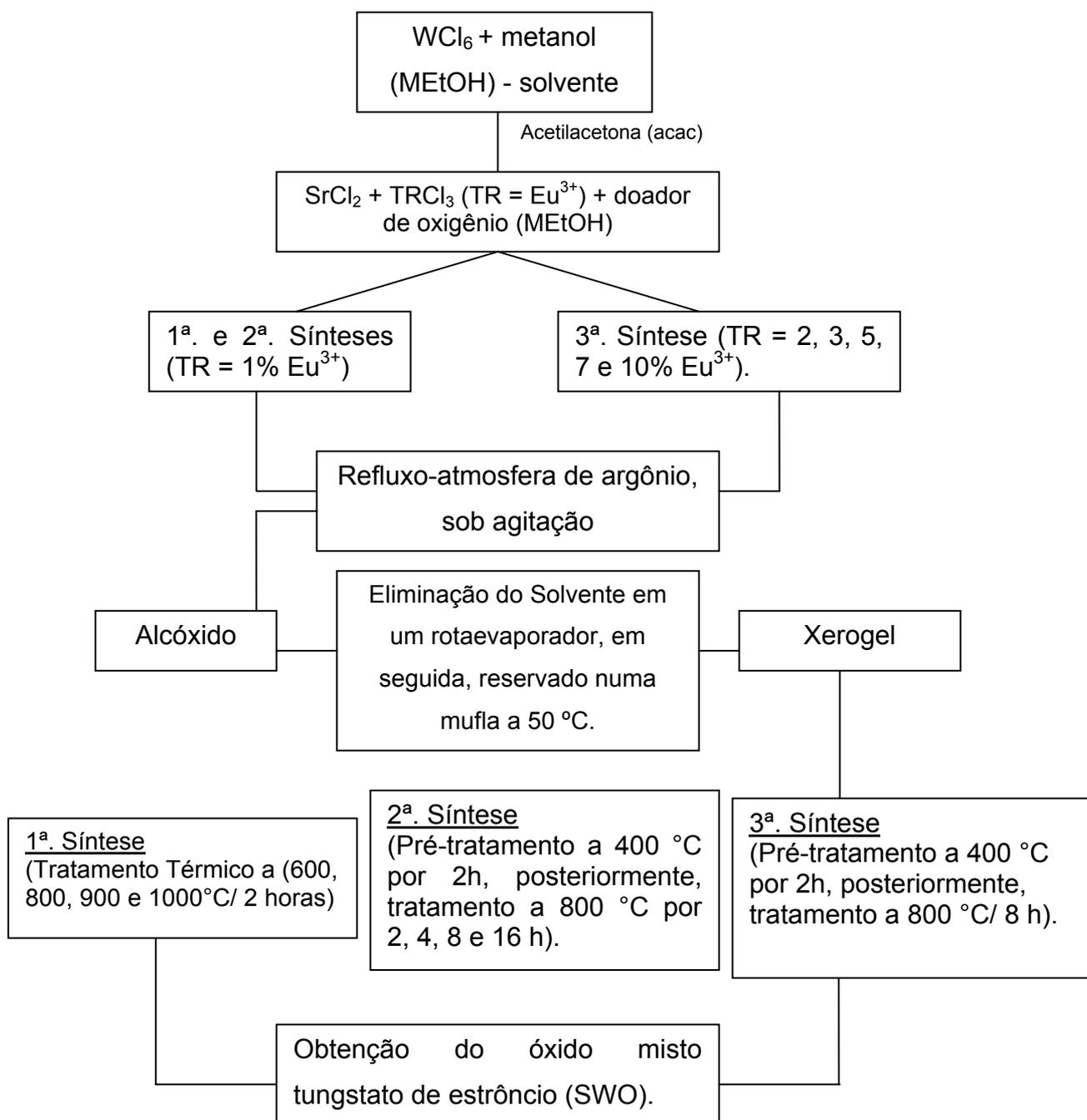
3.1.4. Estudo do efeito do tempo de tratamento térmico na obtenção do SrWO₄: Eu³⁺

Num segundo estágio, foi estudada a influência do tempo de tratamento térmico. O sólido resultante foi pré-tratado termicamente a 400 °C numa mufla (EDGCON 3P) com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por 2 horas. A rampa de resfriamento da temperatura para o pó foi de 30 °C, com patamar de 10 °C/min. Em seguida foi efetuado o estudo do tempo de tratamento térmico, onde o pó foi dividido em quatro porções fixando a temperatura em 800°C por 2, 4, 8 e 16 horas. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min.

3.1.5. Variação da concentração do íon Eu³⁺ na obtenção do SrWO₄: Eu³⁺

O efeito da variação de dopagem foi verificado num terceiro estágio de estudo, (2, 3, 5, 7 e 10%) de Eu³⁺. O sólido resultante foi pré-tratado termicamente a 400 °C numa mufla (EDGCON 3P) com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min por 2 horas. A rampa de resfriamento da temperatura para o pó foi de 30 °C, com patamar de 10 °C/min. Em seguida, os pós foram submetidos ao tratamento térmico de 800°C por 8 horas. As rampas de aquecimento e resfriamento foram de 10 °C/min.

O Esquema 3 apresenta os passos realizados para a obtenção do óxido misto de tungstato de estrôncio dopado com o íon Eu^{3+} .



ESQUEMA 3 - Representação esquemática para obtenção do óxido misto de tungstato de estrôncio (SWO).

3.2. Caracterizações

3.2.1. Análises Térmicas

Os resultados das análises térmicas (TG/DTA/DSC) foram obtidos em um aparelho da TA Instruments-SDT Q600-Simultaneous DTA-TG utilizando gradiente de temperatura entre 25 °C e 1000 °C, em uma taxa de aquecimento de 20 °C/ min, em fluxo de nitrogênio de 100 mL/ min. As análises foram realizadas na Universidade de Franca-UNIFRAN.

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

Para a determinação das fases dos sistemas $\text{SrWO}_4: \text{Eu}^{3+}$, e seus respectivos graus de ordem de cristalinidade, utilizou-se a difração de raios X (DRX) em um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão), utilizando radiação Cu K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura empregada foi de $0.02^\circ/\text{s}$ para um intervalo de 2θ de 10° a 75° . Para as análises de Rietveld estas varreduras foram ligeiramente prolongadas e mais lentas em 2θ de 10° a 110° , usando passos de $0,02^\circ$ com acumulação de 3s/ponto. Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). Os parâmetros de rede, o volume da célula unitária para as fases de SrWO_4 foram calculados pelo método de refinamento de Rietveld [111]. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.2.3. Refinamento pelo Método de Rietveld

A análise de refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de nêutrons ou de raios X. A característica fundamental deste método é encontrar o melhor ajuste possível de um difratograma experimental em relação a um padrão difratométrico. Isto permite obter informações relacionadas à estrutura cristalina de um sólido (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, orientações preferenciais) [111-113]. Para verificar a qualidade do ajuste, devem-se verificar alguns indicadores de confiabilidade rotineiramente executados no método de Rietveld, como: R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

3.2.4. Espectroscopia Micro-Raman (MR)

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece uma assinatura do material permitindo identificá-lo [114]. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro modelo Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800 nm. A alta resolução dos espectros Raman foi obtida com laser He-Ne a 632,81 nm (modelo CCD DU420A0OE-325) operando no intervalo de 50 - 1000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.2.5. Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho foi utilizada na identificação das frequências vibracionais dos compostos SrWO_4 . As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética, resultantes dos movimentos de torção, deformação, rotação e vibrações dos átomos constituintes de uma molécula. No caso dos sólidos há um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica do material. Para as análises, os pós foram desaglomerados em um almofariz de ágata com intuito de homogeneizá-los do ponto de vista da distribuição do tamanho dos aglomerados. Em seguida, cada um dos pós foram adicionados ao brometo de potássio (KBr) que é transparente às frequências na região do infravermelho. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro Bomem-Michelson FT, modelo MB-102 e pastilhas KBr (Merck P.A.) preparadas minutos antes da obtenção dos espectros. As análises foram feitas na proporção 1:100 da amostra/suporte. O KBr foi mantido em estufa 120 °C e previamente triturado antes de ser utilizado. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.2.6. Microscopia Eletrônica (MEV-FEG)

A técnica de MEV-FEG permitiu que as características morfológicas dos materiais fossem estudadas, como sua forma, homogeneidade superficial, existência de defeitos macroscópicos (por exemplo, trincas, auto-organização e porosidade). As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV.

O equipamento FEG-SEM modelo XL-30 (FEI/ Philips, Holanda) acoplado a um sistema de microanálise por energia dispersiva de raios X (EDSX) modelo Link ISIS 300 (Oxford Instruments, Inglaterra) foi empregado na análise composicional das amostras. Este microscópio foi operado com um feixe de elétrons incidentes de 30 kV. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.2.7. Espectroscopia óptica na região do Ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros ópticos nas regiões do ultravioleta visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas em um sólido. As medidas de UV-Vis das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de reflectância difusa, trabalhando na faixa de 200 a 800 nm para a obtenção dos espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras, onde o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de reflectância, e o padrão preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%. As análises foram realizadas na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar.

3.2.8. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A análise de XPS foi realizada utilizando-se um espectrômetro (UNI-SPECS UHV). A pressão base do sistema foi menor que 5×10^{-7} Pa. A linha Mg $K\alpha$ foi utilizada ($h\nu = 1253,6$ eV) e a energia de passagem do analisador foi ajustada para 10 eV. O ruído inelástico dos espectros de caroço de alta resolução Sr 3d, Ti 2p e O 1s foi subtraído utilizando o método de Shirley. A composição da camada da superfície foi determinada pelas proporções das áreas de picos relativas corrigidas pelos fatores de sensibilidade (Scofield) dos elementos correspondentes. As energias de ligações dos espectros foram corrigidas usando a componente de hidrocarbonetos fixada em 285,0 eV. Os espectros foram deconvoluídos utilizando uma função do tipo Voigtiana, com combinações Gaussianas (70%) e Lorentzianas (30%). A largura à meia altura variou entre 1,6 e 2,1 eV, a precisão na determinação da composição varia $\pm 10\%$ e a posição dos picos foram determinadas numa precisão de $\pm 0,1$ eV. As análises foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

3.2.9. Análise de absorção de Raios-X (XANES)

Os espectros de absorção de raios X na borda L_3 do Európio foram coletados no LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) usando um feixe de linha D04B-XAS1. O anel de armazenamento LNLS foi operado a 1,36 GeV e 160 mA. Os espectros XANES foram coletados na borda L (6985 eV) do Eu no modo de fluorescência à temperatura ambiente usando um monocromador Si (1 1 1). Os espectros XANES foram medidos entre 6944 e 7134 eV usando um passo de energia de 0,3 eV.

3.2.10. Espectroscopia fotoluminescência (FL)

Os espectros de excitação e emissão foram realizados em um espectrofluorímetro SPEX fluorolog F212I com lâmpada de xenônio contínua de 450 W como fonte de radiação, monocromador duplo SPEX modelo 1680 e fotomultiplicadora R 928 Hamamatsu. As medidas foram coletadas a 90° em relação

ao feixe incidente a temperatura ambiente e a temperatura de N₂ líquido (77 K). As análises foram realizadas no Instituto de Química da USP de Ribeirão Preto.

Algumas medidas de excitação e emissão foram realizadas no departamento de química da UNESP de Araraquara, em um Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon (Fluorolog 3), modelo iHR-320 com lâmpada de xenônio de 450 W.

3.2.10.1. Medidas dos tempos de vida da emissão do Eu³⁺

As medidas de tempo de vida foram realizadas acoplado ao fluorímetro um acessório de fosforimetria SPEX modelo 1940 D e lâmpada pulsada de xenônio (5 mJ/pulso, 3 μs largura de banda). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente (~25°C).

O tempo de vida (τ) do estado excitado depende da velocidade de relaxação total do estado excitado e da velocidade de todos os processos não-radiativos. A equação 3.1 é usada para ajustar a curva de decaimento exponencial, através da qual o tempo de vida pode ser determinado.

$$I_{(t)} = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

onde $I_{(t)}$ é a intensidade da emissão num determinado tempo t , I_0 é a intensidade inicial da emissão e (τ) é o tempo de vida do estado excitado. Os tempos de vida foram obtidos através do ajuste das curvas de decaimento pelo programa computacional Origin 8.0, utilizando “fitting” de mono e biexponenciais.

4. Resultados e Discussão

4.1. Efeito da temperatura na obtenção da fase $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$

4.1.1. Análise Térmica (TG/ DTA)

Esta pesquisa consistiu basicamente em estudar os efeitos provocados pela temperatura de tratamento térmico nas propriedades estruturais, fotoluminescentes e morfológicos na fase do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Os processos de cristalização dos precursores foram avaliados através das curvas de TG/DTG/DTA e DRX. Figura 4.1.1 mostra uma típica curva de TG/DTG/DTA para a amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ à temperatura ambiente.

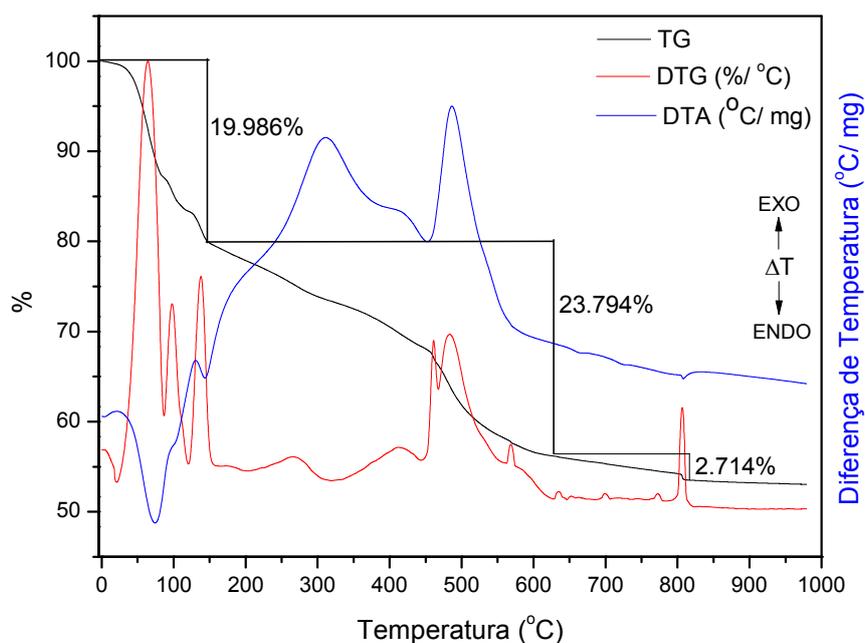


FIGURA 4.1.1 - Curva de TG/DTG/DTA do pó de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pelo processo SGNH, à temperatura ambiente.

O processo de cristalização do precursor é dividido em três estágios de acordo com as curvas de TG/DTA. O primeiro estágio apresenta três distintas transformações endotérmicas, com um forte pico aproximadamente em 90 °C (ver curva de DTA), correspondendo a uma perda de massa de aproximadamente 20% no intervalo de temperaturas entre 50 a 140 °C, mostrado nas curvas de TG/DTG.

Esta perda de massa está relacionada à volatilização de moléculas de água absorvidas na superfície do pó e à evaporação do álcool. Podemos observar um segundo estágio referente a uma perda de massa de aproximadamente 24% entre 250 a 650 °C com picos em 268, 414, 483, e 569 °C. Neste estágio, a perda de massa é atribuída à combustão do excesso de acetilacetona (Hacac) e à decomposição dos cloretos, tais como haletos de alquilas e ou cloretos metálicos. No último estágio, a perda de massa foi de aproximadamente 3.0% a 800 °C. Acima desta temperatura, a perda de massa permaneceu constante, indicando que o processo de decomposição e combustão de todos os materiais orgânicos dos precursores foram completos [44]. Este fato é de fundamental importância neste estudo, pois, mostra que o composto $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foi obtido à baixa temperatura (aproximadamente à 807 °C), empregando o processo SGNH. Diferente da temperatura de obtenção de compostos semelhantes quando o processo de síntese é a reação em estado sólido, obtendo-se assim o material após empregar elevadas temperaturas, aproximadamente a 1200 °C ou acima desta. Através da curva de DTG vários efeitos sobrepostos, atribuídos às decomposições dos constituintes orgânicos podem ser observados. A curva de DTA Figura 4.1.1 de 268 °C até 800 °C pode ser interpretada como dois fenômenos físicos: (1) a ampliação da curva de DTA em 268 °C corresponde ao início da decomposição do precursor e à formação do núcleo de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e (2) pico exotérmico a 807 °C correspondendo à cristalização total do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. A cristalização do pó de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sugere estar de acordo com os resultados obtidos através dos dados de DRX.

4.1.2. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 4.1.2 apresenta os padrões de DRX dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos pelo método SGNH calcinados a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 horas.

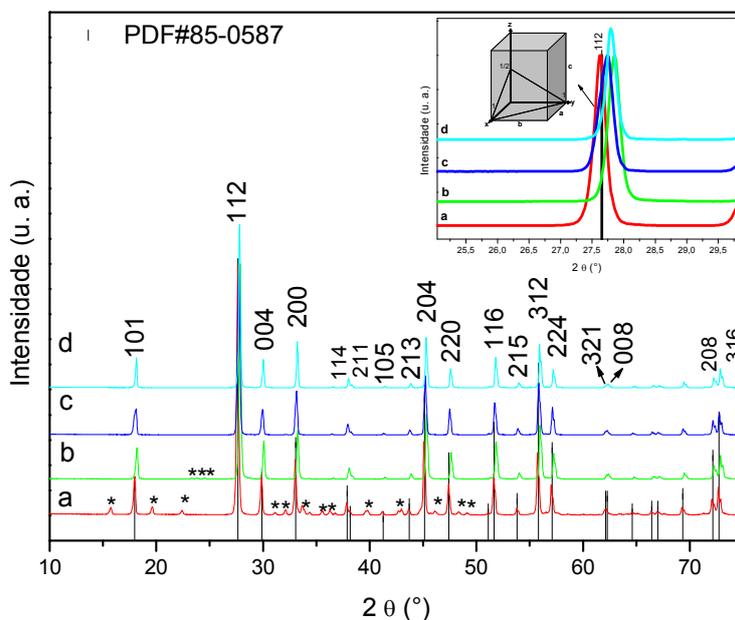


FIGURA 4.1.2 - DRX das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas termicamente a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h. Joint Committee on Powder Diffraction Standards JCPDS (85-0587).

Os picos de difração podem ser utilizados para avaliar a ordem estrutural a longa distância ou a periodicidade do material [21, 115]. De acordo com a Figura 4.1.2, as amostras tratadas a 600 e 800 °C por 2 horas indicaram misturas de fases podendo ser atribuídas ao oxiclreto de tungstênio (VI) ou ao óxido de tungstênio (WOCl_4 ou WO_3), respectivamente. Para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C, os picos indicaram que a fase pura do tipo sheelita $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ estão totalmente cristalinos, sugerindo uma ordem estrutural a longa distância [10, 19, 59, 115]. Todos os picos foram indexados como uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4_1/a$ ($n^\circ 88$, C_{4h}^6) com parâmetros celular de $a = b = 5,416 \text{ \AA}$ e $c = 11,951 \text{ \AA}$ e um volume de cela de $350,56 \text{ \AA}^3$ (JCPDS 85-0587) [8, 20]. Os parâmetros de rede foram obtidos através do programa General Structure Analysis System (GSAS) e os valores estão listados na Tabela 4.1.1. Estes pós fundamentalmente mantêm

características de uma estrutura scheelita as quais, obviamente, não foram afetadas pela dopagem dos íons Eu^{3+} [58]. O intenso pico é visível a $2\theta \approx 27^\circ$ (112). Em geral os íons alcalinos terrosos e Eu^{3+} são randomicamente distribuídos nos sítios da matriz hospedeira [52]. A Figura 4.1.2 não apresentou nenhuma diferença no que diz respeito ao padrão de difração das scheelitas, indicando que a dopagem dos íons Eu^{3+} não mudaram as estruturas das redes [57, 116]. Provocando apenas algumas distorções na estrutura da rede, devido à diferença das densidades eletrônicas dos cátions [52]. A ausência dos picos de (Eu_2O_3) indicam que os compostos $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram formados (ver Figura 4.1.2). Esta ausência é uma forte indicação do sucesso da substituição dos íons Sr^{2+} pelos íons Eu^{3+} na rede do tungstato. Devido às diferenças dos estados de valências e à diferença dos tamanhos dos íons entre W^{6+} (0,042 nm) e Eu^{3+} (0,107 nm), o íon Eu^{3+} é esperado ocupar os sítios de Sr^{2+} (0,113 nm) [57], o qual é aceitável devido às suas densidades eletrônicas e seus respectivos números de coordenações serem análogos em diversos aspectos [42]. Nesta estrutura o W^{6+} ocupa o sítio tetraedral construído pelos átomos de O^{2-} compondo os ânions $[\text{WO}_4]^{2-}$. Sr^{2+} é coordenado a oito átomos de O^{2-} formando um poliedro distorcido do tipo dodecaedro com grupo pontual S_4 (ver Figura 1.2) [43, 117-119].

As médias dos tamanhos dos cristalitos foram estimadas através da equação de Scherrer's utilizando a largura da meia altura do pico mais intenso (112). Como já descrito na literatura, a equação de Scherrer's, (Equação (4.1.1)) é descrita abaixo:

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta}, \quad (4.1.1)$$

onde D é a media do tamanho do cristalito, λ é o comprimento de onda do raios X, θ é o ângulo de Bragg e B é o FWHM [59, 89]. Baseado nesta equação, a média estimada do tamanho dos cristalitos para as amostras foram de 40 a 53 nm.

4.1.3. Análises de Refinamento por Rietveld

As análises de Rietveld foram realizadas para os compostos cristalinos tratados termicamente a 900 e 1000 °C por 2h (ver Figuras 4.1.3 e 4.1.4).

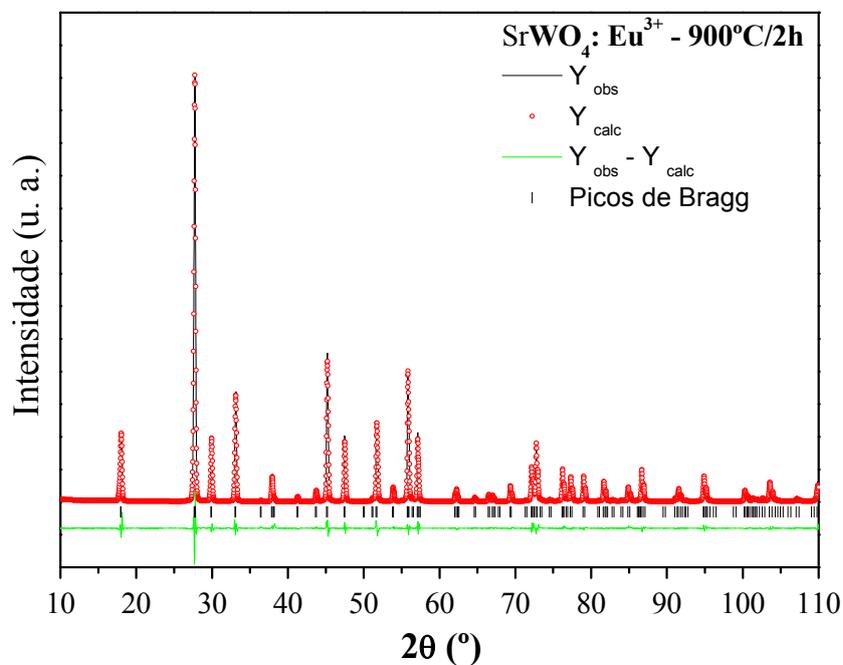


FIGURA 4.1.3 - Refinamento de Rietveld do pó SrWO₄:Eu³⁺ tratado a 900 °C por 2 h.

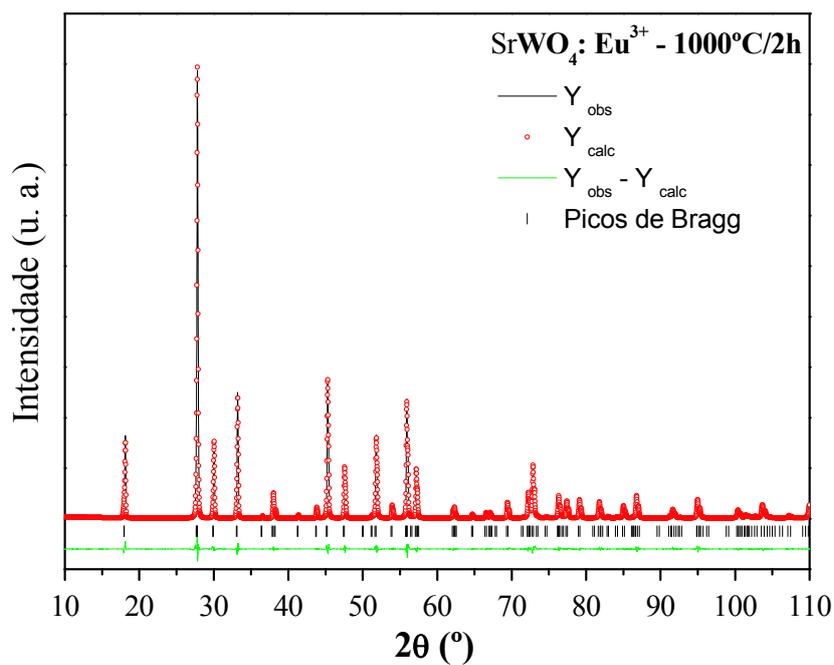


FIGURA 4.1.4 - Refinamento de Rietveld do pó SrWO₄:Eu³⁺ tratado a 1000 °C por 2h.

O refinamento Rietveld é um método no qual o perfil das intensidades das medidas obtidas do pó permite estimar uma aproximação do modelo estrutural para a estrutura real [15]. Os resultados obtidos através do refinamento Rietveld estão exibidos nas Tabelas 4.1.1 a 4.1.3. Esta análise foi realizada através de um pacote de dados assumindo o grupo espacial $I4_1/a$ do tipo scheelita de estrutura tetragonal. Nesta estrutura os átomos Sr, Eu, W e O ocupam os sítios 4b, 4a e 16f com ângulos ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), respectivamente. Um típico exemplo desta análise são mostradas nas Figuras 4.1.3 e 4.1.4 os quais retratam os padrões experimentais e calculados do DRX obtidos pelos refinamentos da fase SrWO_4 dopado com Eu^{3+} . Os coeficientes das análises de Rietveld estão ilustrados na Tabela 4.1.1.

TABELA 4.1.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 900 e 1000 °C por 2 h.

SrWO₄: Eu³⁺	R_{wp} (%)	R_{Bragg} (%)	χ^2
900 °C	9,45	3,72	7,648
1000 °C	7,74	2,42	5,395

As Figuras 4.1.3 e 4.1.4 apresentaram menores desvios ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$), R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2 (ver Tabela 4.1.1) que são atribuídos a uma boa qualidade estrutural do refinamento [89]. Estes resultados indicaram que as amostras tratadas a 900 e 1000 °C mostraram a fase cristalina desejada e nenhuma mistura de fase foi observada, confirmando os resultados obtidos pelo DRX convencional (ver Figura 4.1.2).

Tabela 4.1.2 mostram os valores dos parâmetros de rede, ângulos e volume da célula unitária para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, obtidos pelos cálculos do refinamento de Rietveld.

TABELA 4.1.2 - Parâmetros de rede e volume celular das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas termicamente a 900 e 1000 °C por 2 h.

SrWO₄:Eu³⁺	Parâmetros de rede (Å)		Ângulos	Volume (Å³)
	a = b	c	$\alpha = \beta = \gamma$	
900 °C	$5,419 \pm 2,4 \times 10^{-5}$	$11,961 \pm 9,1 \times 10^{-5}$	90	$351,246 \pm 4 \times 10^{-3}$
1000 °C	$5,417 \pm 2,2 \times 10^{-5}$	$11,957 \pm 8,4 \times 10^{-5}$	90	$350,949 \pm 4 \times 10^{-3}$
JCPDS	5,416	11,951	90	350,559

A Tabela 4.1.2 mostra os dados dos refinamentos de Rietveld para os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes temperaturas de tratamento. Os valores dos parâmetros de rede permitem monitorar a evolução estrutural da rede de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Podemos observar a confirmação de uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$. Os valores obtidos para os parâmetros de rede e os volumes das células unitárias das amostras tratadas em diferentes temperaturas não indicaram mudanças significativas. Contudo, apenas uma ligeira distorção do ambiente foi notado, mostrando estar de acordo com o refinamento do GSAS, podendo também ser confirmado pelos deslocamentos observados através dos picos de DRX da Figura (4.1.2 inserida). Foi efetuada uma ampliação da região de $2\theta = 25\text{--}30^\circ$ (112). Mediu-se a distância interplanar apenas para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C. Com o aumento da temperatura, os picos de difração ficaram ligeiramente deslocados para maiores valores de 2θ ($27,74^\circ$ e $27,80^\circ$; respectivamente), o que indica que as distâncias interplanares foram tornando-se menores. Sendo $d = 3,2268$ e $3,2253$ Å para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C, respectivamente. Consequentemente, refletindo em menores parâmetros de rede e menores volumes (ver Tabela 4.1.2).

Tabela 4.1.3 lista as coordenadas atômicas para os átomos de Sr, Eu, W e O obtidos pelo refinamento Rietveld. Estes dados foram utilizados para modelar a célula unitária tetragonal $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. De acordo com estes dados, a distorção do ambiente é verificada principalmente nas coordenadas atômicas x, y, z para o átomo de O, enquanto para os átomos de Sr, Eu e W, demonstramos claramente que os átomos permanecem fixos em suas posições características. Este fenômeno é baseado na teoria de que os átomos de Sr (4b), Eu (4b) e W (4a) x, y, z estão em posições especiais, enquanto para os átomos de O (16 f) x, y, z , estão distribuídos em diferentes posições da rede cristalina [120].

TABELA 4.1.3 - Coordenadas atômicas usadas para modelar a célula unitária tetragonal SrWO₄:Eu³⁺, tratada a 900 e 1000 °C por 2 h.

Átomo	Sítio	SrWO ₄ : Eu ³⁺ (900 °C)			SrWO ₄ : Eu ³⁺ (1000 °C)		
		x	y	z	x	y	z
O	16f	0,2698	0,1164	0,0475	0,2343	0,1172	0,0455
Sr	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
Eu	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
W	4a	0	0,2500	0,1250	0	0,2500	0,1250

4.1.4. Representação da Célula Unitária para SrWO₄:Eu³⁺

A Figura 1.2 ilustra a representação esquemática de uma célula unitária tetragonal de SrWO₄:Eu³⁺ com um grupo espacial *I*4₁/a o qual foi modelado através do programa Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization (DCMSV) (Versão 3.2 DEMO) [121, 122].

Para a construção da célula unitária 1 x 1 x 1 de SrWO₄:Eu³⁺ (ver Figura 1.2) utilizamos dos parâmetros estruturais de rede e das coordenadas atômicas, listadas nas Tabelas 4.1.2 e 4.1.3. Na Figura 1.2, os cátions de Sr²⁺ e Eu³⁺ estão coordenados a oito átomos de oxigênios formando os grupos [SrO₈] e [EuO₈] com geometria distorcida do tipo dodecaedro [10, 23]. Os átomos de W estão coordenados a quatro átomos de oxigênio, formando o grupo [WO₄], com uma ligeira distorção na geometria tetraedral [10, 123]. Este comportamento foi verificado através da diferença dos ângulos das ligações entre os átomos de oxigênio, quando a temperatura de tratamento muda de 900 para 1000 °C (ver Tabela 4.1.4).

TABELA 4.1.4 - Valores dos comprimentos de ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo [WO₄].

[WO ₄]	α(°)	β(°)	Comprimento de Ligação (Å)
900 °C	104,1	120,8	1,88
1000 °C	107,3	114,0	1,74

TABELA 4.1.5 - Valores dos comprimentos de ligações e os ângulos formados entre o grupo [SrO₈].

[SrO ₈]	α(°)	β(°)	γ(°)	δ(°)	ε(°)	ζ(°)	η(°)	θ(°)	Comprimento de Ligação (Å)
900 °C	69,9	71,3	73,6	76,5	97,8	132,0	136,9	146,5	2,52; 2,51
1000 °C	67,8	73,0	76,6	79,1	97,5	128,0	137,7	148,6	2,60; 2,63

As Tabelas 4.1.4 e 4.1.5 mostram os valores dos ângulos e os comprimentos das ligações dos grupos [WO₄] e [SrO₈], determinados através da simulação do programa Diamond, obtidos pelos dados do refinamento Rietveld. Uma pequena variação entre os valores dos ângulos e os comprimentos das ligações é observada. Os resultados mostraram que o pó de SrWO₄:Eu³⁺ tem um pequeno grau de distorção a curta distância nos grupos [WO₄] e [SrO₈]. A adição de 1.0% Eu³⁺ na matriz de SrWO₄ e o efeito da temperatura provocaram algumas diferenças nos comprimentos das ligações, devido ao rearranjo dos grupos dentro da rede da matriz.

A estrutura do cristal de SrWO₄:Eu³⁺ é caracterizada pelo caráter iônico/ covalente entre as ligações de Sr–O e Eu–O, enquanto as ligações entre W–O apresentam caráter covalente [10, 39].

4.1.5. Análises espectroscópicas de Micro-Raman (MR)

À temperatura ambiente, o SrWO₄:Eu³⁺ pertence ao grupo espacial C_{4h}^6 ($I4_1/a$), contendo duas fórmulas na célula primitiva, a do Sr e a do WO₄. De acordo com a estrutura do cristal, as posições de Wyckoff são 4a para W, 4b para Sr e Eu, 16f para os átomos de O.

As representações irredutíveis dos modos normais podem ser obtidas como seguem [124]:

$$16f : 3A_g + 3B_g + 3E_g + 3A_u + 3B_u + 3E_u \quad (4.2.1)$$

$$4b : B_g + E_g + A_u + E_u \quad (4.1.3)$$

$$4a : B_g + E_g + A_u + E_u \quad (4.1.4)$$

As representações irreduzíveis das vibrações da rede do cristal de SrWO₄ em uma unidade celular podem ser obtidas a seguir:

$$\Gamma_{vib} = 3A_g + 5B_g + 5E_g + 5A_u + 3B_u + 5E_u \quad (4.1.5)$$

Com base no caráter do grupo pontual C_{4h} , os modos opticamente ativos no Raman (R) e no Infra-Vermelho (IV) são:

$$\Gamma_{vib} = 3A_g(R) + 5B_g(R) + 5E_g(R) + 4A_u(IR) + 4E_u(IR) \quad (4.1.6)$$

Os modos ativos do Raman podem ser empregados para estimar a ordem e desordem estrutural a curta distância de um material [21]. Para um cristal perfeito, o espectro Raman, consiste de linhas estreitas que correspondem a modos Raman permitidos os quais obedecem às regras de seleção. No caso de cristais desordenados, diferentes características são observadas nos espectros, tais como: i) alargamento das linhas de primeira ordem; ii) ativação dos fônons Raman proibidos, iii) aparecimento de bandas largas Raman refletindo a densidade de estados fônons, iv) deslocamento de alguns picos proporcional à concentração dos elementos constituintes e v) desdobramentos de picos que envolvem diferentes elementos que compartilham o mesmo sítio na rede [86]. As vibrações de AWO₄ são classificadas dentro de dois tipos, os modos internos e externos [44]. Isto ocorre devido ao fraco acoplamento entre o grupo iônico [WO₄] e o cátion Sr²⁺ [89]. Os primeiros modos pertencem às vibrações dentro da unidade molecular [WO₄] onde os centros de massa permanecem estacionários. O segundo é chamado de fônons de rede que corresponde aos movimentos dos cátion A²⁺ e as rígidas unidades moleculares. Os tetraedros [WO₄] apresentam simetria T_d quando estas são formadas por moléculas livres [125, 126]. Suas vibrações compõem de quatro modos internos (ν_1 (A₁), ν_2 (E), ν_3 (F₂) e ν_4 (F₂)), um modo de rotação livre ($\nu_{f.r.}$ (F₁)), e um modo de translação (F₂) [125]. Em redes moleculares cristalinas, sua simetria é reduzida para S₄. A presença de dois grupos XO₄ em cada célula primitiva altera a simetria para C_{4h} [13]. Todas as suas vibrações degenerativas são divididas [125, 126] devido ao efeito do campo cristalino [125]. Para a célula primitiva tetragonal do tipo scheelita [125, 127], existem 26 vibrações diferentes determinadas através dos cálculos da teoria de grupo [125, 128], Equação 4.1.5. Nas scheelitas, o primeiro membro par (g) é um modo ativo no Raman e o segundo membro ímpar (u) é ativo apenas no infravermelho (IV) [21]. Contudo apenas as vibrações 4A_u e 4E_u dos 5A_u

e $5E_u$ são ativos na frequência do IV, os outros modos restantes ($1A_u$ e $1E_u$) são vibrações acústicas. As vibrações $3B_u$ são modos silenciosos [125, 126]. Conseqüentemente, são esperados apenas 13 modos ativos no Raman em $SrWO_4$, como apresentado pela Equação (4.1.7) [21]. Estes modos são divididos em sete modos internos e seis modos externos, correspondentes a quatro translações e duas rotações (que envolvem interações com os átomos de Sr e os grupos $[WO_4^{2-}]$ como unidades rígidas) [86].

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (4.1.7)$$

Os intensos modos vibracionais ativos no Raman indicam uma forte interação entre os íons, que surgem principalmente das vibrações de estiramento e deformação das ligações a curta distância entre metal-oxigênio dentro do grupo aniônico [8].

As Figuras 4.1.5 e 4.1.6 ilustram os modos vibracionais dos grupos $[WO_4]$ e $[SrO_8]$ e os espectros Raman do pó $SrWO_4:Eu^{3+}$ nas frequências que variam de 50 a 1100 cm^{-1} , processado através do SGNH e obtidos nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h, respectivamente.

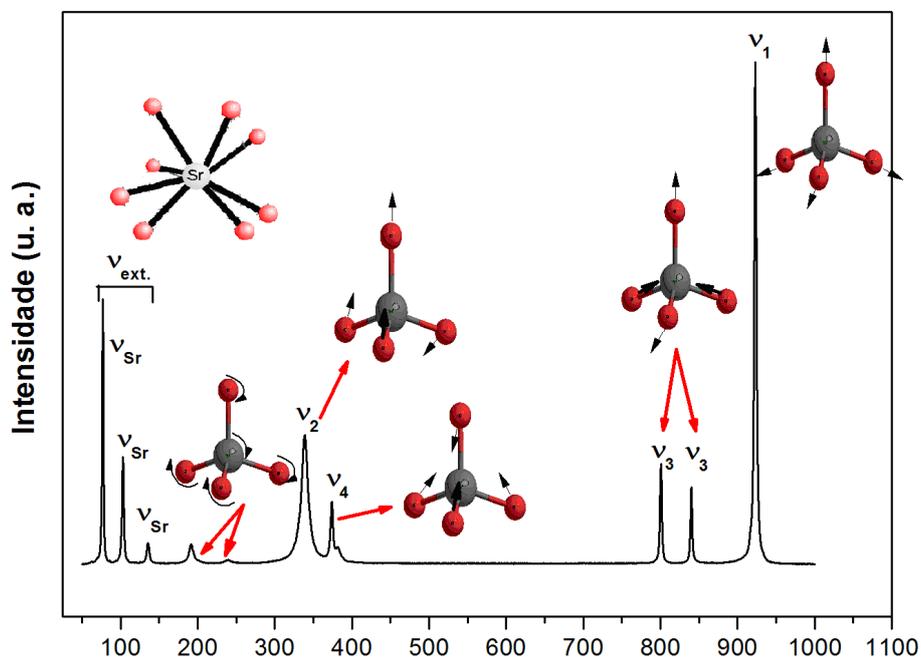


FIGURA 4.1.5 - Ilustração dos modos vibracionais dos grupos $[WO_4]$ e $[SrO_8]$ do pó $SrWO_4:Eu^{3+}$ processado através do SGNH tratado a 1000 °C por 2h.

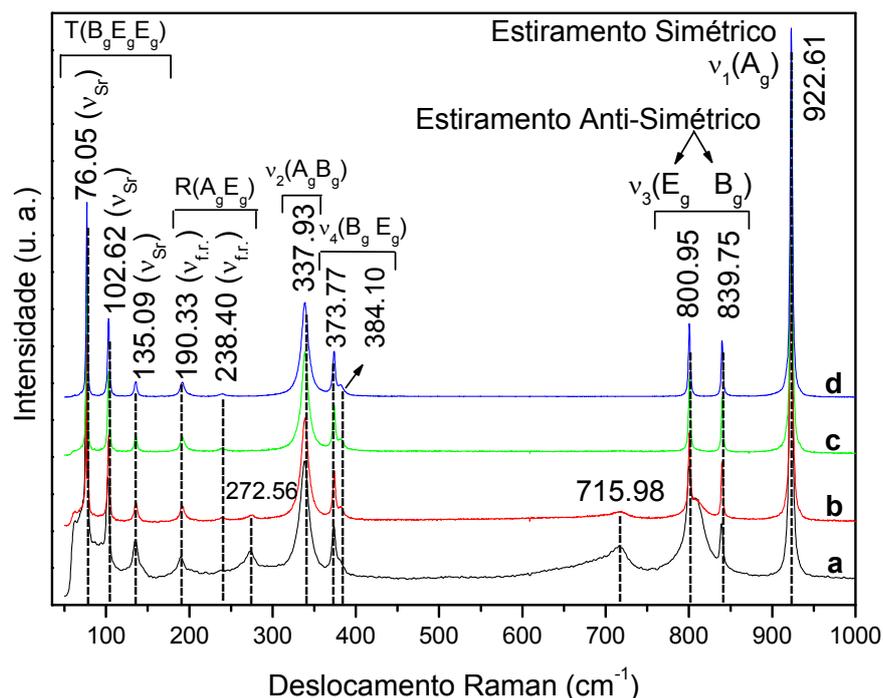


FIGURA 4.1.6 - Espectros MR obtidos à temperatura ambiente do pó $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ processado através do SGNH tratado em diferentes temperaturas.

Podemos observar através dos espectros, intensos e bem definidos picos Raman. Segundo BASIEV, et al. [128] esta característica se deve ao fato destes cristais apresentarem caráter covalente entre suas ligações. Como exemplo, o SrWO_4 apresenta ligações iônicas entre um cátion e o grupo molecular em cada cristal, enquanto as ligações covalentes dominam dentro do complexo molecular $[\text{WO}_4]$. Nestes cristais, os modos mais intensos correspondem às vibrações internas dentro do grupo tetraedro $[\text{WO}_4]$.

Através da Equação 4.1.7 pode-se prevê a existência de treze modos vibracionais nos espectros Raman, contudo, neste trabalho os espectros mostraram onze diferentes modos de energias vibracionais, em altas energias entre 1000 e 750 cm^{-1} apresentando modos de estiramentos simétricos e anti-simétricos, respectivamente, entre O–W–O; os modos de energias menores indicam os modos de torção entre W–O e Sr–O. Entre eles, existem três modos de vibrações A_g (922,61; 337,93 e 190,33 cm^{-1}), quatro B_g (839,75; 373,77; 337,93 e 76,05 cm^{-1}) e cinco E_g (800,95; 384,10; 238,40; 135,09 e 102,62 cm^{-1}). Os outros dois modos não

detectados podem estar sobrepostos por outros mais intensos ou terem o sinal muito baixo no espectro. Segundo BASIEV, et al. [129] ocorre uma sobreposição do modo $\nu_2(A_g)$ pelo $\nu_2(B_g)$ próximo a 337 cm^{-1} .

O pico Raman mais intenso em $922,61\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuído ao estiramento simétrico ν_1 do W–O, correspondendo às vibrações simétricas internas do grupo $[WO_4]$, enquanto o pico a $337,93\text{ cm}^{-1}$ é atribuído a deformação simétrica ν_2 de O–W–O. Os picos em $839,75$ e $800,95\text{ cm}^{-1}$ são designados como ν_3 do estiramento anti-simétrico W–O, e os picos em $373,77\text{ cm}^{-1}$ e $384,10\text{ cm}^{-1}$ são designados como ν_4 da deformação anti-simétrica O–W–O [124]. Os picos localizados em $238,40$; $190,33$; $135,09$ e $102,62\text{ cm}^{-1}$, assim como em $76,05\text{ cm}^{-1}$, são atribuídos aos modos rotacionais (A_g , E_g) e translacionais (B_g) [66]. Os modos externos são localizados entre $76,05$ a $135,09\text{ cm}^{-1}$, correspondendo aos modos de estiramento e flexão de Sr–O. Os modos de rotação livre de $[WO_4]$ são visíveis em $190,33$ e $238,40\text{ cm}^{-1}$. Os modos vibracionais analisados estão de acordo com as vibrações Raman [126]. Os espectros fornecem evidências para a presença da estrutura scheelita para todas as amostras. De acordo com os dados da literatura, todos os modos Raman observados para $SrWO_4:Eu^{3+}$ obtidos neste trabalho são característicos da estrutura tetragonal.

Os compostos tratados a 600 e 800 °C (ver Figura 4.1.6 (a e b)) mostra um pico largo referente ao modo interno ν_3 (E_g) em $800,95\text{ cm}^{-1}$; os picos característicos aos modos externos $\nu_{f.r.}$ são visíveis em $102,62$ e $76,05\text{ cm}^{-1}$. Amplos picos são observados em $715,98$ e $272,56\text{ cm}^{-1}$ para as amostras, Figura 4.1.6 ((a) e (b)), provavelmente isto é devido às fases adicionais, igualmente observados pelo DRX (ver Figura 4.1.2) desaparecendo com o aumento da temperatura, indicando que o grupo tetraedro $[WO_4]$ contém distorções a curta distância. Portanto, para as amostras $SrWO_4:Eu^{3+}$ processadas através SGNH nas temperaturas de 900 e 1000 °C podemos observar os modos ativos bem definidos mostrando estar ordenados a curta distância (ver Figura 4.1.6 (c) e (d)). Os espectros Raman para essas amostras não representaram mudanças significativas, indicando que a adição de 1.0% de európio foi incapaz de modificar os modos vibracionais de estiramentos, deformações e torções das ligações de W–O. Uma vez que o átomo de W está localizado no sítio B da estrutura scheelita. Este comportamento só é possível pelo

fato dos íons Eu^{3+} estarem substituindo os íons Sr^{2+} localizado no sítio A da matriz de SrWO_4 .

TABELA 4.1.6 – Modos vibracionais e simetria, bem como número de ondas observados para o SrWO_4 .

Modo Vibracional e Simetria		Número de Onda Observado (cm^{-1}) SrWO_4
Tetraedros Livres	Tetraedros na Rede	
T_d	C_{4h}	
$\nu_1(2A_1)$	$\nu_1(A_g)$	922,61
$\nu_3(2F_2)$	$\nu_3(B_g)$	839,75
	$\nu_3(E_g)$	800,95
$\nu_4(2F_2)$	$\nu_4(E_g)$	384,10
	$\nu_4(B_g)$	373,77
$\nu_2(2E)$	$\nu_2(A_g)$	337,93
	$\nu_2(B_g)$	337,93
Rotação ($2F_1$)	E_g	238,40
	A_g	190,33
Modos Externos	E_g	135,09
	E_g	102,62
	B_g	76,05

Através da Figura 4.1.6 é possível observar comportamentos distintos dos fônons nas frequências dos modos $\nu_1(A_g)$, $\nu_3(B_g+E_g)$, $\nu_4(E_g+B_g)$ e $\nu_2(A_g+B_g)$ onde seus valores estão ilustrados na Tabela 4.1.7, para os compostos obtidos em diferentes temperaturas. Analisando a Tabela 4.1.7 é possível observar a influência da temperatura na estrutura $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ do tipo scheelita. Com o aumento da temperatura, um pequeno deslocamento do pico Raman (cm^{-1}) para maiores frequências é notado para todos os modos vibracionais, onde os modos $\nu_1(A_g)$ e $\nu_3(B_g)$ permaneceram constantes para as amostras nas temperaturas de 800 a 1000 °C, já para o modo $\nu_3(E_g)$ foi constante apenas para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C. De acordo com a largura a meia altura dos picos Raman é perceptível a grande variação da amostra obtida a 600 °C em relação às demais amostras. Onde na primeira é observado um grande alargamento dos picos para todos os modos

vibracionais, e estes vão tornando-se mais finos e definidos com o aumento da temperatura. Este efeito pode ser explicado devido à formação de fases secundárias (ver Figura 4.1.2), provocando desordem na rede para as amostras obtidas nas temperaturas de 600 e 800 °C. Para estas amostras, podemos observar um desdobramento do modo vibracional $\nu_3(E_g)$, o que não foi notado para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C. Segundo a Ref. [86] para cristais desordenados o efeito de desdobramentos dos picos se deve ao fato de diferentes elementos compartilharem os mesmos sítios na rede. O mesmo autor relata que é esperado alargamentos dos picos Raman, e ativação dos fônons Raman proibidos, como foram observados para as amostras tratadas a 600 e 800 °C, em 715,98 e 272,56 cm^{-1} .

Porém, para as amostras obtidas em temperaturas maiores, é observada a formação da fase pura scheelita. Conseqüentemente, os alargamentos dos picos diminuem e suas intensidades aumentam sucessivamente com a definição dos picos Raman, revelando maior interação entre os átomos nos tetraedros WO_4^{2-} .

Todos estes fenômenos refletem diretamente nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária, mostrando estar de acordo com os dados obtidos através dos cálculos de Rietveld (ver Figuras 4.1.3 e 4.1.4). Outro fator que afeta a largura dos picos Raman é o tamanho e a distribuição das partículas.

TABELA 4.1.7 - Apresentam os deslocamentos, larguras a meia altura e intensidades dos picos Raman, para o grupo $[WO_4^{2-}]$, para os modos vibracionais internos em diferentes temperaturas.

(600 °C)	Deslocamento Raman (cm⁻¹)	Largura do Pico Raman $\Delta\nu$ (cm⁻¹)	Intensidade (u.a.)
$\nu_1(A_g)$	922,73	4,11	4517
$\nu_3(B_g)$	839,21	3,78	627
$\nu_3(E_g)$	808,15	25,47	907
$\nu_3(E_g)$	799,94	3,84	782
$\nu_4(E_g)$	375,40	21,30	212
$\nu_4(B_g)$	373,43	3,64	497
$\nu_2(A_g+B_g)$	339,34	12,95	1396
(800 °C)			
$\nu_1(A_g)$	923,04	3,36	15428
$\nu_3(B_g)$	839,84	2,47	2381
$\nu_3(E_g)$	809,64	17,93	643
$\nu_3(E_g)$	800,60	2,84	3262
$\nu_4(E_g)$	382,08	5,13	340
$\nu_4(B_g)$	373,96	3,68	1897
$\nu_2(A_g+B_g)$	339,03	10,76	4191
(900 °C)			
$\nu_1(A_g)$	923,04	3,09	12071
$\nu_3(B_g)$	839,84	2,37	1821
$\nu_3(E_g)$	800,42	2,69	2448
$\nu_4(E_g)$	382,07	5,27	246
$\nu_4(B_g)$	373,82	3,57	1378
$\nu_2(A_g+B_g)$	338,72	10,12	3142
(1000 °C)			
$\nu_1(A_g)$	923,04	3,07	22155
$\nu_3(B_g)$	839,84	2,33	3371
$\nu_3(E_g)$	800,74	2,50	4441
$\nu_4(E_g)$	382,01	5,01	429
$\nu_4(B_g)$	373,77	3,51	2501
$\nu_2(A_g+B_g)$	339,03	10,31	5445

4.1.6. EDSX

O acoplamento entre os sistemas de EDSX e de MEV tornam-se uma técnica muito útil para determinar a composição química em regiões de interesse de uma amostra por intermédio da quantificação ou do mapeamento de elementos químicos. O conjunto MEV-EDSX fisicamente se baseia no bombardeamento da superfície de um sólido com um feixe de elétrons (10 keV a 20 keV). A energia cinética dos elétrons secundários ou retroespalhados é convertida em sinais elétricos para a formação da imagem no MEV, enquanto que os raios X emitidos pela ionização das camadas eletrônicas internas dos átomos são detectados pelo equipamento de EDSX para a identificação dos elementos químicos [130].

A técnica analítica de EDSX foi empregada neste trabalho com a intenção de obter informações sobre a composição dos elementos presentes nos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, analisando indícios de diferentes elementos que possa vir a influenciar o comportamento das propriedades morfológicas ou ópticas do material.

A Figura 4.1.7 (a–d) indica claramente que as amostras são compostas de Sr, W, O e Eu, onde seus picos foram obtidos como esperados, os quais fazem parte da composição química do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. As amostras foram dopadas com 1.0% Eu^{3+} , assim se explica a pequena intensidade dos picos. Segundo a tabela de energia para análise de EDSX [131] os sinais ocorrem aproximadamente a Sr ($L\alpha = 1,806$ e $K\alpha = 14,140$ keV), W ($L\alpha = 1,774$ e $K\alpha = 8,396$ keV), O ($K\alpha = 0,525$ keV), Eu ($L\alpha = 5,845$ e $M = 1,131$ keV) e Cl ($K\alpha = 2,621$ keV). Todos os sinais obtidos nos espectros de EDSX (Figura 4.1.7) mostraram estar de acordo com a Tabela de energia. Podemos observar nos espectros de EDSX (Figura 4.1.7 (a) e (b)) que as amostras tratadas a 600 e 800 °C mostraram picos referente ao Cl, onde suas intensidades foram diminuindo até ocorrer o seu total desaparecimento, conforme o aumento da temperatura, estando de acordo com os dados obtidos através dos espectros de DRX (ver Figura 4.1.2) e Raman (ver Figura 4.1.6) mostrando, claramente, uma mistura de fase. Para as amostras a 900 e 1000 °C não foram observados sinais do Cl (Figura 4.1.7 (c) e (d)), estando de acordo com os dados obtidos através do DRX e Raman, onde foi verificada a presença de apenas cristais de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. O sinal do Sr sobrepõe ao sinal do W, devido a uma proximidade de suas energias ($L\alpha = 1,806$ e $1,774$ keV, respectivamente).

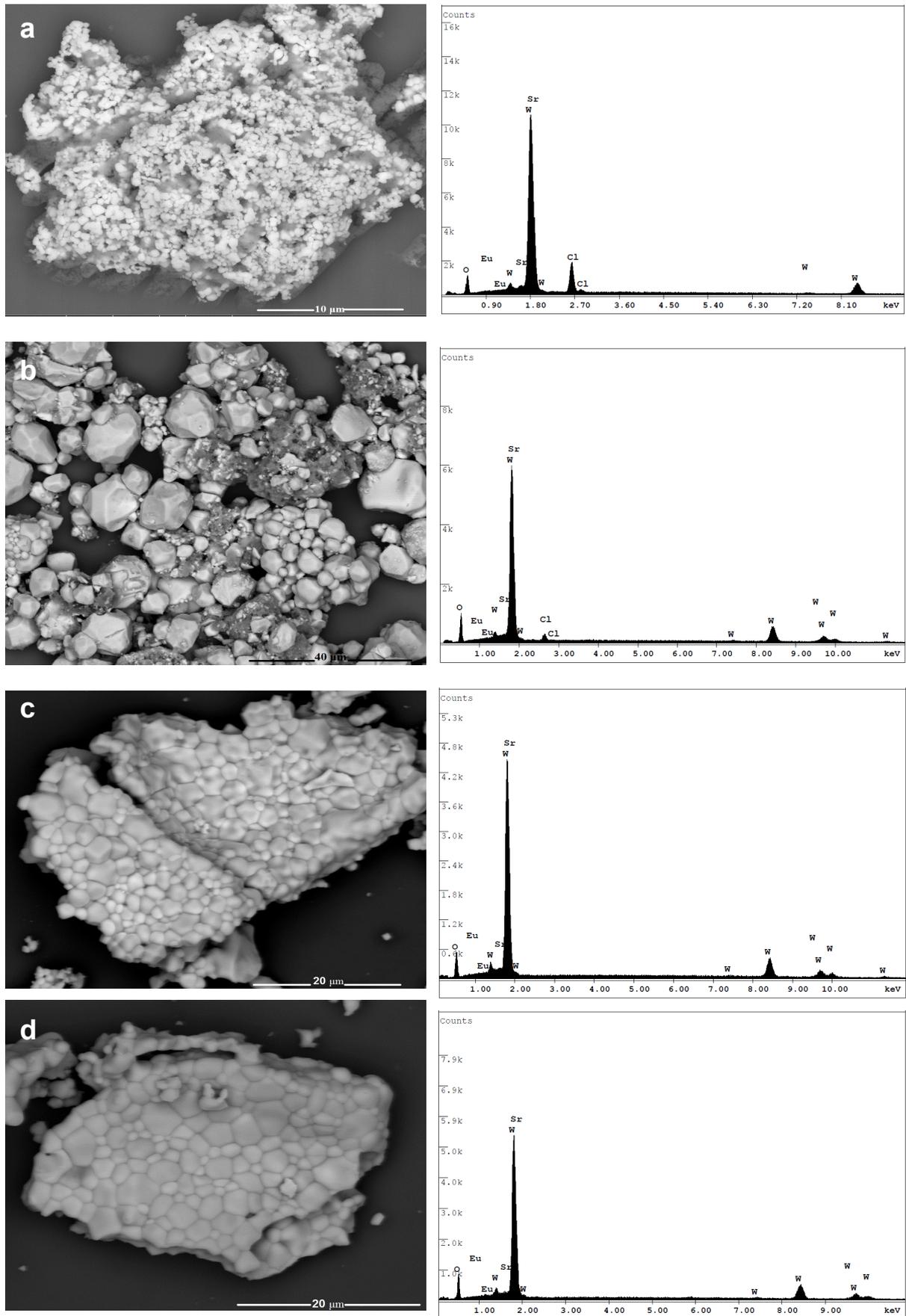


FIGURA 4.1.7 (a-d) - Espectro de EDSX do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2h, sintetizado pelo método SGNH.

4.1.7. FEG-SEM: Morfologia e Mapeamento de elementos por EDSX

As Figuras 4.1.8 a 4.1.11 Ilustram as morfologias e os mapeamentos por EDSX da fase $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, obtidos em diferentes temperaturas.

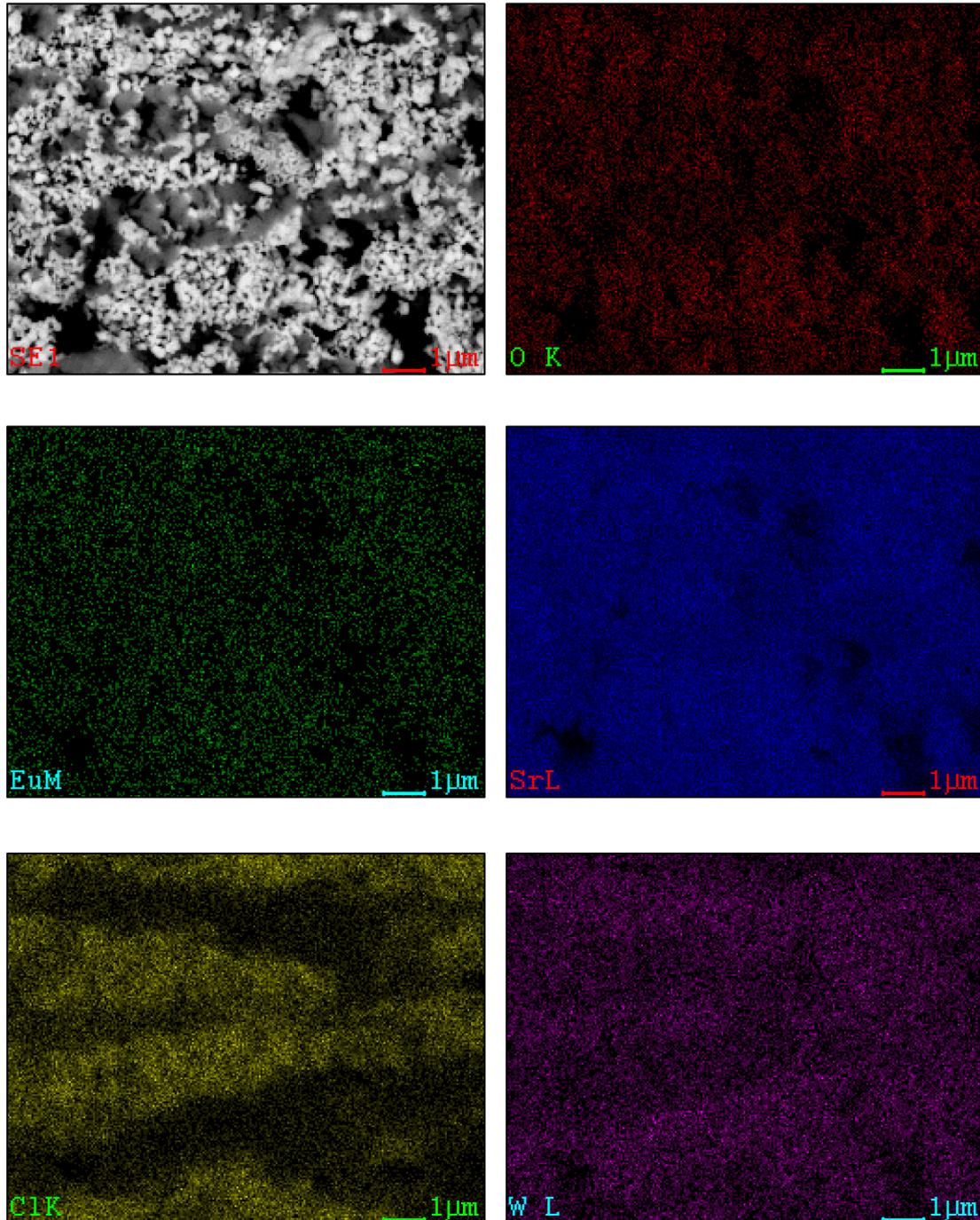


FIGURA 4.1.8 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 600 °C por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.

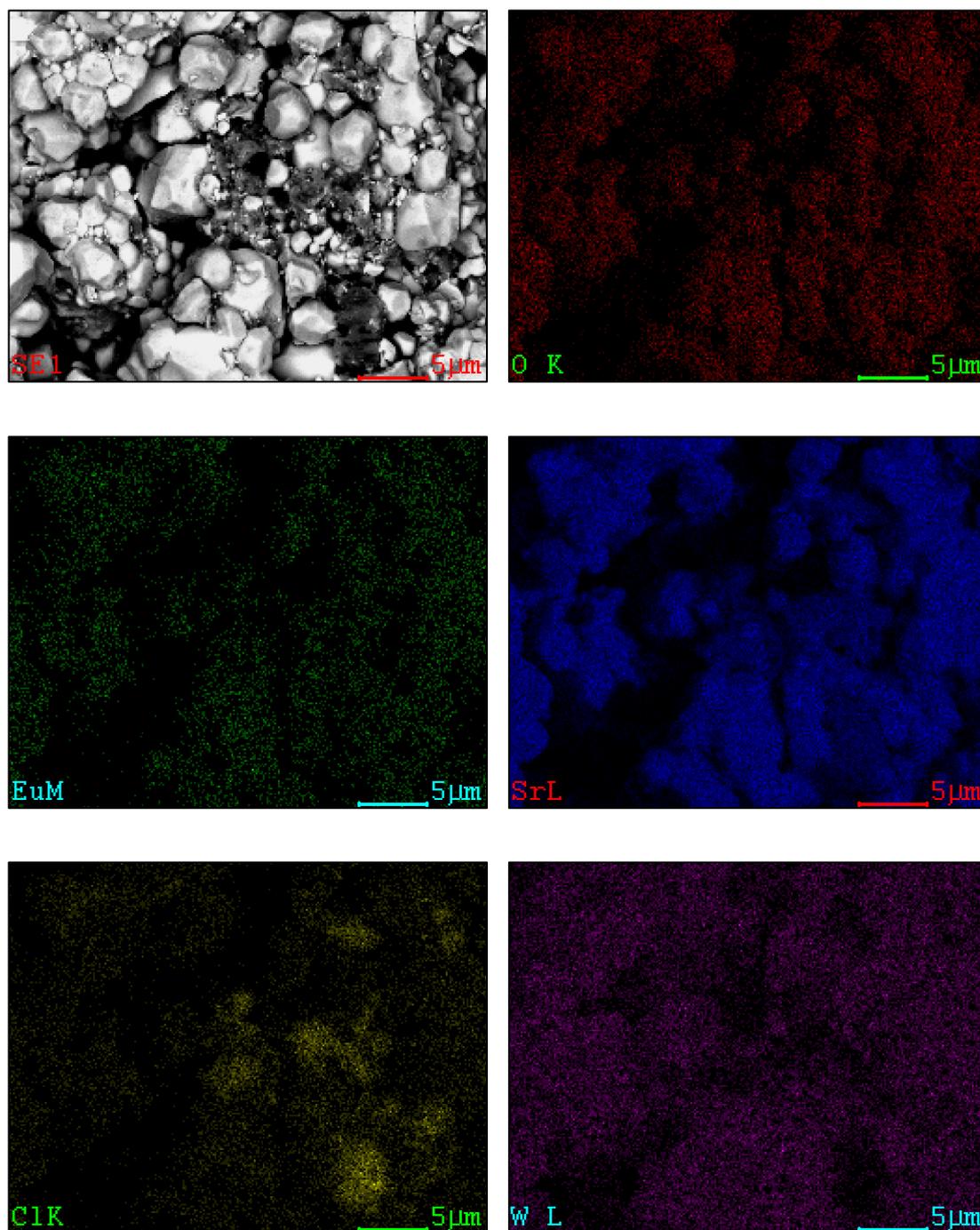


FIGURA 4.1.9 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.

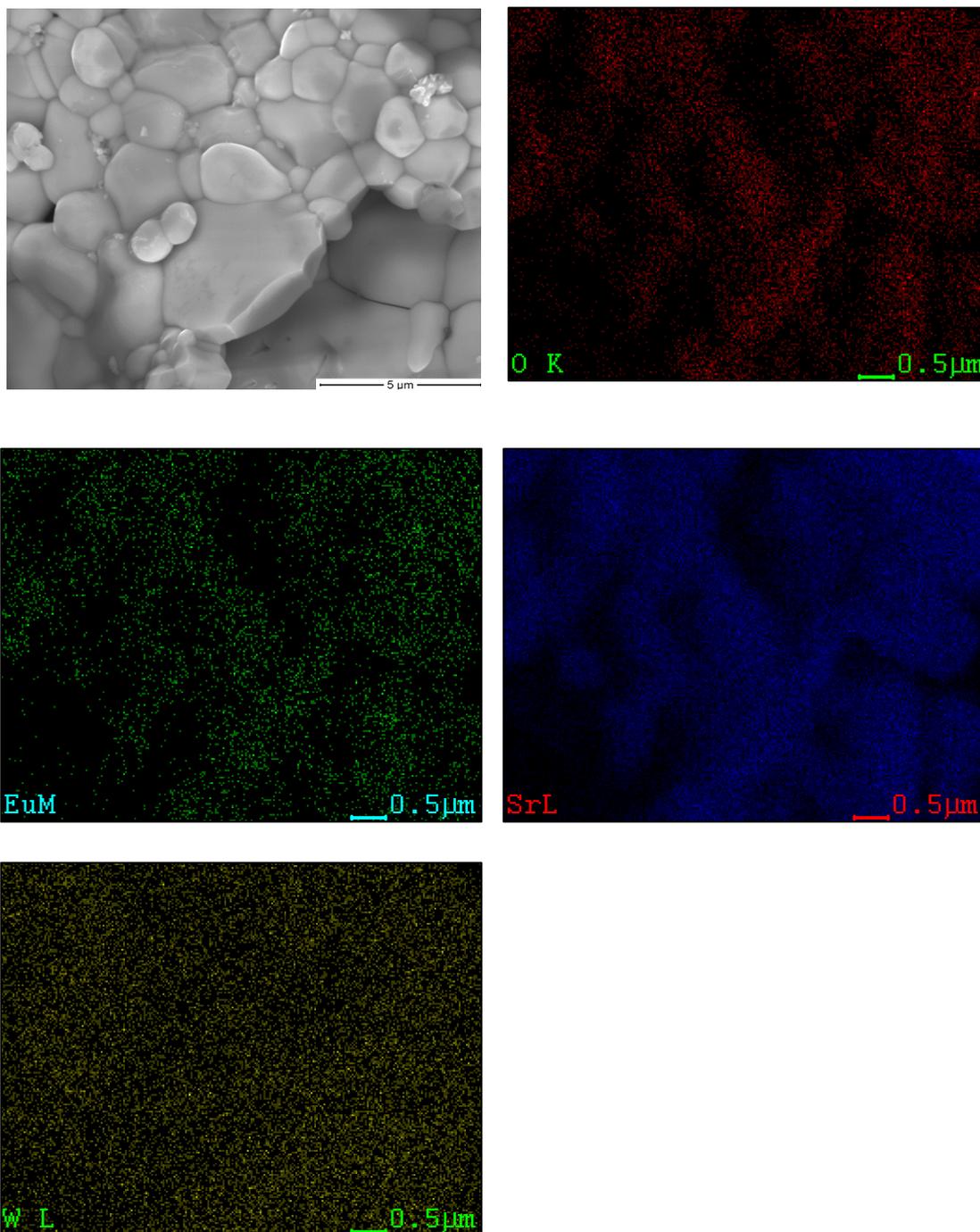


FIGURA 4.1.10 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.

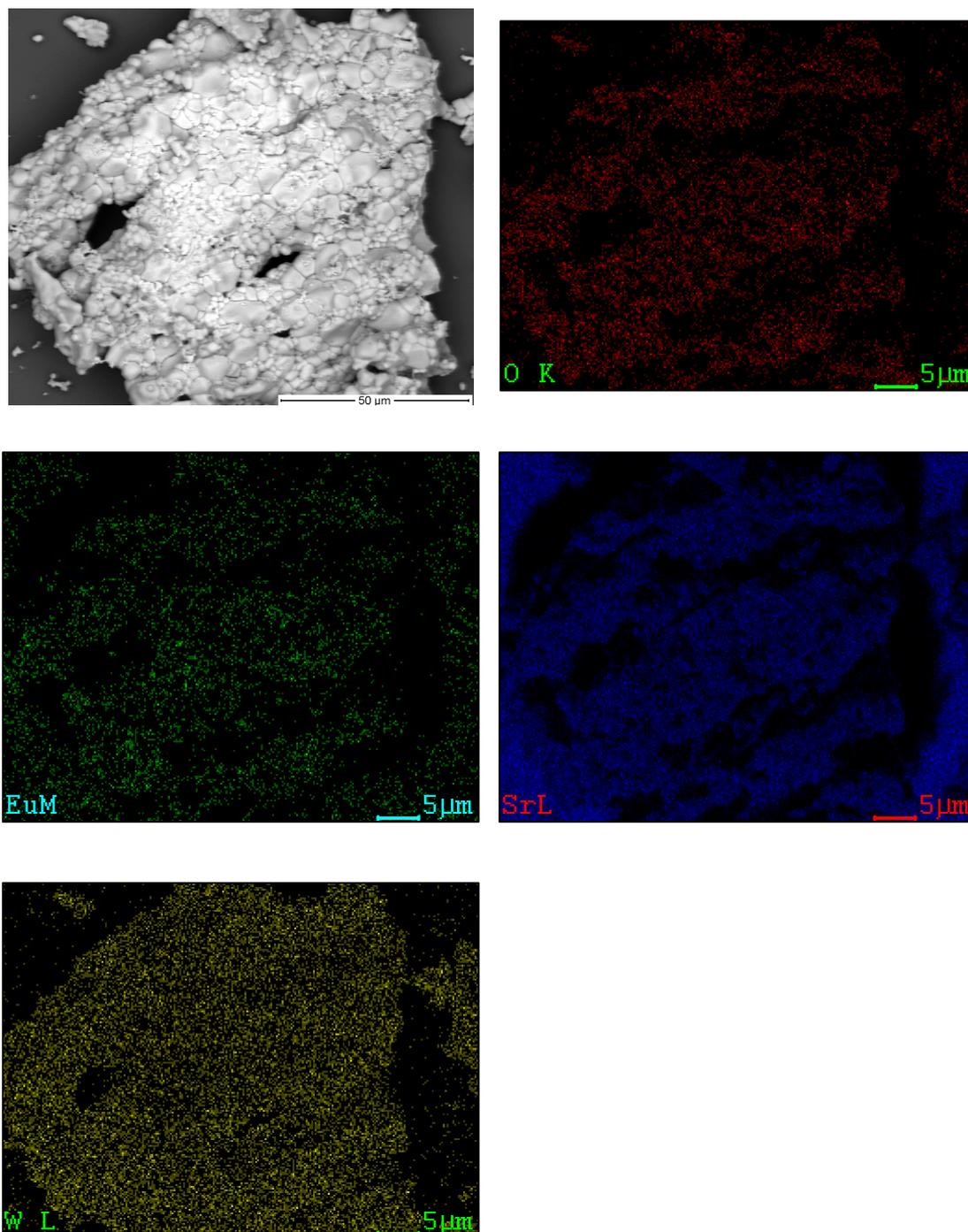


FIGURA 4.1.11 - Micrografias de FEG-SEM, e mapeamento de elementos por EDSX da amostra de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas, sintetizada pelo processo SGNH.

Diferentes morfologias podem ser formadas mediante o uso de diferentes métodos de preparação, pH da solução inicial, adição de surfactantes, concentração de dopantes, tempo de processamento e temperaturas de tratamentos térmicos, resultando em modificações no crescimento do cristal. Cristais ABO_4 (A = Ca, Sr, Ba, Pb e B = W, Mo) têm sido sintetizados com sucesso, apresentando diferentes morfologias, assemelhando-se a bigodes de gatos, octaédros, espinha de peixes, cavidades/ buracos, bastões, fios, cones duplos, tipo tesouras, flores, lanças e placas [60-62, 64, 66, 132, 133].

Neste trabalho, como revelado pela análise de micrografias FEG-SEM, podemos observar a influência da temperatura na morfologia do material. Para a amostra tratada a 600 °C notamos a presença de pequenas partículas agregadas de forma regular formando pequenas esferas e de tamanhos variados de aproximadamente 179,1; 300,0; 755,7 nm e 1,366 μ m. Para a amostra a 800 °C as partículas apresentam uma morfologia que exibe um octaedro facetado (Figura 4.1.9). A alta concentração dessas partículas revela um aglomerado com distribuição de tamanhos de partículas polidispersas (diferentes tamanhos e larguras), aproximadamente 7,496 e 11,79 μ m. Nestas mesmas micrografias (Figuras 4.1.8 e 4.1.9) é notada a presença de uma segunda morfologia e desta vez sem forma, assemelhando-se a espumas. De acordo com os dados do EDSX, esta partícula é referente aos átomos de cloro (Cl). Evidenciando e confirmando os dados obtidos através do DRX e MR (ver Figura 4.1.2 e 4.1.6, respectivamente), onde mostram a formação de fases secundárias. Porém, com o aumento da temperatura, as pequenas partículas coalescem dentro das partículas maiores, originando a morfologia do material, formando partículas grandes com formato de placas, que se assemelham a cascos de tartarugas. No estágio final, em altas temperaturas os processos de coalescência intensificam e, conseqüentemente, favorece a formação de partículas grandes. Podemos observar que o aumento da temperatura favorece um aumento significativo das nanopartículas para todas as amostras formando agregados bem definidos, com formas irregulares e de diversos tamanhos (ver Figuras 4.1.10 e 4.1.11). Os pós apresentaram superfícies homogêneas sem nenhuma rachadura e poros.

A coalescência promove [8] uma grande taxa de nucleação levando a um grande número de núcleos formados e aglomerados [134] gerando um

crescimento de partículas agregadas. De acordo com a Ref. [64] os crescimentos dos cristais são controlados pela nucleação. No desenvolvimento do crescimento é mantido um controle cinético, durante o qual os micro-cristalitos passam por sucessivos processos de evolução.

A morfologia irregular observada revela características do método de síntese adotado (método sol-gel) para a preparação do material $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Estes resultados mostraram que a variação de temperatura de tratamento térmico é uma importante variável, capaz de influenciar no processo de crescimento e, conseqüentemente, na média da distribuição dos tamanhos das mesmas (largura e altura) de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (ver Figura 4.1.12 a–d).

Nas Figuras dos mapeamentos (4.1.8 a 4.1.11) para todas as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram observadas os elementos Sr, W, O e Eu. As regiões onde ocorrem uma elevada densidade de pontos sugerem uma grande predominância ou concentração do elemento determinado. Podemos observar nas imagens de mapeamento uma maior concentração de W em relação ao Sr e O na matriz de SrWO_4 . É observado nas imagens que o elemento Eu apresenta em pequena quantidade em relação a todos os outros elementos, porém, ocorre um aumento da concentração e na densidade dos pontos vistos, devido ao aumento da temperatura. De acordo com os mapeamentos das amostras a 600 e 800 °C, observamos a presença do elemento Cl, que é verificado por uma diminuição na tonalidade da cor amarela nas respectivas regiões, mostrando que à medida que a temperatura aumenta o Cl desaparece.

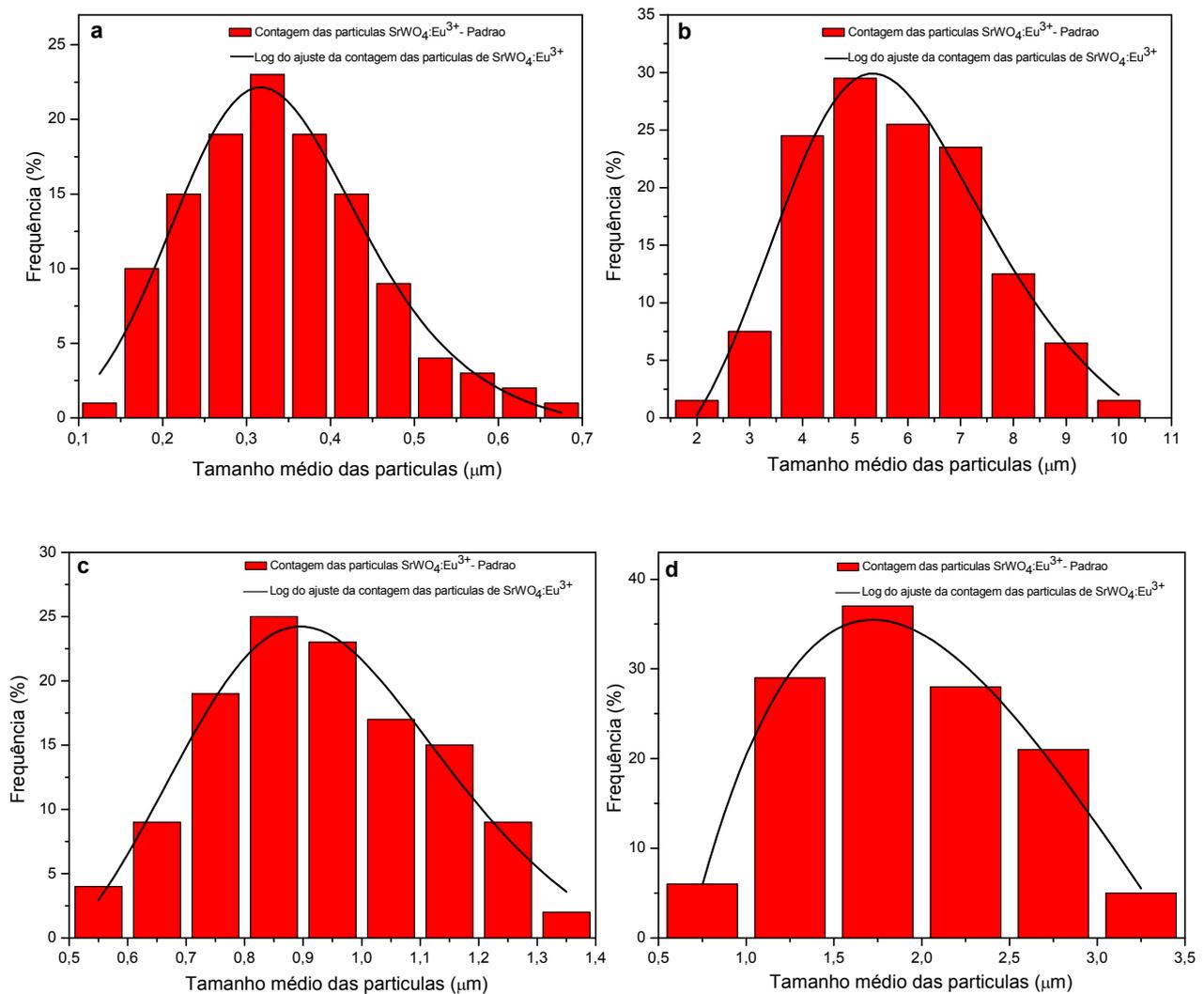


FIGURA 4.1.12 – Distribuição do tamanho médio das partículas de SrWO₄:Eu³⁺ processado através do SGNH nas temperaturas de (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.

A Figura 4.1.12 mostra a distribuição do tamanho médio das partículas de SrWO₄:Eu³⁺ processados através da rota SGNH obtidos em diferentes temperaturas. Através das micrografias de FEG-SEM permite estimar a média da distribuição das partículas a partir da contagem de aproximadamente 130 partículas (Figura 4.1.12 a–d). Para a contagem das partículas foi utilizado o programa ImageJ. Sendo representadas através de histogramas as quantidades de partículas (%) relacionando com o tamanho médio das mesmas (µm). Os pós obtidos nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C exibiram uma distribuição na faixa de 0,125 a 0,675 µm; 2 a 10 µm; 0,55 a 1,35 µm e 0,75 a 3,25 µm; respectivamente. Onde 91% das partículas obtidas a 600 °C apresentaram uma largura média de 0,175 – 0,475 µm com máximo de distribuição em 0,325 µm, já para as amostras a

800 °C, 87% das partículas apresentaram uma largura média de 12,5 – 24,5 µm com um máximo de distribuição de 5 µm. Para as amostras na temperatura de 900 °C, 79% das partículas apresentam uma largura média de 0,75 – 1,15 µm com máximo de 0,85 µm. E as amostras obtidas na temperatura de 1000 °C; 91,3% das partículas apresentaram uma largura média de 1,25 – 2,75 µm com um máximo de distribuição de 1,75 µm. As diferenças de tamanhos das partículas são causadas pela influência da variação da temperatura. Esta variação de temperatura promove um aumento na distribuição média das partículas como resultado do processo da coalescência. Estes resultados mostram que a temperatura é uma importante variável, o qual é capaz de influenciar no processo de crescimento das partículas.

4.1.8. Análises espectroscópicas de absorção no ultravioleta visível (UV-Vis)

Através dos espectros de absorbância é possível exibir uma forma típica de obter informações sobre as estruturas dos materiais. De acordo com WOOD e TAUC [135] estas absorções estão associadas a estados localizados no “band gap” com os defeitos estruturais. Assim, novos níveis aparecem no “band gap” e estes por sua vez estão ligados aos defeitos em relação à estrutura ideal [18].

A equação proposta por WOOD E TAUC [135] foi usada para estimar a energia do “band gap” óptico E_{gap} . De acordo com estes autores a E_{gap} está relacionada com a absorbância e o fóton de energia, sendo mostrada a seguir:

$$h\nu\alpha \propto (h - E_{\text{gap}})^2 \quad (4.1.8)$$

onde α é a absorbância, h é a constante de Planck, ν é a frequência e E_{gap} é a energia do band gap óptico. Contudo, E_{gap} foi determinado pela extrapolação da parte linear da curva ou cauda. A combinação da absorbância e as medidas de fotoluminescência revelam os níveis de energia do material [59]. Esta energia está associada com a diferença entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC).

Foram realizadas medidas de espectroscopia de UV-Vis no modo de refletância difusa para determinar o “gap” dos pós de SrWO₄: Eu³⁺ em função da

variação de temperatura. Os dados de refletância foram convertidos em absorbância, obtendo-se o gráfico de absorbância *versus* energia (eV).

Os valores da E_{gap} obtidos através da análise da espectroscopia UV-Vis são mostrados na Figura 4.1.13.

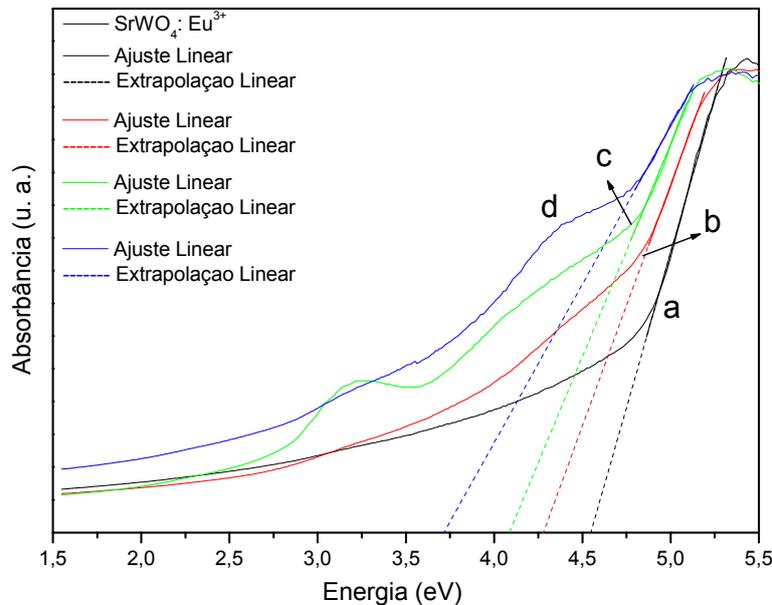


FIGURA 4.1.13 - Espectros de absorbância de UV-Vis para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.

Alguns trabalhos publicados na literatura fazem uma análise da evolução da E_{gap} com a temperatura, tempo de processamento, tipos de precursores [130], etc.

Segundo SANTOS, et al. [20], a influência da temperatura na obtenção de SrWO_4 apresentam valores da E_{gap} de 4,7 e 4,5 eV para filmes finos tratados a 700 e 600 °C por 2 h, respectivamente, salientando que aumentando a temperatura, a energia de gap aumenta. Isso se deve ao fato de que na temperatura de 600 °C a densidade de estados localizados na energia de gap é maior. SCZANCOSKI, et al. [8] apresentou valores de E_{gap} de 4,36; 4,49; 4,59; 4,68; e 4,43 eV para os pós obtidos através do método de micro-ondas a 140 °C por 0,5; 1; 2; 5 e 8 h, respectivamente, os autores relatam que o aumento da energia E_{gap} não está relacionado com o grau de ordem-desordem do sistema, visto que estão ordenados a curta e longa distância, comparados com os dados de DRX e MR, mas estão

relacionados com o grau de distorção no grupo $[\text{WO}_4]$, provocado pelas influências das micro-ondas. ORHAN, et al. [23] relatou valores de E_{gap} de 5,76 e 4,61 eV para filmes finos a 600 e 400 °C por 4 h, respectivamente, mostrando que novos níveis aparecem na banda proibida ou “band gap” e estes estão ligados a defeitos em relação à estrutura ideal, indicando um aumento da desordem estrutural a 400 °C e, conseqüentemente, diminuindo a energia E_{gap} . MAURERA, et. al. [9], LOU e COCIVERA, et al. [65] obtiveram valores de E_{gap} de 5,78 e 4,9 eV para filmes finos tratados a 400 °C por 4 h e 700 °C por 1 h, respectivamente. A literatura tem relatado que a E_{gap} está associada com a presença de níveis intermediários dentro do “band gap” dos materiais. Estes níveis de energia são dependentes do grau de ordem-desordem na rede. Assim, um aumento da organização estrutural na rede leva a uma redução destes níveis de energia intermediários e, conseqüentemente, aumentando os valores da E_{gap} . Entretanto, estes resultados são muito diferentes dos valores obtidos neste trabalho.

Como pode ser visto na Figura 4.1.13 (a–d), o aumento da temperatura de tratamento levou a uma redução na E_{gap} , os valores estão ilustrados na Tabela 4.1.8. Através destes espectros é possível verificar que a E_{gap} é dependente da temperatura de tratamento. De acordo com as Refs. [8-10, 20, 23, 65, 89, 136], os valores da E_{gap} para os pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos neste trabalho podem estar associados com a presença de níveis de energia intermediários dentro do “band gap” com os defeitos na estrutura. Assim as variações das energias E_{gap} não estão relacionadas com o grau de ordem-desordem do sistema, visto que estão ordenados a curta e longa distância comparados com os dados de DRX e do Refinamento de Rietveld (ver Figuras 4.1.2 - 4.1.4) e pelos dados de MR (ver Figura 4.1.6), mas estão relacionados com o grau de distorção causado dentro do grupo tetraedral $[\text{WO}_4]$ provocado pela influência da temperatura. Estes comportamentos indicam que a densidade de estados localizados dentro do “band gap” das amostras tratadas a 1000 °C são maiores do que em relação às demais amostras. Esta diminuição da energia E_{gap} é observada para todas as amostras sem e com dopagem do íon Eu^{3+} , com a elevação da temperatura. Acreditamos que estas variações nos valores das energias E_{gap} podem estar relacionadas com outros fatores, tais como: método de preparação, forma (cristais, filmes ou pós), morfologia das partículas, temperatura de tratamento térmico, tempo de tratamento e processamento, influências de

precursores e impurezas. Todos estes fatores resultam em diferentes defeitos estruturais, tais como: vacâncias de oxigênios e distorções nas ligações, que são capazes de promover a formação de níveis intermediários no “band gap”.

Observamos comportamentos distintos entre as bordas de absorção com a elevação da temperatura, principalmente nas bordas dos ajustes lineares onde ocorre uma diminuição. Nas temperaturas de 600 e 800 °C vemos um suave declive da borda de absorção em relação às amostras tratadas a 900 e 1000 °C que mostram absorções abaixo das bordas exponenciais. WOOD E TAUC [135] referem a esta parte a uma fraca absorção, sendo sensível às propriedades estruturais dos materiais, pureza e método de preparação correspondendo aos defeitos induzidos, confirmando os dados obtidos.

TABELA 4.1.8 - Comparação entre os valores da energia E_{gap} para os pós SrWO_4 e $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes temperaturas.

Amostras	Forma	Temperatura (°C)	Tempo (h)	E_{gap} (eV)
SrWO_4, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Pó	600	2	- ; 4,55
SrWO_4, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Pó	800	2	4,43; 4,28
SrWO_4, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Pó	900	2	3,68; 4,08
SrWO_4, $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Pó	1000	2	2,31; 3,71

Essas relações de ordem-desordem e/ou distorções estruturais, se devem às interações dos grupos Sr-O e W-O com o efeito provocado pela introdução de impurezas como no caso o íon Eu^{3+} e a influência da variação da temperatura. Essas interações resultam em distorções nos ângulos (α , β) e nos comprimentos das ligações, refletindo diretamente nas variações dos parâmetros de rede e volume da rede celular (ver Tabela 4.1.2), provocando diferentes graus de defeitos, que resultam em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a BV e BC [84], consequentemente, tendo efeito direto no comportamento das propriedades ópticas do material.

A Figura 4.1.14 exhibe as possíveis distorções nos grupos de $[\text{WO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$, consequentemente, no grupo $[\text{EuO}_8]$. As interações mais importantes, que influenciarão significativamente nas respostas das energias E_{gap} são as que ocorrem

nos grupos de $[WO_4]$, pelo fato das transições eletrônicas ocorrerem dentro desse grupo tetraédrico [84].

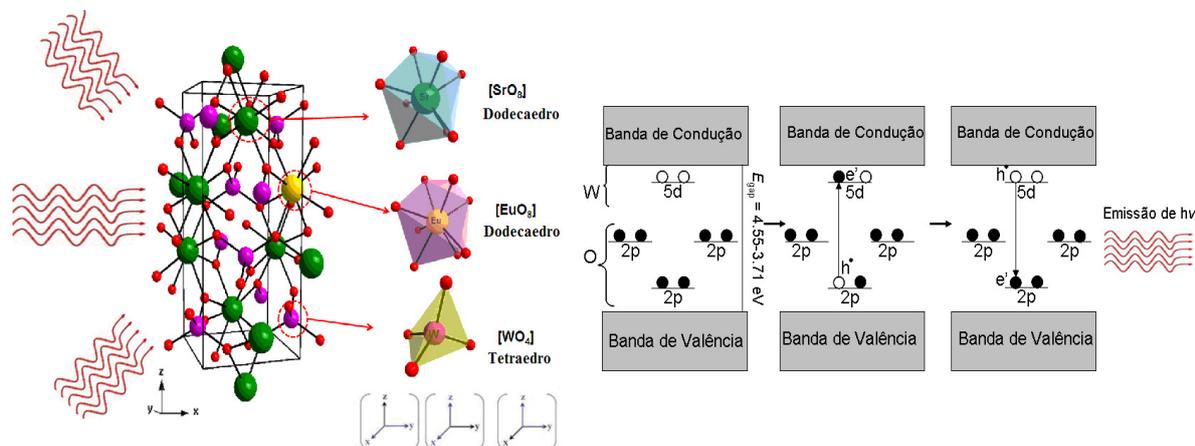
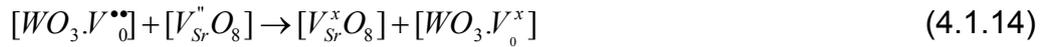
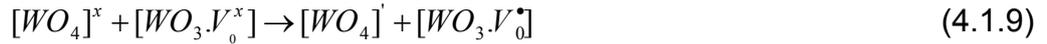


FIGURA 4.1.14 - Possíveis distorções nos grupos de $[WO_4]$, $[SrO_8]$ e $[EuO_8]$.

Diferentes tipos de defeitos estruturais podem aparecer nos cristais de $SrWO_4$ puros e ou dopados $SrWO_4:Eu^{3+}$. Nós atribuímos a estes defeitos a formação de vacâncias provocadas pela introdução do íon Eu^{3+} na rede, devido à necessidade de compensações de cargas, e pela influência da variação de temperatura levando, conseqüentemente, a uma distorção da rede. Segundo a literatura [17] vacâncias de oxigênio induzem a novas energias no “band gap” e podem ser atribuídas as vacâncias formadas pelo tungstênio-oxigênio. Baseado nestas informações sugerimos que antes da completa cristalização, a estrutura é composta de uma mistura aleatória de grupos de $[WO_x]$ ($x = 3$ e 4) que é acompanhada por distorções, levando à formação de $[WO_3.V_o^z]$ ligados ao Sr, onde o $V_o^z = V_o^x, V_o^{\bullet}, V_o^{\bullet\bullet}$. As vacâncias de oxigênio no tungstênio ocorrem em três diferentes estados de carga, como: $[WO_3.V_o^x]$ apresenta dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$ e é neutro em relação à rede, ao complexo monoionizado $[WO_3.V_o^{\bullet}]$ que tem apenas um elétron desemparelhado \uparrow , e o complexo $[WO_3.V_o^{\bullet\bullet}]$, que é duplamente ionizado em relação à rede, não sendo capaz de armadilhar elétrons.

Em altas temperaturas o grupo $[WO_4]$ é freqüentemente encontrado, formando $[WO_4]-[WO_4]$ numa estrutura ordenada, desde que os átomos de W estejam rodeados de quatro oxigênios. Em $SrWO_4:Eu^{3+}$, os íons Eu^{3+} são esperados substituir os íons Sr^{2+} , sendo difícil manter um balanço de carga. Quando um íon

metálico trivalente como o Eu^{3+} é incorporado dentro da rede hospedeira e substituído por um íon metálico bivalente, um balanço de carga é necessário. Assim dois complexos formados pelo grupo $[\text{EuO}_8]^\bullet$ substituem três espécies de $[\text{SrO}_8]$ para balancear a carga, criando dois defeitos positivos $[\text{EuO}_8]^\bullet$ e um defeito negativo $[\text{V}_{\text{Sr}}''\text{O}_8]$. Antes da excitação do doador, um buraco no acceptor e um elétron no doador são criados, de acordo com a notação de KRÖGER E VINK [137]:



Em uma estrutura desordenada, vacâncias de oxigênio podem ocorrer em diferentes estados de carga. Os complexos formados pelos grupos $[\text{WO}_3.\text{V}_0^x]$ e $[\text{V}_{\text{Sr}}^x\text{O}_8]$ capturam elétrons e são neutros em relação à rede, porém, as espécies de $[\text{WO}_4]^'$, $[\text{V}_{\text{Sr}}''\text{O}_8]$ e $[\text{V}_{\text{Sr}}'\text{O}_8]$ agem como doadores de elétrons, enquanto a vacância de oxigênio formada pela espécie $[\text{WO}_3.\text{V}_0^\bullet]$ é uma espécie doadora e acceptora de elétrons, assim tendem a armadilhar elétrons e/ ou buracos e por fim o complexo formado pelas espécies $[\text{WO}_3.\text{V}_0^{\bullet\bullet}]$ e $[\text{EuO}_8]^\bullet$ são acceptoras de elétrons e agem como armadilhamento de elétrons [17, 115, 138].

Estas equações sugerem que a vacância de oxigênio formada pelos elétrons armadilhados na BV é necessariamente requerida para a transição de um buraco na BC numa estrutura desordenada [17, 115, 138].

Sistemas sob elevadas temperaturas proporcionam a formação de complexos compostos pelas espécies $[\text{WO}_4]^x$ e $[\text{EuO}_8]^\bullet$, favorecendo o processo de emissão. Materiais fotoluminescentes sem a dopagem de impurezas como os elementos de terras raras fazem com que suas propriedades estejam relacionadas

diretamente com grau de ordem-desordem do sistema. Uma desordem no material resulta em uma melhor emissão fotoluminescente quando comparada com uma estrutura totalmente cristalina, ou seja, ordenada. A dopagem de $[EuO_8]^*$ na rede cristalina com a substituição parcial dos grupos $[SrO_8]$ promove a desordem do sistema e favorece as propriedades fotoluminescentes [76].

Diferentes mecanismos são responsáveis pelo comportamento da fotoluminescência dos íons Eu^{3+} dopado na matriz de $SrWO_4$, como: desordem ou distorções causados pelos complexos citados acima (ver Equações 4.1.9 a 4.1.14) e uma distorção intrínseca no tetraedro $[WO_4^{2-}]$ ordenado a curta distância.

4.1.9. Fotoluminescência (FL)

A FL do íon Eu^{3+} é sensível à simetria local da rede, podendo ser usado como uma sonda intrínseca para mapear as mudanças no ambiente químico em relação às dimensões da rede e a simetria para os diferentes tipos de nanocristais [62, 63]. Figura 4.1.15 mostra os espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz de $SrWO_4$, monitorando a emissão do Eu^{3+} referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 616 nm.

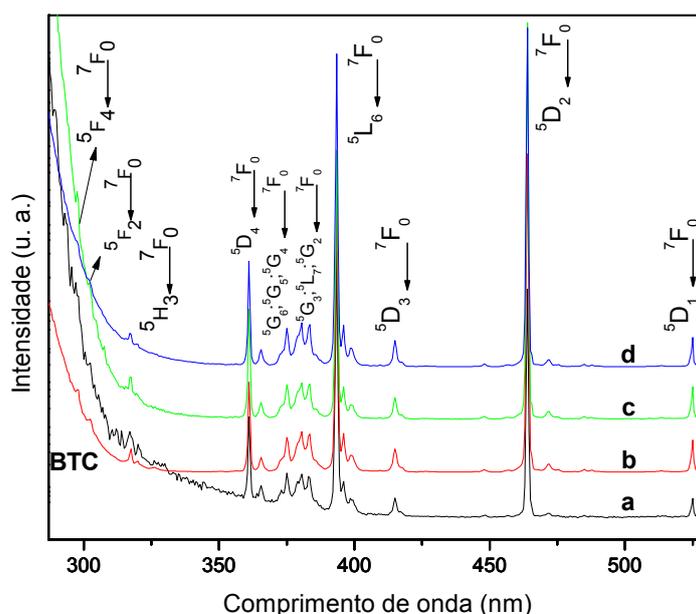


FIGURA 4.1.15 - Espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz $SrWO_4$ tratado termicamente a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h, monitorando a emissão deste íon em 616 nm, referente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

Figura 4.1.15 representa os espectros de excitação que foram realizados na faixa de 250–550 nm. Na faixa espectral de 310 a 475 nm, são visíveis as linhas finas do íon Eu^{3+} devido às transições $4f \leftrightarrow 4f$ atribuídas às transições ${}^5L_J \leftarrow {}^7F_0$ ($L = D, G, H, L$ onde $J = 0-7$) para todas as amostras. Segundo BINNEMANS, et al. [139] as transições de interesse em um espectro de absorção são: ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ (17200 cm^{-1}), ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ (19000 cm^{-1}), ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ (21400 cm^{-1}), ${}^5D_4 \leftarrow {}^7F_0$ (27600 cm^{-1}), ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ (25200 cm^{-1}) e ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$ (16850 cm^{-1}).

Em nosso trabalho foi observado que o principal pico é atribuído à transição do estado fundamental 7F_0 para o estado excitado 5L_6 (dipolo elétrico) em 393 nm, correspondendo a 25445 cm^{-1} . Os outros picos estreitos são designados às transições de 7F_0 para os níveis 5F_4 (298 nm), 5F_2 (302 nm), 5H_3 (317 nm), 5G_J (365 - 385 nm), 5L_7 (381 nm), e ${}^5D_{1-4}$ (524 nm ou 19083 cm^{-1} , 463 nm ou 21598 cm^{-1} , 415 nm ou 24096 cm^{-1} e 360 nm ou 27777 cm^{-1}). Para todos os espectros não foram observadas as transições ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$. É notado um pequeno deslocamento para maiores energias dos dados experimentais com os observados na Ref. [139], provavelmente é devido a influencia da matriz hospedeira, podendo estar ocorrendo uma ligeira distorção da rede.

Os espectros obtidos apresentaram uma ampla inclinação de absorção, por volta de 230-320 nm, referente à banda de transferência de carga (BTC), com máximo em aproximadamente 280 e 310 nm que é seguido de uma transferência de carga do $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$, respectivamente [140]. Nos luminóforos $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, a BTC do O^{2-} para W^{6+} são atribuídas as transições dos elétrons dos orbitais 2p do oxigênio para os orbitais vazios 5d do tungstênio ou para os orbitais vazios 4f do Eu^{3+} . Eles estão intimamente relacionados com os acoplamentos entre os centros luminescentes e a rede cristalina. Estes acoplamentos dependem principalmente da distância dos íons metálicos com os ligantes [52]. Como apresentado na Figura 4.1.16 a energia absorvida pela matriz (BTC $\approx 280 \text{ nm}$) é transferida para o Eu^{3+} , produzindo a emissão vermelha. À medida que aumenta a temperatura de tratamento, as intensidades das transições f-f tornam-se consideravelmente superior em relação à BTC, indicando uma maior organização cristalina dos materiais. Além disso, é notável que os luminóforos sintetizados possam absorver fortemente não apenas em longa faixa de energia UV (~ 280 e 393 nm), mas também em baixa energia, correspondendo a uma faixa de energia no visível (463 nm) [141].

Observamos que as transições ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ (463 nm) comparada com a transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ (393 nm) são intensificadas com o aumento da temperatura.

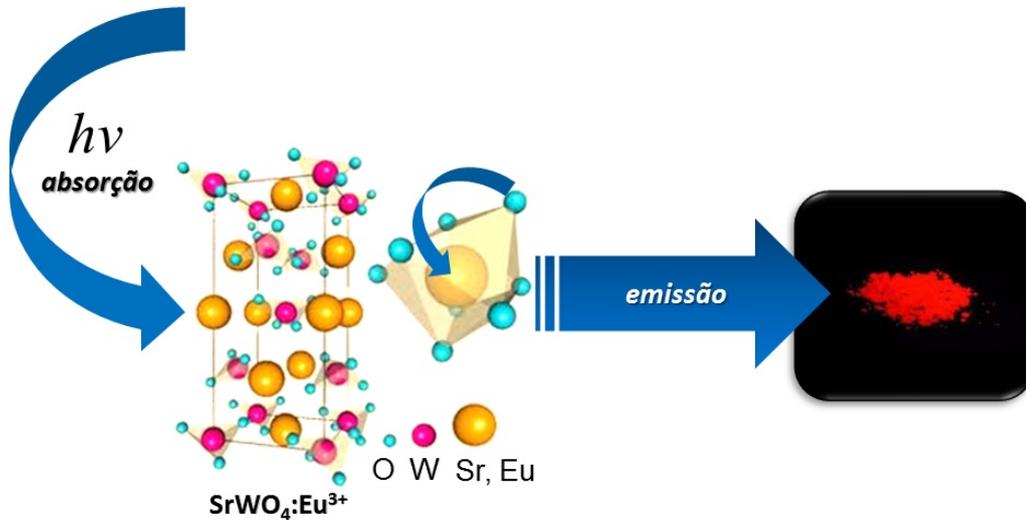


FIGURA 4.1.16 - Representação esquemática da emissão vermelha do íon Eu^{3+} mediante absorção na BTC (O \rightarrow W).

As Figuras 4.1.17 e 4.1.18 apresentam os espectros de emissão do íon Eu^{3+} dopado na matriz de $SrWO_4$ tratado a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm (5L_6) registrado à temperatura ambiente e a 77 K, respectivamente.

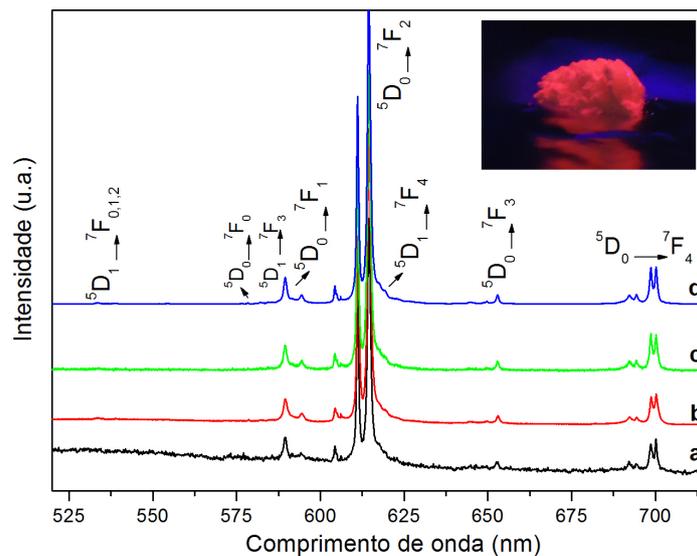


FIGURA 4.1.17 - Espectros de emissão do $SrWO_4:Eu^{3+}$ tratado a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm (5L_6) a temperatura ambiente.

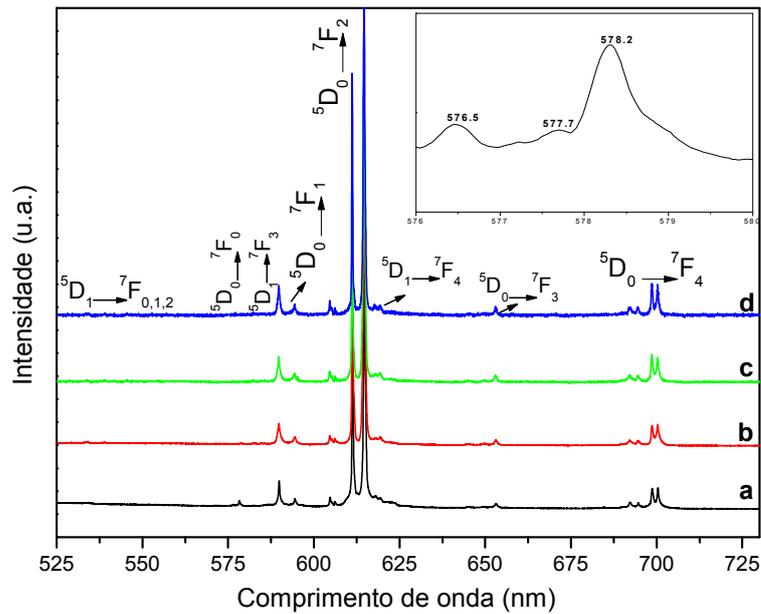


FIGURA 4.1.18 - Espectros de emissão do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratado a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm ($^5\text{L}_6$) a 77 K.

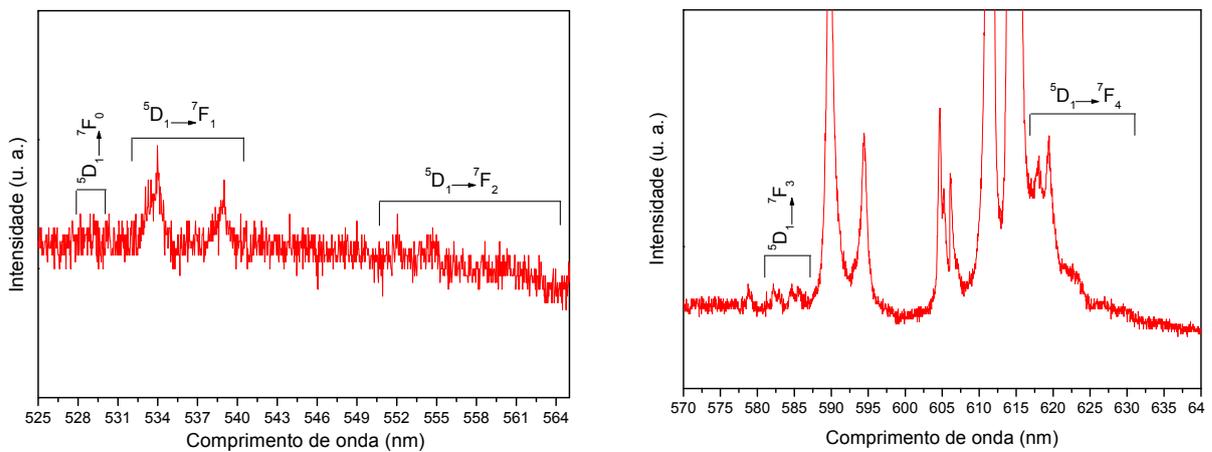


FIGURA 4.1.19 - Ampliação do espectro de emissão na região ($^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$) da amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratado a 1000 °C por 2 h com excitação em 393 nm ($^5\text{L}_6$) a 77 K.

Figura 4.1.17 e 4.1.18 ilustram os espectros de emissão do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 na faixa de 520 a 720 nm realizados a temperatura ambiente e a 77 K, sob excitação em 393 nm.

Os espectros de emissão são predominadas pelas transições de ${}^5D_{1,0}$, não sendo observadas transições do estado 5D_2 , devido ao rápido processo de relaxamento não-radiativo. Apenas para fins ilustrativo foi efetuada uma ampliação do espectro de emissão na região (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0-4}$) da amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (ver Figura 4.1.19). As atribuições das transições (${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_{0-4}$) foram usadas apenas para uma estimativa, ocorrendo aproximadamente em 523, 533, 552, 584 e 618 nm, atribuídas, respectivamente, às transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$.

Os espectros de emissão apresentaram similaridades para todas as amostras, correspondendo às típicas transições 4f-4f do íon Eu^{3+} . Os espectros realizados à temperatura ambiente apresentaram essencialmente as mesmas linhas de emissão, apresentando o mesmo perfil para todas as amostras, indicando que não existem mudanças estruturais nos compostos quando a temperatura é reduzida. Entretanto, uma maior resolução das bandas de emissão é observada a 77 K, visto que nesta temperatura os níveis de energias vibracionais mais elevados estão quase despovoados, resultando assim em um menor acoplamento vibrônico entre os modos vibracionais da rede e os estados eletrônicos do metal. Em comparação com a amostra à temperatura ambiente pode ser notado um alargamento das transições, principalmente na região 616 nm ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Sendo possível a fácil visualização dos desdobramentos das transições a 77 K.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (dipolo elétrica) é dominante quando o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente não centrossimétrico tal como na rede das scheelitas [49]. Os espectros de emissão de todas as amostras revelaram transições dos níveis dos estados excitados 5D_0 para os estados fundamentais 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) do íon Eu^{3+} aproximadamente a 578, 589, 616, 652 e 699 nm, respectivamente. Nos espectros de emissão, a presença de múltiplos são atribuídas aos componentes $(2J + 1)$. Os níveis $J = 0$ são não degenerados, e a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ deve mostrar apenas uma banda; as outras transições podem apresentar um máximo de três (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), cinco (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), sete (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$), e nove (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$) componentes, se o Eu^{3+} estiver localizado em sítios tendo apenas um tipo de simetria. Através da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ é possível estudar se o material apresenta diferentes centros luminescentes, ou seja, mais de um sítio emissor.

A amostra tratada termicamente a 600 °C apresentou três picos em 576,5; 577,7 e 578,2 nm (ver Figura 4.1.18 inserida) atribuída à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, sugerindo mais de um sítio de simetria para os íons Eu^{3+} . As amostras tratadas a 800, 900, e 1000 °C mostraram apenas um pico em 578,8 nm, indicando apenas um tipo de sítio de simetria para o íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão com excitação em 280 nm (BTC) e em 463 nm (5D_2) realizados a 77 K e à temperatura ambiente (não ilustradas) apresentaram os mesmos perfis, porém, com intensidades absolutas diferentes. Comparando com a excitação do Eu^{3+} , a intensidade de emissão do íon Eu^{3+} é fraca sob excitação na BTC. Isto revela que a transferência de energia do grupo WO_4^{2-} para o Eu^{3+} não é eficiente. A similaridade entre os espectros de emissão, independente dos comprimentos de onda de excitação, indicam que os íons Eu^{3+} estão localizados em um único sítio de simetria, ou seja, apresenta um único sítio emissor na rede, e os mesmos são não-simétricos [43, 55, 58].

Em sistemas tetragonais SrWO_4 , os íons Eu^{3+} substituem parcialmente os íons Sr^{2+} . Os intensos picos são visíveis em 616 nm, devido aos íons Eu^{3+} estarem localizados em sítios sem centro de simetria [50]. Os pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ mostraram uma predominância da emissão vermelha, característica da transição $\text{Eu}^{3+} {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610 e 616 nm) com máximo em 616 nm, quando excitados em 393 nm. O Eu^{3+} é uma excelente sonda estrutural para estudar o ambiente químico dos íons de terras-raras, uma vez que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ consiste em uma transição do tipo dipolo elétrico hipersensível, enquanto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é do tipo dipolo magnética permitida, sendo insensível com mudanças no ambiente. Em um sítio com inversão de simetria, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é dominante, enquanto em um sítio sem inversão de simetria, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ domina o espectro. A emissão dominante emana principalmente a partir da paridade da transição de dipolo elétrica proibida ao invés da transição de dipolo magnética o qual indica que os íons Eu^{3+} estão localizados em um sítio de simetria não simétrico [43, 55, 58].

O íon Eu^{3+} é utilizado como sonda estrutural pelo fato do estado fundamental 7F_0 ser não degenerado e os estados multipletos ${}^{2S+1}L_J$ não sofrerem sobreposições. Na maioria dos estudos espectroscópicos dos íons lantanídeos dopados nas matrizes hospedeiras cristalinas, os espectros são explicados baseando-se no conhecimento do grupo pontual dos sítios dos íons lantanídeos, que podem ser determinados através do DRX [139]. Como vimos na seção (4.1.2), o

grupo pontual determinado através do DRX para a família scheelitas foi C_{4h}^6 . Partindo deste pressuposto, foi possível efetuar a determinação do grupo pontual e do sítio de simetria S_4 através da análise dos espectros de excitação e emissão (ver Figuras 4.1.20 a 4.1.22).

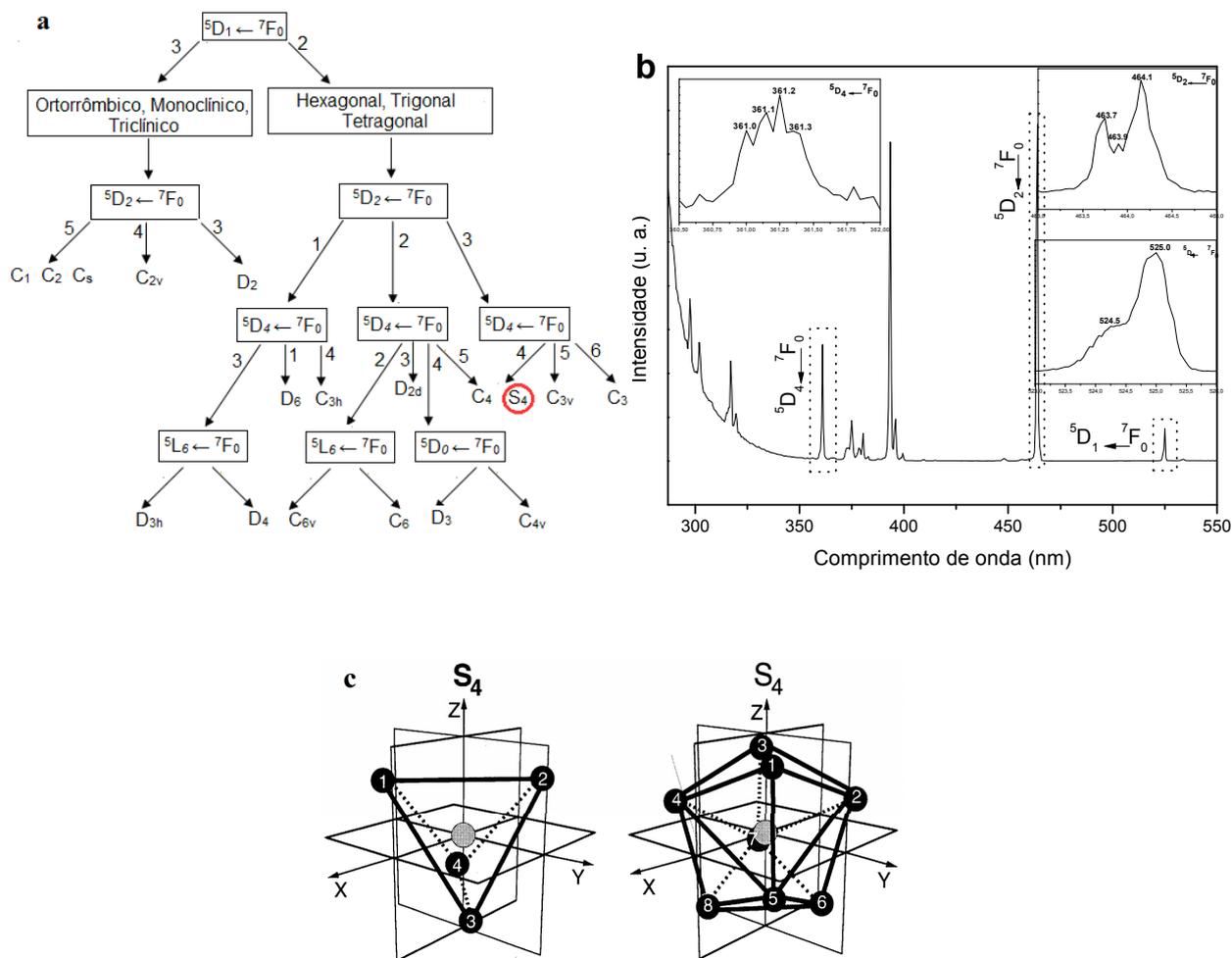


FIGURA 4.1.20 – (a) Representação esquemática na determinação dos sítios de simetria do íon Eu^{3+} para as transições 5L_6 e ${}^5D_J \leftarrow {}^7F_0$ ($J = 0, 1, 2$ e 4) em diferentes sítios não-simétricos [139]. (b) Espectro de excitação do íon Eu^{3+} tratado a $1000^\circ C$ por 2 h, monitorando a emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em 616 nm, realizada a $77 K$. (c) Representação de um tetraedro (T_d) e um dodecaedro (S_4) [75].

GORLLER-WALRAND e BINNEMANS [75, 139] desenvolveram um procedimento para a determinação do grupo pontual dos sítios dos íons lantanídeos com base nas transições selecionadas (${}^5D_J \leftarrow {}^7F_0$ ($J = 0, 1, 2$ e 4) e ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$) através dos espectros de absorção do íon Eu^{3+} dopado nas matrizes em estudo. Através dos espectros de excitação é possível determinar os sítios de simetria dos compostos de

terras raras com base no número e na polarização dos picos do íon Eu^{3+} referentes às transições de dipolo magnético permitido ${}^5\text{D}_{1\leftarrow 7}\text{F}_0$ e dipolo elétrico permitido ${}^5\text{D}_{J\leftarrow 7}\text{F}_0$ ($J = 2, 4$) e ${}^5\text{L}_{6\leftarrow 7}\text{F}_0$. Portanto, o grupo pontual dos sítios Ln^{3+} na matriz hospedeira cristalina do tipo scheelita é S_4 [139].

Com base na Figura 4.1.20 (a) se a simetria determinada for hexagonal, trigonal ou tetragonal, a transição de dipolo magnético permitido ${}^5\text{D}_{1\leftarrow 7}\text{F}_0$ deverá apresentar apenas dois picos. Assim, se a transição de dipolo elétrico permitido ${}^5\text{D}_{2\leftarrow 7}\text{F}_0$ mostrar três picos é um indicativo de simetria S_4 , C_{3v} e C_3 , pois estes apresentam os mesmos espectros. Contudo, a transição de dipolo elétrico ${}^5\text{D}_{4\leftarrow 7}\text{F}_0$ pode fornecer a resposta: apresentando quatro picos é um indicativo de simetria S_4 .

Como podemos ver na Figura 1.2, os íons Eu^{3+} substituem os íons Sr^{2+} , se acomodando em um distorcido sítio S_4 numa configuração dodecaédrica, onde os mesmo estão coordenados a oito átomos de oxigênio (ver Figura 4.1.20 (c)). Confirmando assim o sítio de simetria S_4 através da Figura 4.1.20 (b) que apresenta o espectro de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz SrWO_4 , realizada a 77 K, para a amostra calcinada a 1000 °C por 2 h. Foi utilizada esta amostra nessa determinada temperatura apenas para fins ilustrativos.

Foi realizado um estudo sistemático em cada determinada transição na faixa de 523 a 526 nm para a transição ${}^5\text{D}_{1\leftarrow 7}\text{F}_0$, de 463 a 465 nm para a transição ${}^5\text{D}_{2\leftarrow 7}\text{F}_0$ e por último de 360 a 362 nm para a transição ${}^5\text{D}_{4\leftarrow 7}\text{F}_0$, a 77 K. Através da Figura 4.1.20 (b) podemos observar a presença de dois (524,5 e 525,0 nm), três (463,7; 463,9 e 464,1 nm) e quatro picos (361,0; 361,1; 361,2 e 361,3 nm), referentes às transições magnéticas permitidas ${}^5\text{D}_{1\leftarrow 7}\text{F}_0$, e às transições dipolo elétricas permitidas ${}^5\text{D}_{2\leftarrow 7}\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_{4\leftarrow 7}\text{F}_0$, respectivamente, confirmando o sítio de simetria S_4 para a estrutura scheelita.

A Figura 4.1.20 (c) apresenta um tetraedro com número de coordenação (CN = 4) de simetria S_4 e um dodecaedro com número de coordenação (CN = 8), com a mesma simetria. O dodecaedro é considerado composto de dois tetraedros interpenetrantes. Contudo, ocorre uma pequena distorção ao longo do eixo S_4 , fazendo com que este seja comprimido e ao mesmo tempo alongado no outro eixo, ou seja, um tetraedro é alongado e o outro é comprimido, assim o dodecaedro é formado, apresentando doze faces trigonais. De acordo com [75], um sistema cristalino ideal apresenta simetria D_{2d} (YPO_4 e YVO_4), porém, quando ocorre

uma ligeira distorção na rede esta simetria é reduzida para S_4 , exemplo das matrizes scheelitas (XBO_4). Essa redução ocorre devido à quebra do plano do espelho formado pela simetria D_{2d} (σ_d). Conseqüentemente, reduzindo o número de parâmetros de intensidade.

Através dos espectros de emissão também é possível a determinação do sítio de simetria S_4 . Para facilitar o entendimento do espectro de emissão do íon Eu^{3+} dopado na matriz de $SrWO_4$, o número de bandas esperadas em cada transição 5D_1 e 5D_0 para 7F_J estão ilustradas nas Figuras 4.1.21 e 4.1.22 e apresentados na Tabela 4.1.9.

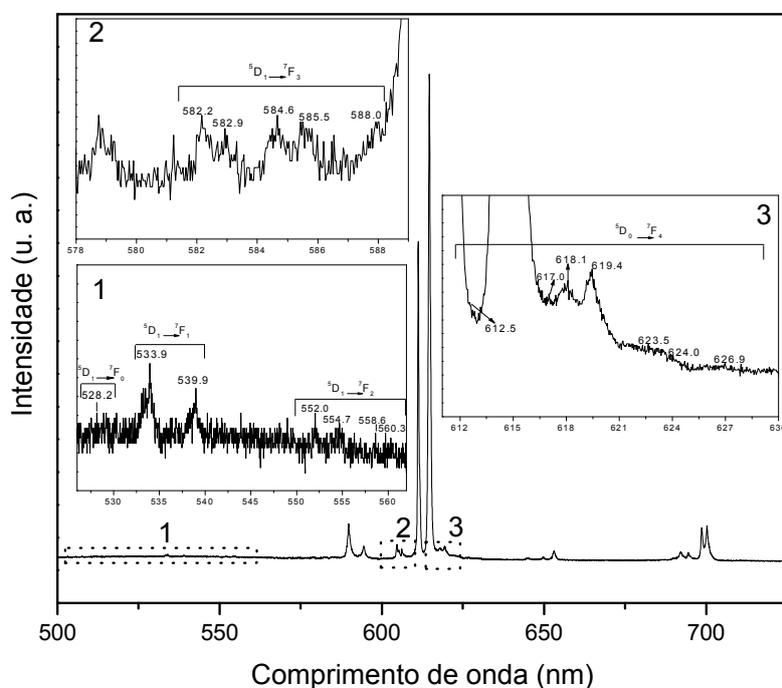


FIGURA 4.1.21 - Espectros de emissão do íon Eu^{3+} das amostras tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, monitorando a excitação em 393 nm (5L_6) a 77 K . Ampliação das transições ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$).

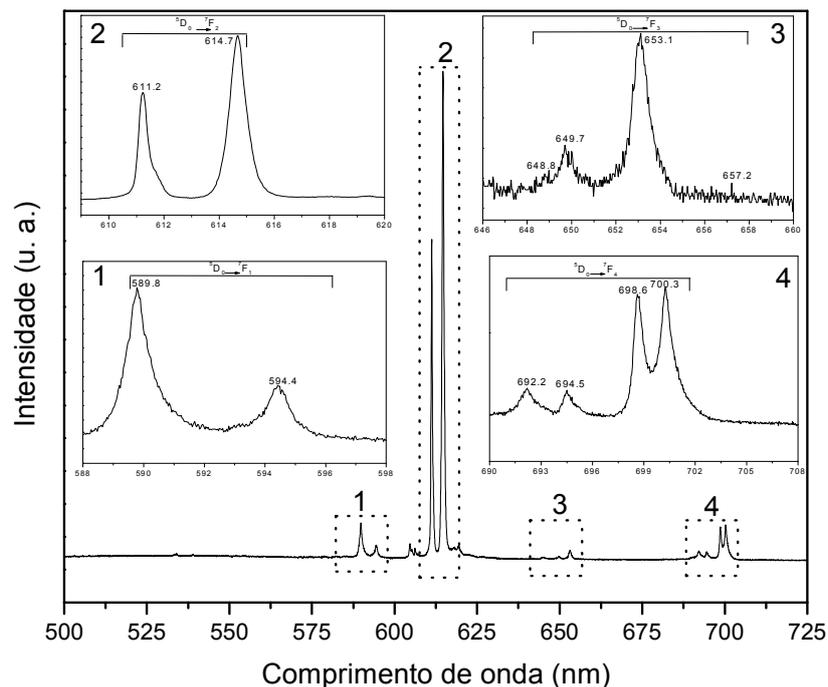


FIGURA 4.1.22 - Espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, monitorando a excitação em 393 nm (${}^5\text{L}_6$) a 77 K . Ampliação das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$).

TABELA 4.1.9 - Número de bandas esperadas em cada transição originando da ${}^5\text{D}_{0,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) para o sítio de simetria S_4 .

		Número de bandas nas transições ${}^5\text{D}_{0,1} \rightarrow {}^7\text{F}_J$				
		J = 0	J = 1	J = 2	J = 3	J = 4
${}^5\text{D}_0$		0	2	3	4	4
${}^5\text{D}_1$	$\Gamma_{3,4}$	1	2	4	5	7

As Figuras 4.1.21 e 4.1.22 apresentam os espectros de emissão do íon Eu^{3+} nas amostras tratadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h, monitorando a excitação em 393 nm (${}^5\text{L}_6$) a 77 K . Foi realizada uma ampliação nas regiões das transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). Apesar dos espectros apresentarem bastante ruídos nas regiões de ampliação, foi possível fazer uma estimativa do número de bandas esperadas em cada transição. Portanto, as transições de ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4) contém 1 pico em $528,2\text{ nm}$; 2 picos em $533,9$ e $539,9\text{ nm}$, 4 picos em $552,0$; $554,7$; $558,6$ e $560,3\text{ nm}$,

5 picos em 582,2; 582,9; 584,6; 585,5 e 588,0 nm, e 7 picos em 612,5; 617,0; 618,1; 619,4; 623,5; 624,0 e 626,9 nm, respectivamente.

Segundo BUNZLI, et al. [142] para o sítio de simetria S_4 deveria aparecer a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ muito fraca (ou não). Com isso, para as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ e 4), apenas 1 linha de fraca emissão é observada para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ em 578,7 nm, indicando que o íon Eu^{3+} apresenta apenas um único sítio de simetria. As transições de 5D_0 para 7F_1 apresentam 2 bandas em 589,9 e 594,4 nm, 7F_2 ilustram 2 bandas em 611,2 e 614,7 nm entretanto, a terceira banda é difícil de ser observada, devido a uma possível sobreposição da transição ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_4$. A transição 7F_3 mostram 4 bandas em 648,8; 649,7; 653,1 e 657,2 nm e finalmente, a transição 7F_4 apresentam 4 bandas em 692,2; 694,5; 698,6 e 700,3 nm.

Os números das bandas experimentalmente observadas estão de acordo com 5D_1 ($\Gamma_{3,4}$) e 5D_0 e nenhuma outra banda é observada. Podemos concluir, através destes resultados, que as transições dipolo elétrico e magnético para o íon Eu^{3+} ocupando o sítio de simetria S_4 são estritamente obedecidas.

A Figura 4.1.23 ilustra uma representação espectral em 3D na faixa de 520 a 725 nm para comparação em detalhes dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, com relação às intensidades relativas de emissão em diferentes temperaturas, com excitação em 393 nm.

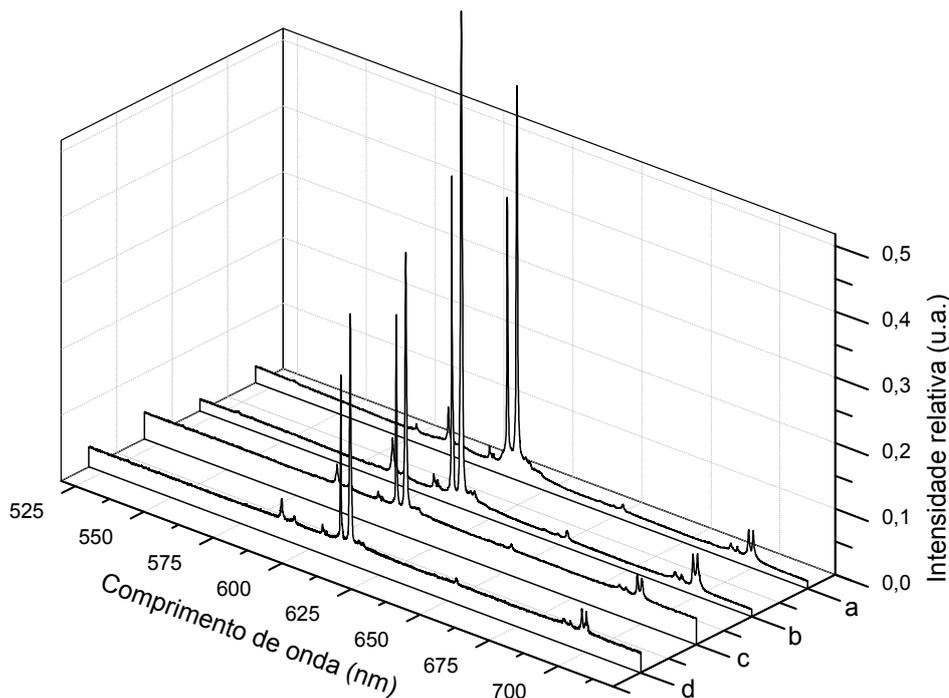


FIGURA 4.1.23 - Espectros de emissão dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h, $\lambda_{\text{exc.}} = 393$ nm.

A Figura 4.1.23 apresenta todas as transições características do íon Eu^{3+} já referidas anteriormente. Pode ser observada certa dependência na intensidade relativa da emissão com relação à variação da temperatura. Esta Figura 4.1.23 mostra que a intensidade da emissão aumenta significativamente com a elevação da temperatura de tratamento e a intensidade da luminescência foi saturada a 800 °C. No entanto para as amostras tratadas a 900 e 1000 °C podem ser observadas uma gradual diminuição da intensidade da emissão. Este fenômeno é chamado de supressão da luminescência. O efeito da supressão da luminescência do íon Eu^{3+} torna-se forte com a elevação da temperatura, o qual geralmente é causado por transições não-radiativas e por processos de transferências de energias. A supressão causada pela temperatura pode incluir transições não-radiativas do nível ${}^5\text{L}_6 \rightarrow {}^5\text{D}_0$ e transferências de energias de um centro ativador Eu^{3+} para outros centros ou através de defeitos na rede.

A temperatura de 800 °C por 2 h de tratamento mostrou ser a temperatura ideal para preparar o luminóforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Nos espectros de emissão de todos os pós sintetizados a banda correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é mais intensa que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

Tabela 4.1.10 mostra a área relativa das transições ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_0/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_2$ e ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$ para as amostras $SrWO_4:Eu^{3+}$ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento.

A razão da intensidade de emissão das transições (${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$) fornece valiosas informações sobre o sítio de simetria onde os íons Eu^{3+} estão situados e fornece informações do grau de distorção da inversão de simetria da esfera de coordenação do íon Eu^{3+} na matriz hospedeira.

TABELA 4.1.10 - Razão das áreas relativas das transições ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_0/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_2$ e ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$ nas amostras $SrWO_4:Eu^{3+}$ tratadas a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h.

SrWO₄: Eu³⁺	${}^5D_{0\rightarrow 7}F_0/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_2$	${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$
600 °C	0,039	5,8
800 °C	0,0003	11,7
900 °C	0,0006	11,2
1000 °C	0,0008	9,8

A razão entre a intensidade integral das transições I_{0-2}/I_{0-1} é usado em sistemas lantanídeos como uma sonda para avaliar o local do ambiente dos cátions [143]. A razão das áreas das bandas relativas às transições ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2/{}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$ no espectro de emissão, indica um sítio de simetria relativo visto que a intensidade será zero quando o íon está em um centro de simetria, e pode ser maior em sítios distorcidos, isto é observado em nossos espectros de emissão onde a razão I_{0-2}/I_{0-1} bem como a razão da assimetria para as amostras tratadas a 800, 900 e 1000 °C não mostraram variações entre os valores obtidos, indicando que os íons Eu^{3+} encontra-se em baixa simetria em relação à amostra tratada a 600 °C por 2 h. Sendo uma forte evidência de que os íons Eu^{3+} ocupam principalmente o sítio da rede sem inversão de simetria.

A fase cristalina $SrWO_4:Eu^{3+}$ tetragonal apresenta sítio cristalográfico com grupo pontual S_4 . Este fato explica a maior intensidade da transição ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_2$ em relação à ${}^5D_{0\rightarrow 7}F_1$, sendo o íon Eu^{3+} localizado em ambiente de baixa simetria.

Mostrando estar de acordo com os dados obtidos da razão das transições I_{0-2}/I_{0-1} (ver Tabela 4.1.10).

As razões dos parâmetros de intensidades I_{0-0}/I_{0-2} entre as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ foram determinadas para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes temperaturas e comparadas com os dados das Ref. [145, 146]. O parâmetro I_{0-0}/I_{0-2} pode dar informações do efeito da mistura- J associado com a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ como descrito na Ref. [147]. Este efeito ocorre principalmente devido à mistura entre o multiplete 7F_2 e o nível 7F_0 , através de dois componentes do ambiente químico ao redor dos íons de terras raras. As amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C apresentam valores similares de I_{0-0}/I_{0-2} . Entretanto, para a amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ calcinada a 600°C por 2 h, um maior valor é observado em relação às outras amostras em diferentes temperaturas, bem como diferentes complexos e polímeros [145, 146] o que indica uma maior magnitude do efeito da mistura dos componentes J . A intensidade da transição de dipolo elétrico ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é extremamente sensível à natureza do ambiente ligante ao redor do íon Eu^{3+} , aumentando quando o sítio de simetria do centro do íon Eu^{3+} diminui.

4.1.9.1. Tempo de vida (ms)

Com base nos espectros de emissão e tempo de vida do nível emissor 5D_0 , a eficiência quântica, η , do nível 5D_0 para os íons Eu^{3+} na matriz de SrWO_4 pode ser determinada. A Figura 4.1.24 ilustra as curvas de decaimento do íon Eu^{3+} $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ da amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h, o comprimento de onda de excitação e emissão foram fixados em 394 e 616 nm, respectivamente.

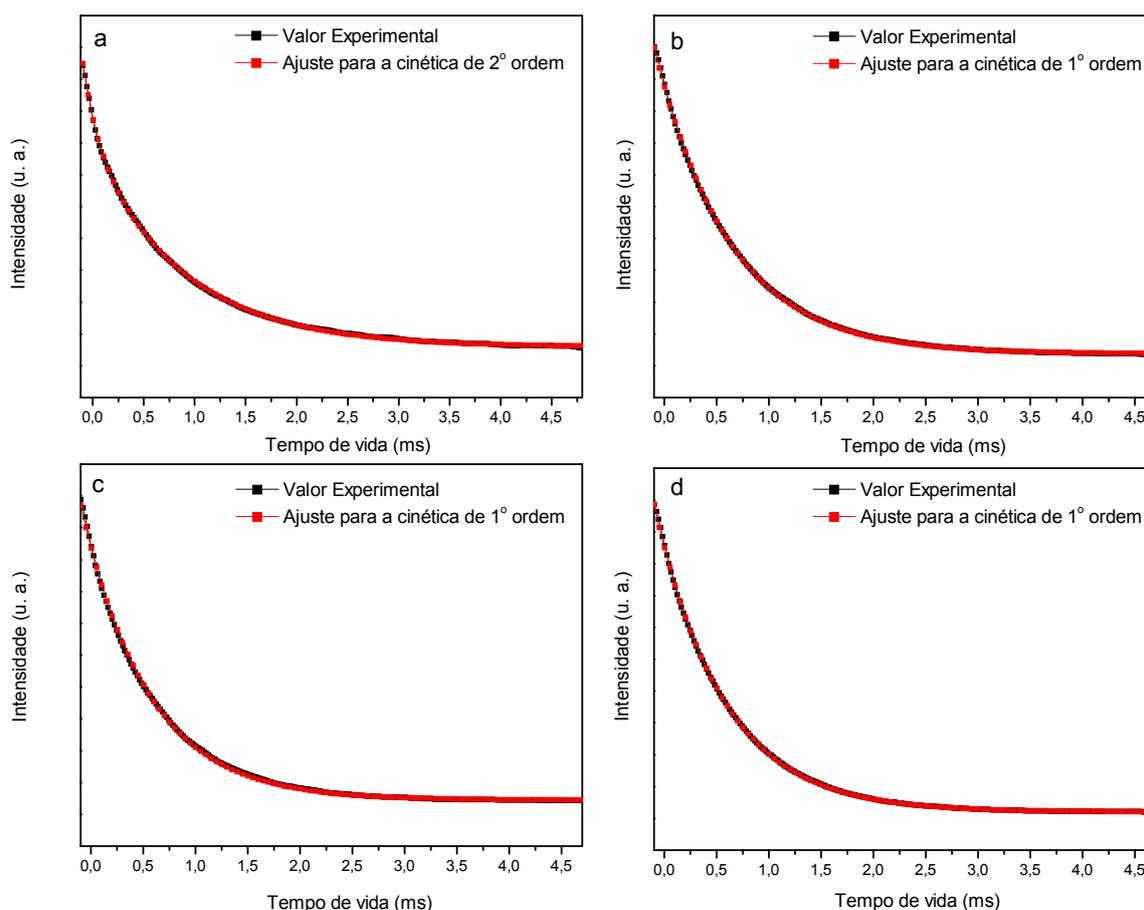


FIGURA 4.1.24 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em.}} = 616 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 393 \text{ nm}$) para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a (a) 600, (b) 800, (c) 900 e (d) 1000 °C por 2 h.

De acordo com a literatura [140], o tempo de vida (τ) e as taxas de decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}) são obtidos através da seguinte equação: $A_{\text{tot}} = 1/\tau = A_{\text{RAD}} + A_{\text{NRAD}}$, onde a taxa A_{RAD} foi obtida assumindo as taxas radiativas, A_{0J} , das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ através da somatória $A_{\text{RAD}} = \sum A_{0J}$. A eficiência quântica da emissão do nível 5D_0 é dada pela equação:

$$\eta = \frac{A_{RAD}}{A_{RAD} + A_{NRAD}} \quad (4.1.15)$$

A curva da Figura 4.1.24 (a) ilustra um ajuste de função bi-exponencial para a amostra tratada a 600 °C ($\tau_1 = 0,84$ e $\tau_2 = 0,05$ ms, de segunda ordem) e função mono-exponencial para as amostras tratadas nas temperaturas de 800, 900 e 1000 °C por 2 h ($\tau = 0,71$; $\tau = 0,64$ e $\tau = 0,65$ ms, respectivamente), onde foi verificado que estes valores estão de acordo com os espectros de emissão (ver Figuras 4.1.17 e 4.1.18). A Tabela 4.1.11 exibe a dependência do tempo de vida com respeito à temperatura de tratamento térmico, mostrando uma diminuição com o aumento da temperatura.

TABELA 4.1.11 - Eficiência quântica da emissão (η), tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{rad}), e não-radiativo (A_{nrad}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras SrWO₄: Eu³⁺ à temperatura ambiente.

SrWO ₄ : Eu ³⁺	τ (ms)	A_{RAD} (s ⁻¹)	A_{NRAD} (s ⁻¹)	η (%)	Cromaticidade	
					x	y
600°C	*	--	--	--	0,669	0,328
800°C	0,71	792	617	56	0,673	0,326
900°C	0,64	777	785	50	0,683	0,315
1000°C	0,65	693	845	45	0,681	0,318

As eficiências quânticas para as amostras calcinadas a 800, 900 e 1000 °C foram avaliadas como 56%, 50% e 45%, respectivamente. A eficiência quântica da amostra a 800 °C é maior em relação às amostras calcinadas em temperaturas superiores. Isto é consistente com o maior tempo de vida ($\tau = 0,71$ ms) ver Tabela 4.1.11. O aumento da eficiência quântica e o aumento do tempo de vida para a amostra a 800 °C pode ser interpretado como uma diminuição da combinação dos centros não-radiativos dos íons Eu³⁺ que contribuem fortemente com o processo de desativação dos multifônons do nível ⁵D₀. Este nível é quase despovoado, fazendo diminuir os acoplamentos vibrônicos, resultando em um aumento do tempo de vida da luminescência do Eu³⁺. Contudo, como discutido no item 4.1.2, é esperado que os íons Eu³⁺ substituam os sítios Sr²⁺. Isto é permitido devido às densidades eletrônicas dos íons serem similares e os números de coordenação

serem análogos. Como resultado, devido à diferença do estado de oxidação entre Eu^{3+} e Sr^{2+} , ocorre uma distorção da rede e um desvio do sítio de simetria do Eu^{3+} para simetria S_4 (sendo confirmado através da razão I_{0-2}/I_{0-1} e a análise de DRX) devido ao efeito da compensação de carga, como segue a expressão abaixo:

$$3\text{Sr}_{\text{Sr}}^x = 2\text{Eu}_{\text{Sr}}^\bullet + V_{\text{Sr}}'' \text{ (onde } V_{\text{Sr}}'' \text{ é a vacância do sítio Sr)} \quad (4.1.16)$$

O subscrito “Sr” denota um íon na rede, os sobrescritos, \bullet , $''$, x , correspondem respectivamente às cargas (+1, 0 e -1) dos defeitos relativos na rede. Conforme a expressão, notamos que três íons Sr^{2+} são trocados por dois íons Eu^{3+} , ocorrendo a formação de vacâncias de oxigênio e/ou catiônicas. Entretanto, a compensação de carga de Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 ocorre devido à formação de vacâncias de Sr^{2+} . Segundo SU, et al. [41] as vacâncias catiônicas induzidas pela dopagem de Eu^{3+} na rede MO (M = Ca, Sr e Ba) proporcionam uma longa duração da luminescência. Este fenômeno está relacionado ao efeito da geração de defeitos de oxigênios ou vacâncias de cátions, o qual age como elétron e buraco, fazendo com que a persistência da luminescência aumente. Assim observamos para a amostra tratada a 800 °C uma maior persistência e intensidade da emissão por volta de 616 nm. Porém, com o aumento da temperatura a 900 e 1000 °C, ocorre um aumento da ordem estrutural, conseqüentemente, ocorre uma diminuição da intensidade de emissão. De acordo com a hipótese proposta por KORZHIK, et al. [27] existem vacâncias nos estados localizados no “band gap” associados aos defeitos, tal como vacâncias de oxigênio. Com o aumento da temperatura, essas vacâncias são reduzidas onde um elétron da banda de condução perde energia e reocupa os níveis de energia de elétrons/ buracos na banda de valência.

Observamos através da Tabela 4.1.11 um aumento do número da taxa A_{NRAD} com o aumento da temperatura, este processo pode estar relacionado com um aumento das combinações dos centros não-radiativos provocados por defeitos e uma distorção na rede (ver Figura 4.1.6), ocorrendo uma ligeira distorção, onde estes defeitos servem como recombinações dos centros não-radiativos, conseqüentemente, diminuindo a eficiência quântica e a intensidade de emissão,

mostrando estar de acordo com os valores obtidos da energia de gap E_{gap} (ver Figura 4.1.13) que diminuem com o aumento da temperatura.

A Comissão Internacional de Coordenadas de Cromaticidade (CIE) para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nas temperaturas de 600, 800, 900 e 1000 °C são ($x = 0,669$; $y = 0,328$), ($x = 0,673$; $y = 0,326$), ($x = 0,683$; $y = 0,315$) e ($x = 0,681$; $y = 0,318$), respectivamente (ver Tabela 4.1.11 e Figura 4.1.25). As coordenadas das cores das amostras estão ajustadas na região do vermelho que corresponde à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ da emissão do íon Eu^{3+} . Estas coordenadas de cromaticidade são excelentes para a obtenção de luminóforos vermelhos e indicam que estes são comparáveis ao luminóforo comercial $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$; onde suas coordenadas são $x = 0,64$; $y = 0,34$ [140].

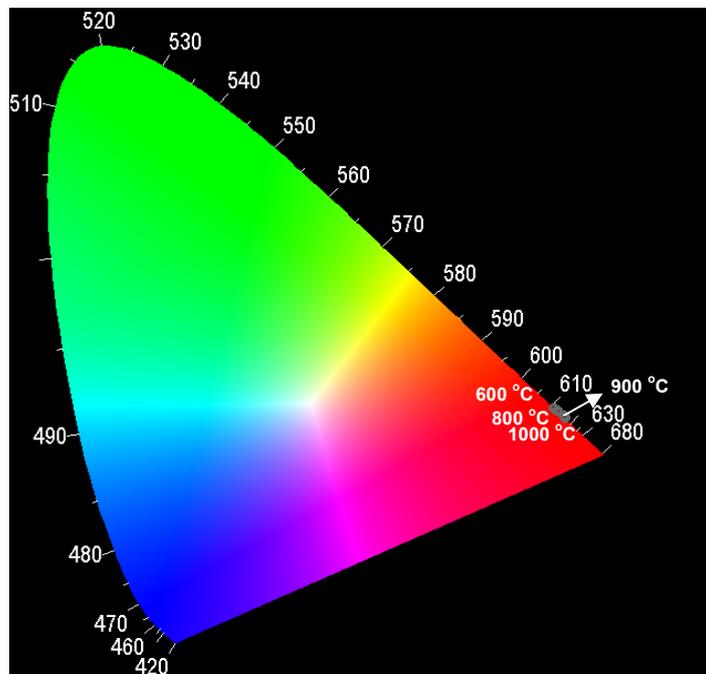


FIGURA 4.1.25 - Coordenadas de índices de cromaticidade para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a 600, 800, 900 e 1000 °C por 2 h.

4.2. Influência do tempo de tratamento térmico na fase SrWO₄: Eu³⁺

4.2.1. DRX

Nesta etapa do trabalho o principal objetivo foi analisar as propriedades estruturais e ópticas do luminóforo SrWO₄:Eu³⁺, em função do tempo de aquecimento. A amostra preparada com W:Sr na razão molar 1:1 e tratada termicamente a 800 °C contendo 1.0% de íons Eu³⁺, foi utilizada para o estudo da variação do tempo de aquecimento em 2, 4, 8 e 16 horas. Os pós obtidos foram analisados através do DRX, Refinamento Rietveld, Espectroscopia MR e Infravermelho, absorção no UV-Vis, FL do íon Eu³⁺, bem como medidas de tempo de vida, eficiência quântica e análise da morfologia FEG-SEM.

Figura 4.2.1 ilustra um típico DRX padrão do pó SrWO₄: Eu³⁺ preparada pelo rota SGNH, calcinada a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

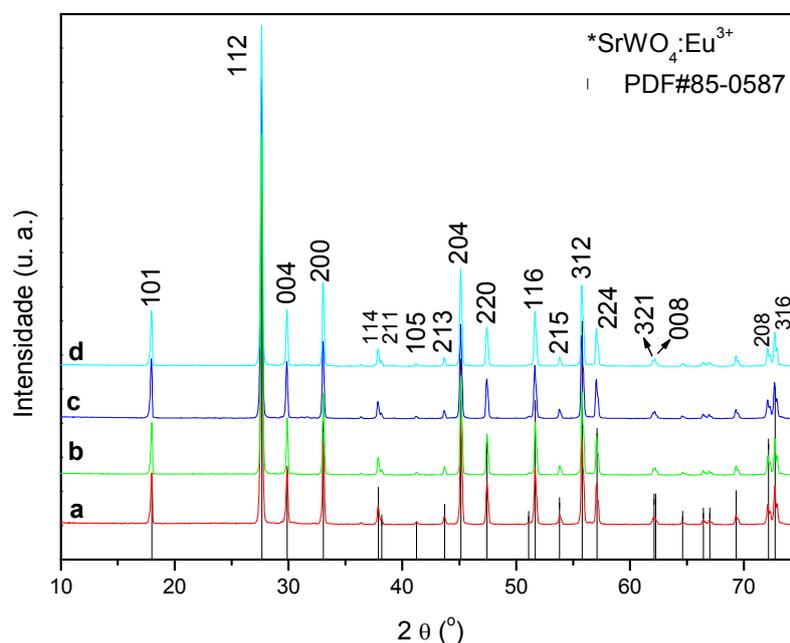


FIGURA 4.2.1 - DRX da amostra SrWO₄:Eu³⁺ processada pela rota SGNH tratada a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. JCPDS (85-0587).

Como mostra a Figura 4.2.1, comparando o DRX padrão da amostra com o JCPDS No. 85-0587, todos os picos das amostras foram identificados pertencentes à fase SrWO₄:Eu³⁺, não foram detectados picos extras. Isto implica que

a cristalinidade e o grau de ordem do pó $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são bastante elevados, sugerindo uma estrutura ordenada a longa distância [10, 19, 59, 115] e sem nenhuma fase impura. Vários picos aparecem aproximadamente em $2\theta = 18,1^\circ$; $27,7^\circ$; $30,0^\circ$; $33,2^\circ$; $45,2^\circ$; $47,5^\circ$; $51,6^\circ$ e $55,8^\circ$ podendo ser respectivamente atribuídos às reflexões (101), (112), (004), (200), (204), (220), (116) e (312) da estrutura tetragonal da fase scheelita $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Todos os picos podem ser indexados como uma estrutura tetragonal (JCPDS 85-0587) [8, 20]. No difratograma é observado a ausência dos picos atribuídos ao óxido de európio (Eu_2O_3), sugerindo que os compostos de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram obtidos em espécies puras. Desta forma, os picos finos e intensos obtidos no DRX indicam que os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ estão altamente cristalinos e estruturalmente ordenados à longa distância.

As médias dos tamanhos dos cristalitos foram estimadas através da equação de Scherrer's utilizando a largura da meia altura do pico mais intenso (112), ver Equação 4.1.1.

Baseado nesta equação, as médias dos tamanhos dos cristalitos para as amostras a 800°C por 2, 4, 8 e 16 h foram estimados em 58, 61, 66 e 62 nm, respectivamente.

Os coeficientes do refinamento de Rietveld, os parâmetros de rede, bem como o volume da célula unitária, e as coordenadas atômicas foram obtidos através do programa GSAS, sendo ilustrados na Figura 4.2.2 em diferentes tempos de tratamento e os valores estão listados nas Tabelas 4.2.1 a 4.2.3.

4.2.2. Análises de Refinamento por Rietveld

As análises de Rietveld foram realizadas para os compostos cristalinos tratados a 800 °C por diferentes tempos de tratamento (ver Figura 4.2.2).

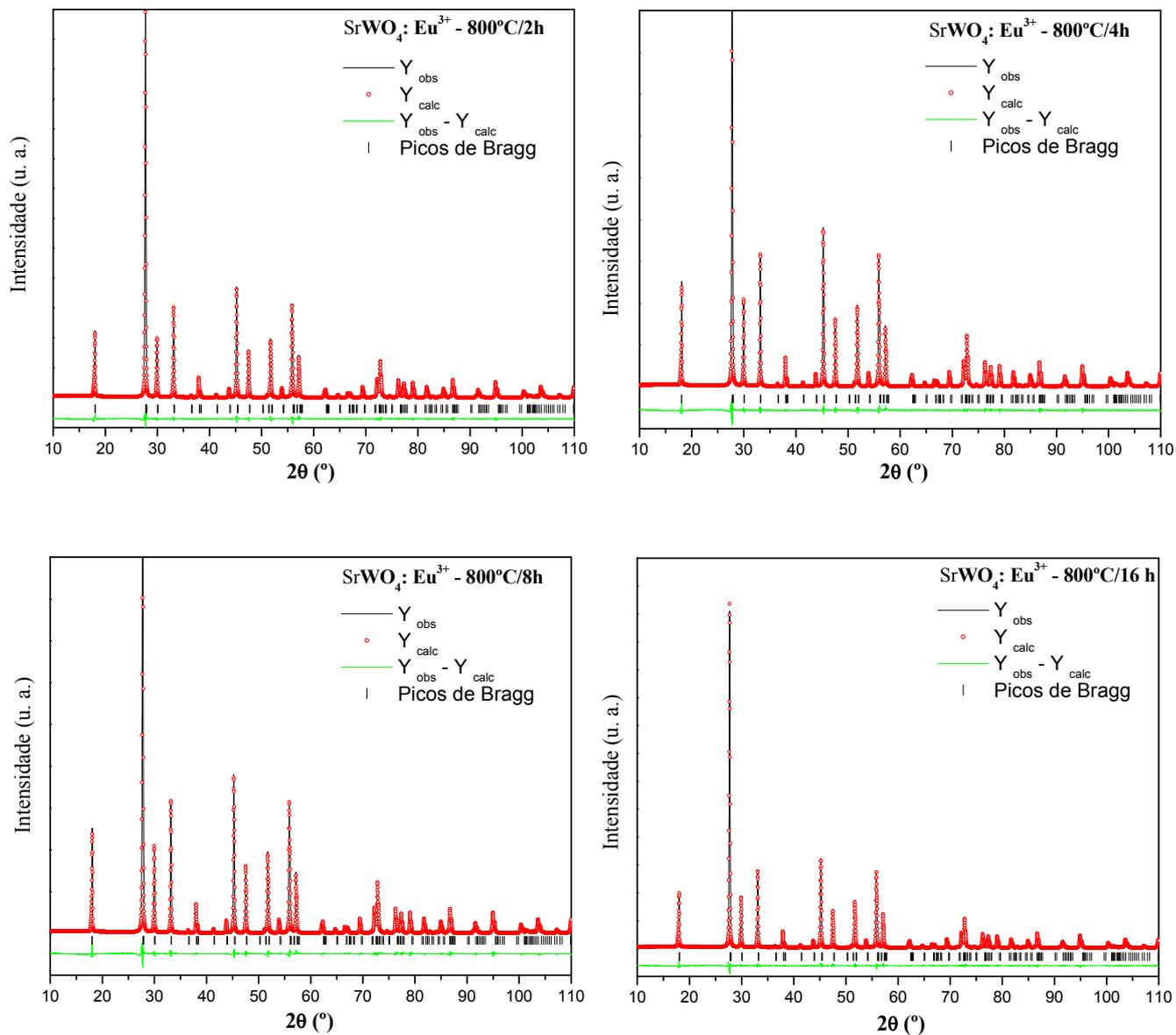


FIGURA 4.2.2 - Refinamento de Rietveld dos pós de $\text{SrWO}_4: \text{Eu}^{3+}$ tratados à 800°C por 2, 4, 8 e 16 h.

TABELA 4.2.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

SrWO ₄ :Eu ³⁺	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)	χ ²
2 h	9,22	2,93	5,62
4 h	9,11	2,69	5,33
8 h	8,91	2,98	5,20
16 h	7,54	3,10	3,84

TABELA 4.2.2 - Parâmetros de rede e volume celular da amostra SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

SrWO ₄ :Eu ³⁺ 800 °C	Parâmetros de rede (Å)		Ângulos	Volume (Å ³)
	a = b	c	α = β = γ	
2 h	5,418±2,5x10 ⁻⁵	11,960±9,7x10 ⁻⁵	90	351,099±4x10 ⁻³
4 h	5,417±2,4x10 ⁻⁵	11,959±9,6x10 ⁻⁵	90	350,932±3x10 ⁻³
8 h	5,417±2,2x10 ⁻⁵	11,958±8,8x10 ⁻⁵	90	350,918±4x10 ⁻³
16 h	5,417±2,3x10 ⁻⁵	11,959±9,1x10 ⁻⁵	90	350,944±3x10 ⁻³
JCPDS	5,416	11,951	90	350,559

TABELA 4.2.3 - Coordenadas atômicas da célula unitária tetragonal SrWO₄:Eu³⁺, tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

Átomo	Sítio	SrWO ₄ :Eu ³⁺ (800 °C/ 2h)			SrWO ₄ :Eu ³⁺ (800 °C/ 4h)		
		x	y	z	x	y	z
O	16f	0,2374	0,1132	0,0444	0,2338	0,1129	0,0449
Sr	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
Eu	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
W	4a	0	0,2500	0,1250	0	0,2500	0,1250
		SrWO ₄ :Eu ³⁺ (800 °C/ 8h)			SrWO ₄ :Eu ³⁺ (800 °C/ 16h)		
		x	y	z	x	y	z
O	16f	0,2325	0,1137	0,0454	0,2329	0,1100	0,0444
Sr	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
Eu	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
W	4a	0	0,2500	0,1250	0	0,2500	0,1250

Os valores obtidos através do Refinamento Rietveld, como os coeficientes (R_{wp} , R_{BRAGG} , χ^2), os parâmetros de rede, volume da célula unitária e as coordenadas atômicas estão dispostos nas Tabelas 4.2.1 a 4.2.3.

Através da Figura 4.2.2 podemos observar a confirmação de uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$.

É mostrada na Figura 4.2.2 em diferentes tempos de tratamento, os padrões experimentais e calculados do DRX obtidos pelos refinamentos da fase $SrWO_4:Eu^{3+}$. As Figuras 4.2.2 nos tempos de 2 a 16 h mostraram uma boa concordância entre os observados e os calculados para $SrWO_4:Eu^{3+}$.

A Tabela 4.2.1 ilustra os valores dos desvios nos tempos de tratamento de 2, 4, 8 e 16 h, que apresentaram menores desvios ($Y_{obs} - Y_{calc}$), R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2 (ver Figura 4.2.2) sendo atribuídos a uma boa qualidade estrutural do refinamento [89]. Estes resultados indicaram que as amostras tratadas a 800 °C em diferentes tempos de tratamento mostraram a fase cristalina desejada e nenhuma mistura de fase foi observada confirmando a não influência da dopagem do íon Eu^{3+} conforme os resultados obtidos pelo DRX convencional (ver Figura 4.2.1).

Uma análise dos resultados do volume celular e dos parâmetros de rede apresentados na Tabela 4.2.2 mostra que a preparação de $SrWO_4:Eu^{3+}$ em diferentes tempos de tratamento não indicaram mudanças significantes. No entanto, ocorre uma pequena expansão da rede em comparação com o JCPDS, promovendo uma ligeira distorção na rede como podemos visualizar. Porém, fazendo uma comparação entre as amostras variando o tempo de 2 a 16 h, verificamos uma redução da rede cristalina, podendo ser confirmada pelo valor obtido do parâmetro de rede (c) e pelo volume da célula unitária. Acreditamos que um competitivo efeito entre as variáveis de temperatura e tempo de tratamento são capazes de favorecer a formação de defeitos estruturais na rede de $SrWO_4:Eu^{3+}$. Estas distorções podem ser confirmadas através dos valores obtidos dos ângulos (α , β) e pelo comprimento das ligações entre os grupos WO_4^{2-} e SrO_8 (ver Tabelas 4.2.4 e 4.2.5).

A Tabela 4.2.3 apresenta as coordenadas atômicas para os átomos de Sr, Eu, W e O obtidas pelo refinamento Rietveld. Como já explicado anteriormente podemos verificar distorções do ambiente nas coordenadas atômicas x, y, z apenas

para o átomo de O, enquanto que, para os átomos de Sr, Eu e W, evidenciamos que estes permanecem fixos em suas posições características (x, y, z).

TABELA 4.2.4 - Valores dos comprimentos das ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo [WO₄].

[WO ₄]	α (°)	β (°)	Comprimento de Ligação (Å)
2h	107,23	114,05	1,77
4h	107,36	113,78	1,75
8h	107,36	113,77	1,74
16h	107,29	113,93	1,71

TABELA 4.2.5 - Valores dos comprimentos das ligações e os ângulos formados entre o grupo [SrO₈].

[SrO ₈]	α (°)	β (°)	γ (°)	δ (°)	ε (°)	ζ (°)	η (°)	θ (°)	Comprimento de Ligação (Å)
2h	68,1	73,6	76,7	78,1	97,8	127,9	136,7	149,3	2,58; 2,61
4h	67,9	73,3	78,7	97,7	112,0	137,1	149,2	149,6	2,60; 2,62
8h	67,8	73,1	77,2	79,1	97,6	127,6	137,4	149,0	2,61; 2,62
16h	67,8	73,2	77,7	78,6	97,8	127,3	136,7	149,7	2,60; 2,61

As células unitárias para todas as amostras, variando o tempo de tratamento térmico, foram simuladas através do programa Diamond, através dos valores obtidos dos parâmetros de rede e das posições atômicas listadas nas Tabelas 4.2.1 e 4.2.3, sendo possível obter os valores dos ângulos e os comprimentos das ligações dos grupos [WO₄] e [SrO₈]. Observamos através das Tabelas 4.2.4 e 4.2.5 uma pequena variação entre os valores dos ângulos e os comprimentos das ligações, confirmando assim um pequeno grau de distorção a curta distância nos grupos [WO₄] e [SrO₈] na rede de SrWO₄:Eu³⁺.

4.2.3. Análise de MR

Figura 4.2.3 mostra os espectros MR das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ na frequência de 50 a 1000 cm^{-1} processado pelo SGNH, tratados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h.

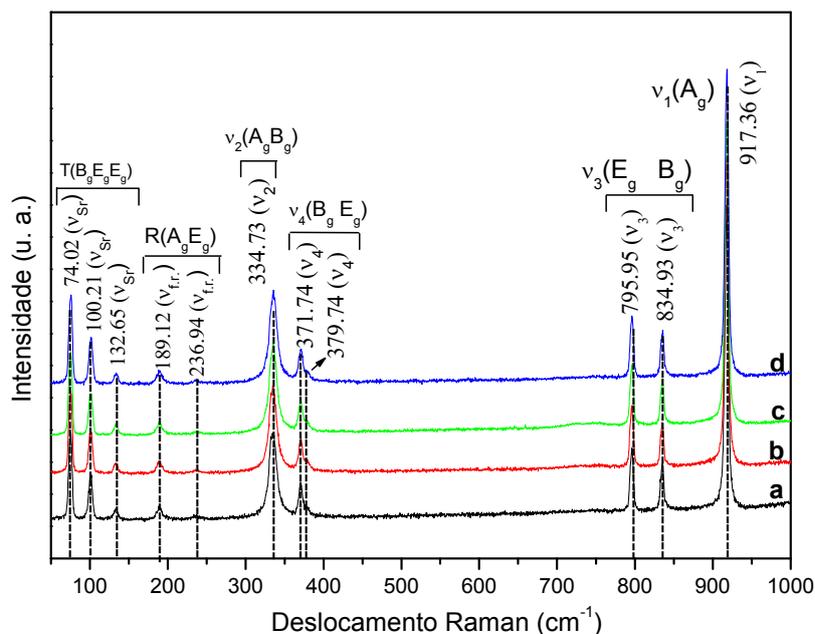


FIGURA 4.2.3 - Espectros MR das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ à temperatura ambiente, processada pelo SGNH, tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h.

De acordo com a Figura 4.2.3 continuamos a observar onze modos vibracionais ativos. No entanto, segundo BASIEV, et al. [129] e a Equação (4.1.7) deveríamos visualizar treze modos. Através da análise de MR (Figura 4.2.3) observamos três vibrações A_g ($917,36$; $334,73$ e $189,12\text{ cm}^{-1}$) quatro B_g ($834,93$; $371,74$; $334,73$ e $74,02\text{ cm}^{-1}$) e cinco E_g ($795,95$; $379,74$; $236,94$; $132,65$ e $100,21\text{ cm}^{-1}$). O pico Raman em $917,36\text{ cm}^{-1}$ é atribuído ao estiramento simétrico ν_1 do W–O, correspondendo as vibrações simétricas internas do grupo $[\text{WO}_4]$, enquanto o pico em $334,73\text{ cm}^{-1}$ é designado como deformação simétrica ν_2 do grupo O–W–O. Os picos em $834,93$ e $795,95\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos como estiramento anti-simétrico ν_3 do W–O, e o pico em $371,74$ e $379,74\text{ cm}^{-1}$ como deformação anti-simétrica ν_4 do O–W–O [124]. Os picos localizados em $236,94$; $189,12$; $132,65$; $100,21$ e $74,02\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos rotacionais (A_g , E_g) e translacionais (B_g) [66]. Os modos livres do grupo $[\text{WO}_4]$ foram observados em $236,94$ e $189,12\text{ cm}^{-1}$ e os picos em

132,65; 100,21 e 74,02 cm^{-1} correspondem aos modos externos de estiramento e flexão do Sr-O. Estes resultados mostraram estar de acordo com os apresentados na literatura [13]. Assim, os modos ativos e bem definidos no Raman indicam que os pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ processados pelo método SGNH em diferentes tempos de tratamento são ordenados a curta distância. Para estas amostras os espectros Raman não apresentaram mudanças significativas, indicando que o tempo de tratamento térmico não foi capaz de modificar os modos de estiramentos, torções e as deformações vibracionais da ligação W-O. O grupo $[\text{WO}_4]$, peculiar da estrutura scheelita SrWO_4 , apresenta forte ligação covalente W-O, permitindo exibir linhas finas e intensas nos espectros Raman. Observamos, através dos espectros, que o tempo de tratamento proporciona picos mais estreitos, intensos e definidos. Isto indica que os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ apresentaram um alto grau de cristalinidade, mostrando ordem à curta distância.

Os espectros forneceram grandes evidências de estrutura scheelita para todos os produtos. Tais resultados mostraram estar de acordo com o DRX e os refinamentos Rietveld (Figuras 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente) que apresentam uma estrutura tetragonal pura.

TABELA 4.2.6 - Deslocamentos, larguras e intensidades dos picos Raman, para o grupo $[WO_4^{2-}]$, para os modos vibracionais internos em diferentes tempos de tratamento.

(800 °C/2 h)	Deslocamento Raman (cm⁻¹)	Largura do Pico Raman Δν (cm⁻¹)	Intensidade (u.a.)
ν ₁ (A _g)	917,69	5,48	1276
ν ₃ (B _g)	834,91	5,08	192
ν ₃ (E _g)	795,81	4,87	266
ν ₄ (E _g)	379,77	6,86	29,7
ν ₄ (B _g)	370,61	6,27	136
ν ₂ (A _g +B _g)	335,03	11,4	344
(800 °C/4 h)			
ν ₁ (A _g)	917,63	5,53	1633
ν ₃ (B _g)	834,84	5,08	228
ν ₃ (E _g)	795,77	5,42	334
ν ₄ (E _g)	379,67	6,26	29,2
ν ₄ (B _g)	370,74	5,75	151
ν ₂ (A _g +B _g)	335,06	11,89	424
(800 °C/ 8 h)			
ν ₁ (A _g)	917,69	5,44	2943
ν ₃ (B _g)	835,0	4,84	420
ν ₃ (E _g)	795,88	5,20	598
ν ₄ (E _g)	379,52	5,96	52,9
ν ₄ (B _g)	370,60	6,00	275
ν ₂ (A _g +B _g)	335,35	11,86	798
(800 °C/16h)			
ν ₁ (A _g)	917,82	5,39	1486
ν ₃ (B _g)	835,13	4,93	215
ν ₃ (E _g)	795,97	5,36	314
ν ₄ (E _g)	380,14	6,96	32,4
ν ₄ (B _g)	370,76	6,82	147
ν ₂ (A _g +B _g)	335,54	11,96	408

Observamos, através da Tabela 4.2.6 um pequeno deslocamento dos picos Raman (cm^{-1}) para maiores frequências sob a influência do tempo de tratamento térmico na estrutura $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ do tipo scheelita. Com aumento do tempo de tratamento é notado para todos os modos vibracionais, um aumento da intensidade dos picos Raman, isso deve ao fato da influência do aumento da cristalinidade, fazendo com que estes picos se tornem mais finos e intensos, porém, para a amostra tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}/16\text{ h}$, notamos uma diminuição dessa intensidade para todos os modos vibracionais. Estes fenômenos podem estar relacionados com as distorções que ocorrem no material mediante o tempo de processamento. Mostrando estar de acordo com os dados obtidos do refinamento Rietveld, onde observamos uma contração da rede cristalina variando o tempo de 2 a 8 h. Contudo, para a amostra no tempo de 16 h, ocorre um ligeiro aumento da distorção da rede em relação às demais, refletindo diretamente nas propriedades fotoluminescentes do íon Eu^{3+} .

Não foi observada neste caso, a ativação dos fônons Raman proibidos, como vistos para as amostras a 600 e $800\text{ }^\circ\text{C}$ no item (4.1.5). Isto se deve ao fato da formação da estrutura scheelita pura de estrutura tetragonal. Concluimos, assim, que os materiais formados são ordenados a curta distância.

4.2.4. Análise Espectroscópica no Infravermelho (IV)

A técnica de espectroscopia do IV foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, com base nas freqüências vibracionais das moléculas, para verificar a presença de matéria orgânica nos sistemas provenientes dos reagentes utilizados na síntese, bem como as espécies químicas presentes.

A Figura 4.2.4 mostra os espectros de IV na freqüência de 2000 a 200 cm^{-1} dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ processados pelo SGNH e tratados a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

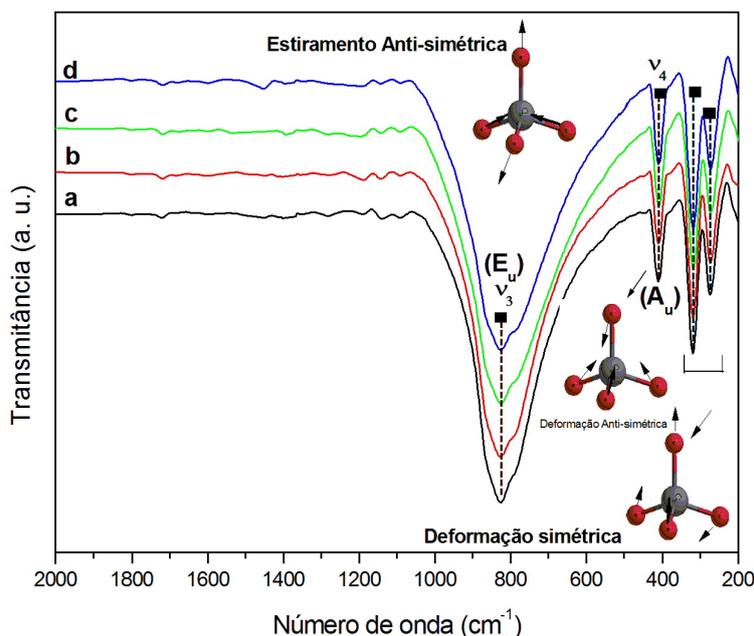


FIGURA 4.2.4 - Espectros de IV das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ realizados nas freqüências de 2000 a 200 cm^{-1} , obtidos pelo processo SGNH e tratados a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. Medidas realizadas à temperatura ambiente.

Os espectros de IV das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C em diferentes tempos são mostrados na Figura 4.2.4. A representação para a simetria tetrahedral é $\Gamma_{T_d} = (\nu_1 (A_1), \nu_2 (E), \nu_3 (F_2) \text{ e } \nu_4 (F_2))$ mas apenas os modos $\nu_3 (F_2)$ e $\nu_4 (F_2)$ são ativos no IV [138]. Segundo LING, et al. [124] os modos opticamente ativos detectados nos espectros IV são E_u (826,57 cm^{-1}) e A_u (411,74 cm^{-1}). A banda de absorção no IV em 826,57 cm^{-1} são atribuídas como $F_2 (\nu_3)$ do estiramento anti-simétrico WO_4 , enquanto a banda em 411,74 cm^{-1} foi conferida como $F_2 (\nu_4)$ da

deformação anti-simétrica do grupo WO_4 . As bandas por volta de 350 cm^{-1} podem ser designadas como ν_2 da deformação simétrica do WO_4 , divididas dentro de $318,84$ e $274,84 \text{ cm}^{-1}$, que podem ser causadas pelas desordens catiônicas [124].

Segundo NAKAMOTO, [148] o modo interno ν_2 de deformação simétrica indica vibrações ativas no Raman, estando de acordo com os dados obtidos no MR (Figura 4.2.3). A análise por IV pode nos ajudar a visualizar a presença de dois modos internos ν_2 , onde nos espectros de MR observamos apenas 1 pico em $334,73 \text{ cm}^{-1}$. Assim, a teoria de BASIEV, et al. [129] está correta, pois, relata em seus trabalhos uma possível sobreposição do modo $\nu_2(\text{A}_g)$ pelo $\nu_2(\text{B}_g)$ próximo a 334 cm^{-1} .

Como pode ser visto nos espectros de IV, as duas bandas abaixo de 350 cm^{-1} indicam um acoplamento dos fônons de energia entre o WO_4 e os átomos de Sr. De acordo com a Ref. [124] há o aparecimento de modos vibracionais abaixo de 200 cm^{-1} , sendo por volta de 193 e 162 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos entre Sr-O, em 135 cm^{-1} correspondendo às vibrações de deformações do Sr-O e em 73 cm^{-1} as vibrações do grupo WO_4 . Porém, estas regiões não foram possíveis de serem detectadas pelo equipamento devido ao limite imposto pelo alcance espectral (200 a 4000 cm^{-1}).

Para todas as amostras os espectros de IV apresentaram os mesmos perfis, indicando que o tratamento em diferentes tempos não foi capaz de modificar os modos de estiramentos e deformações das ligações do W-O. Os espectros forneceram evidências de estrutura scheelita para todos os produtos, obtidos pelo processo SGNH em diferentes tempos de tratamento. Os resultados mostraram que o material possui estrutura tetragonal pura, estando de acordo com os dados de DRX (Figura 4.2.1) e com os espectros de MR (Figura 4.2.3).

Em todos os espectros de IV não foram observados modos ativos referente aos compostos orgânicos remanescentes da síntese, indicando assim que para todos os materiais houve a decomposição total dos constituintes orgânicos na temperatura de $800 \text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de tratamento, estando de acordo com os dados obtidos pelo TG/DTA (Figura 4.1.1) e DRX (Figura 4.2.1) que indicaram a formação da fase pura para todas as amostras.

4.2.5. Análises de UV-Vis

A Figura 4.2.5 apresenta os espectros de absorbância de UV-Vis para as amostras tratadas a 800 °C em diferentes tempos de tratamento, onde seus valores obtidos estão listados na Tabela 4.2.7.

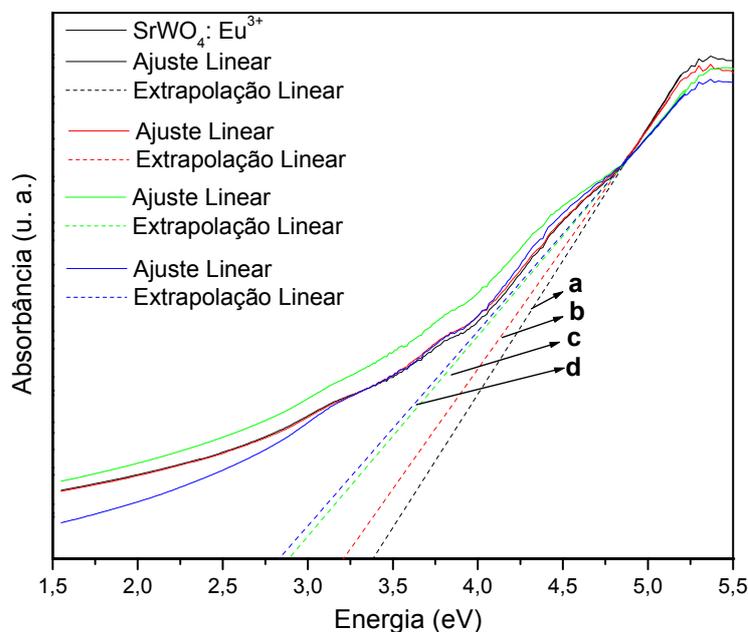


FIGURA 4.2.5 - Espectros de absorbância de UV-Vis para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

Através dos espectros de absorbância foi possível obter informações sobre as estruturas dos materiais. Observamos na Figura 4.2.5 (a–d), uma redução na E_{gap} em consequência do aumento do tempo de tratamento. Os valores estão ilustrados na Tabela 4.2.7, onde notamos que ocorreram variações na E_{gap} em relação à variação do tempo de tratamento, mostrando ser dependente da mesma. Segundo WOOD e TAUC [135] é uma indicação que há defeitos estruturais existentes nas matrizes de SrWO_4 e $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, implicando em distintas organizações dos estados intermediários de energia dentro do *gap*. Como citado anteriormente (item 4.1.8) o mesmo comportamento se faz para as amostras variando o tempo de tratamento térmico. Isto significa que a variação da energia E_{gap} não está relacionada com grau de ordem-desordem do sistema, visto que estão ordenados a curta e longa distância, comparados com os dados de DRX e do Refinamento de Rietveld (ver Figuras 4.2.1 e 4.2.2) e pelos dados de MR (ver Figura

4.2.3), mas está relacionado com o grau de distorção causado dentro do grupo tetraédrico [WO₄], provocado pela influência do tempo de tratamento.

As distorções estruturais se devem às interações dos grupos de Sr-O e W-O. Essas interações resultaram em distorções nos ângulos (α , β) e nos comprimentos das ligações, refletindo diretamente numa variação dos parâmetros de rede e volume da rede celular (ver Tabela 4.2.2). Os dados obtidos da E_{gap} estão corroborados com a variação do volume celular, onde os mesmos diminuíram com o aumento do tempo de tratamento térmico. Esta é, portanto, uma forte indicação de uma ligeira distorção da rede, fazendo aparecer níveis intermediários dentro do “band gap”. Esta diminuição da energia E_{gap} com o acréscimo do tempo de tratamento é observada para todas as amostras sem e com dopagem do íon Eu³⁺. Todos estes fatores resultam em diferentes defeitos estruturais, sendo capazes de promover a formação de níveis intermediários no “band gap”.

TABELA 4.2.7 - Comparação entre os valores da energia E_{gap} para os pós SrWO₄ e SrWO₄: Eu³⁺ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes tempos de tratamento.

Amostras	Forma	Temperatura (°C)	Tempo (h)	E_{gap} (eV)
SrWO₄, SrWO₄: Eu³⁺	Pó	800	2	4,34; 3,38
SrWO₄, SrWO₄: Eu³⁺	Pó	800	4	4,30; 3,20
SrWO₄, SrWO₄: Eu³⁺	Pó	800	8	4,10; 2,89
SrWO₄, SrWO₄: Eu³⁺	Pó	800	16	3,53; 2,83

4.2.6. Fotoluminescência (FL)

A Figura 4.2.6 mostra os espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 monitorando o máximo de emissão do Eu^{3+} , referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 613 nm. Os espectros foram realizados na temperatura ambiente.

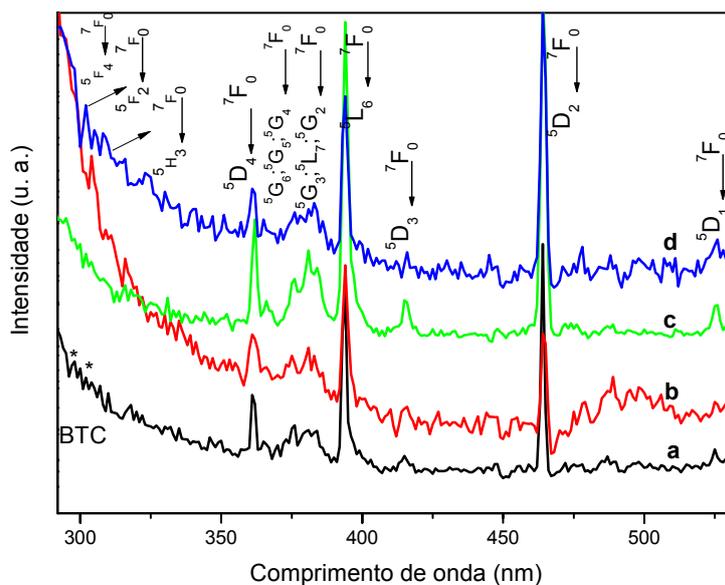


FIGURA 4.2.6 - Espectros de excitação do $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados termicamente a 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8, e (d) 16 h, monitorando a emissão do Eu^{3+} em 613 nm, à temperatura ambiente.

A Figura 4.2.6 mostra os espectros de excitação do íon Eu^{3+} dopado na matriz SrWO_4 sendo monitorada a emissão em 613 nm, atribuída a transição (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), das amostras tratadas a 800 °C em diferentes tempos de tratamento. Para todas as amostras foram observada uma inclinação da banda próxima a 300 nm, sendo atribuída à BTC, originada da transferência de carga entre $\text{O} \rightarrow \text{W}$ e $\text{O} \rightarrow \text{Eu}$. Entretanto, a BTC da transferência de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ não é claramente observada nestes espectros de excitação, devido a uma possível sobreposição da banda BTC com o grupo WO_4^{2-} . Na faixa espectral de 295 a 550 nm, todas as amostras apresentaram características das transições intra-configuracionais $4f-4f$ do íon Eu^{3+} , finas transições ${}^5\text{F}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (298 nm), ${}^5\text{F}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (302 nm), ${}^5\text{H}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (317 nm), ${}^5\text{D}_4 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (361 nm), ${}^5\text{G}_J \leftarrow {}^7\text{F}_0$ ($J = 2-6$) no intervalo entre 365–385 nm, ${}^5\text{L}_7 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (381 nm), ${}^5\text{L}_6 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (393 nm), ${}^5\text{D}_3 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (416 nm), ${}^5\text{D}_2 \leftarrow {}^7\text{F}_0$ (463

nm), ${}^5D_1 \leftarrow {}^7F_0$ (535 nm). Comparado com a BTC, uma notável mudança foi observada nas intensidades das absorções características do íon Eu^{3+} . Com o aumento do tempo de tratamento o máximo de absorção do íon Eu^{3+} ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ tornou-se mais intenso em relação à BTC. Para as amostras tratadas a 800 °C por 2 e 16 h a transição ${}^5D_2 \leftarrow {}^7F_0$ é predominante no espectro em relação a transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$. Nas amostras tratadas a 800 °C por 4 h é observada uma inversão da intensidade destas transições, sendo a transição ${}^5L_6 \leftarrow {}^7F_0$ a mais favorável do sistema. Para a amostra tratada no intervalo de 8 h, entretanto, é possível visualizar que as transições apresentaram praticamente a mesma intensidade. Porém, suas transições tornaram-se mais intensas em relação às demais.

As Figuras 4.2.7 e 4.2.8 mostram os espectros de emissão do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 tratado a 800 °C em diferentes tempos de tratamento, com excitação em 393 nm (5L_6), registrado à temperatura ambiente e em N_2 líquido.

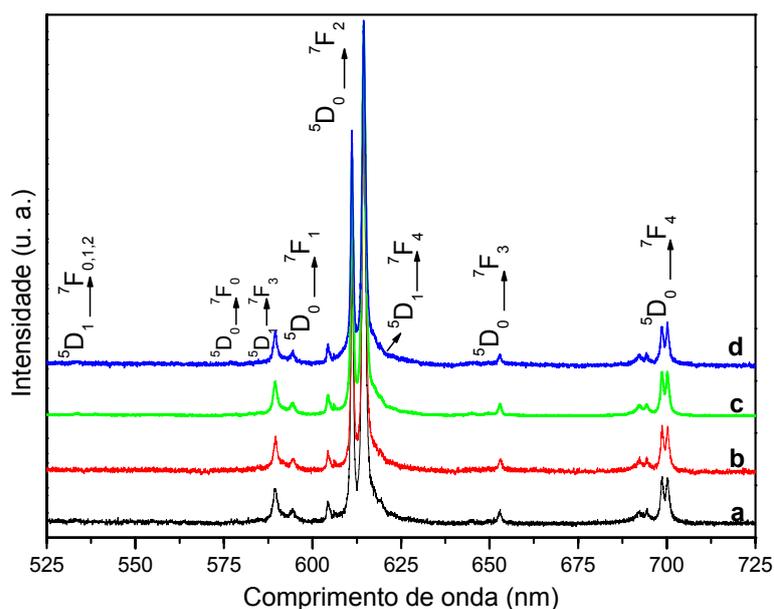


FIGURA 4.2.7 - Espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados à 800 °C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h com excitação em 393 nm (5L_6) à temperatura ambiente.

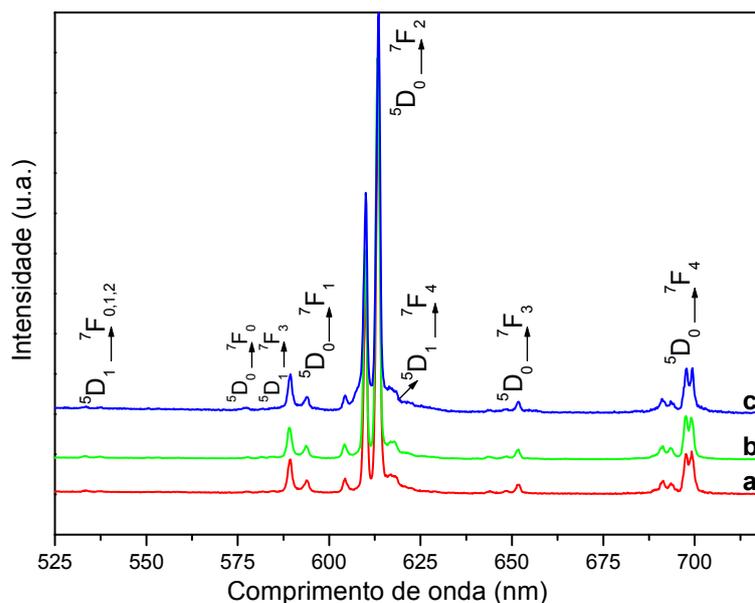


FIGURA 4.2.8 - Espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 4, (b) 8, e (c) 16 h com excitação em 393 nm ($^5\text{L}_6$) a 77 K .

As Figuras 4.2.7 e 4.2.8 ilustram os espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidos na faixa de 520 a 720 nm à temperatura ambiente e a 77 K , sob excitação em 393 nm .

Os espectros de emissão consistem essencialmente de finas linhas, associados, respectivamente, às transições do nível excitado ao fundamental $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 3$ e 4). Para as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ocorrem aproximadamente a $577, 589, 613, 651$ e 698 nm . Correspondendo às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0, ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1, ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2, ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, respectivamente. As amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ em diferentes tempos de tratamento mostraram apenas um pico em $577,4\text{ nm}$ ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$), indicando apenas um tipo de sítio de simetria para o íon Eu^{3+} . A transição de dipolo-elétrica deve ser dominante quando o íon Eu^{3+} ocupar o sítio da rede em um ambiente sem centro de inversão, por esta razão as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}$ (transição dipolo elétrica) são mais intensas que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,3}$ (transição dipolo magnética) [47]. Os pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ mostraram a predominância da emissão vermelha, característica da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} (609 e 613 nm) com máximo em 613 nm , quando excitados em 393 nm .

Não é observada a emissão correspondente ao grupo tungstato quando se utiliza este comprimento de onda de excitação 393 nm. Entretanto, é observado no espectro de excitação do Eu^{3+} (ver Figura 4.2.6) próximo a 300 nm, a presença de uma ampla banda de absorção devido ao grupo tungstato. Quando monitorado em 613 nm claramente sugere que a energia absorvida pelo grupo WO_4^{2-} é transferida para os níveis não-radiativos do íon Eu^{3+} . A emissão correspondente aos íons Eu^{3+} tem sido observada sob excitação na banda BTC do grupo WO_4^{2-} . Este processo é conhecido como transferência de carga da matriz hospedeira, ou seja, do sensibilizador para o íon Eu^{3+} . Entretanto, a intensidade da emissão do íon Eu^{3+} é fraca com a excitação na BTC, quando comparado com a excitação no Eu^{3+} (393 nm). Isso revela uma fraca eficiência da transferência de energia do grupo WO_4^{2-} para o íon Eu^{3+} [47].

Os espectros realizados à temperatura ambiente e a 77 K apresentaram essencialmente as mesmas linhas de emissão, apresentando o mesmo perfil para todas as amostras, indicando que não existem mudanças estruturais nos compostos quando a temperatura da medida é reduzida. Em comparação com a amostra à temperatura ambiente, pode ser notada uma melhor resolução dos espectros a 77K na região de 618 nm, correspondendo à transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_4$, sendo perceptíveis os desdobramentos das transições.

As Figuras 4.2.9 a 4.2.12 ilustram uma representação dos espectros de emissão dos pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em 3D na faixa de 520 a 725 nm para comparação em detalhes, com relação às intensidades relativas de emissão em diferentes tempos de tratamento, com excitação em 393 e 463 nm à temperatura ambiente e a 77 K.

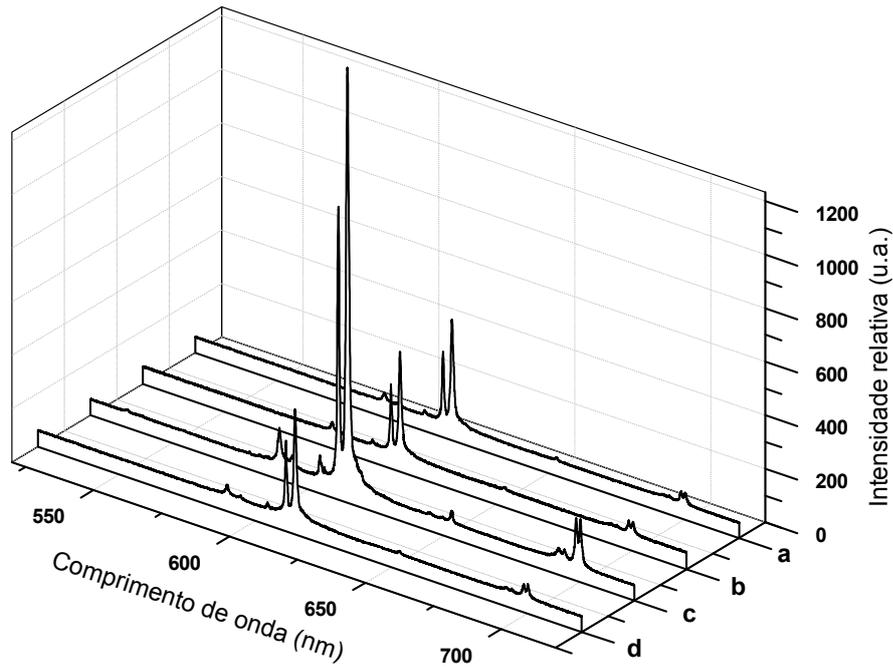


FIGURA 4.2.9 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄:Eu³⁺ tratados a 800 °C por (a) 2 h (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h, $\lambda_{exc.} = 393$ nm, T = 25 °C.

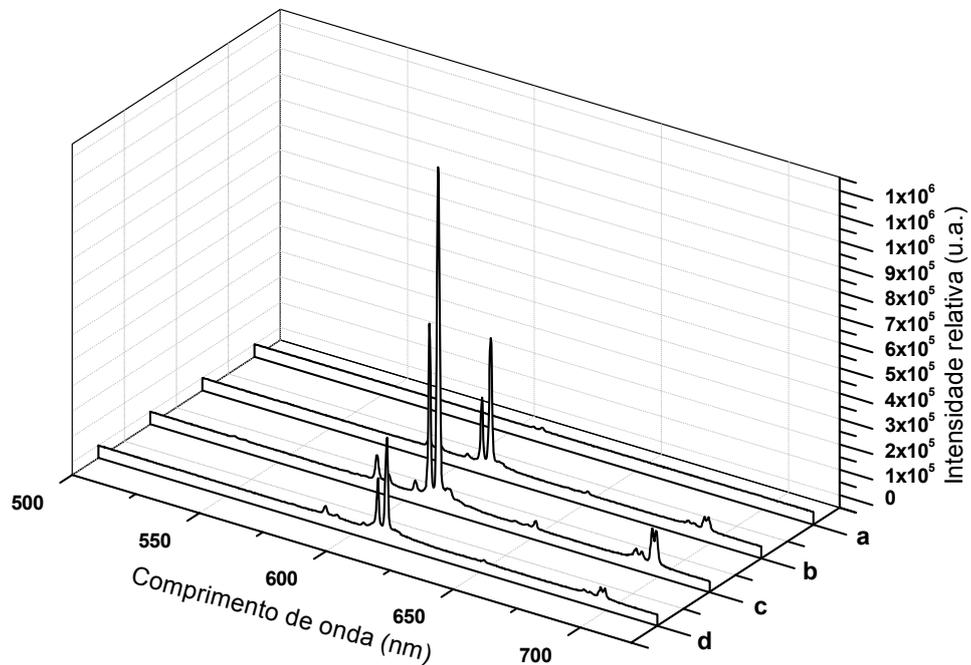


FIGURA 4.2.10 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄:Eu³⁺ tratados a 800 °C por (a) 2 h (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h, $\lambda_{exc.} = 393$ nm, T = 77 K.

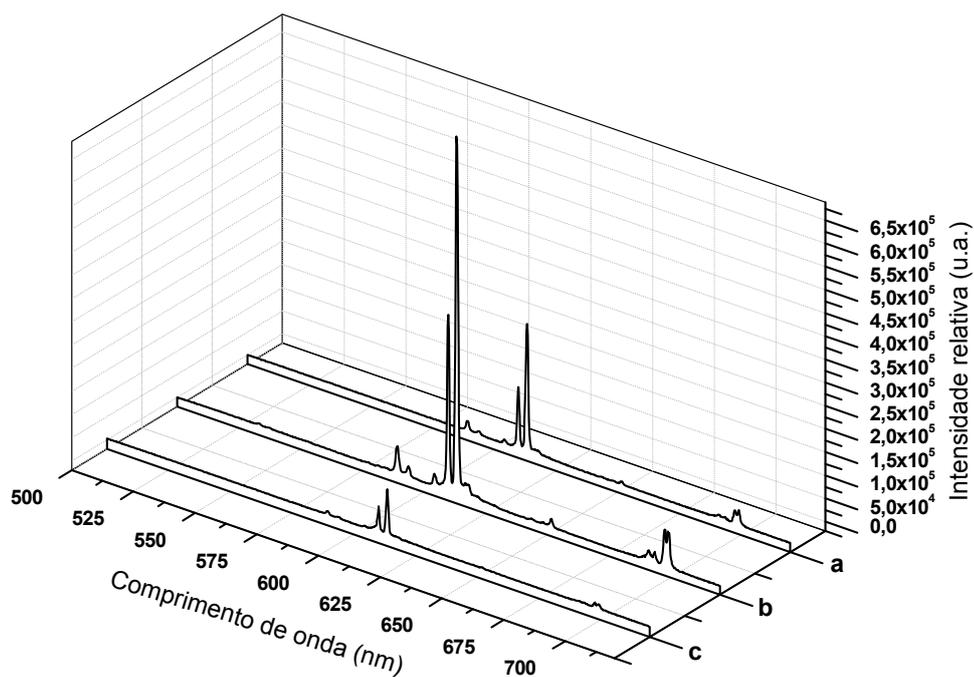


FIGURA 4.2.11 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄: Eu³⁺ tratados a 800 °C por (a) 4 h, (b) 8 h e (c) 16 h, $\lambda_{exc.} = 463$ nm, T = 77 K.

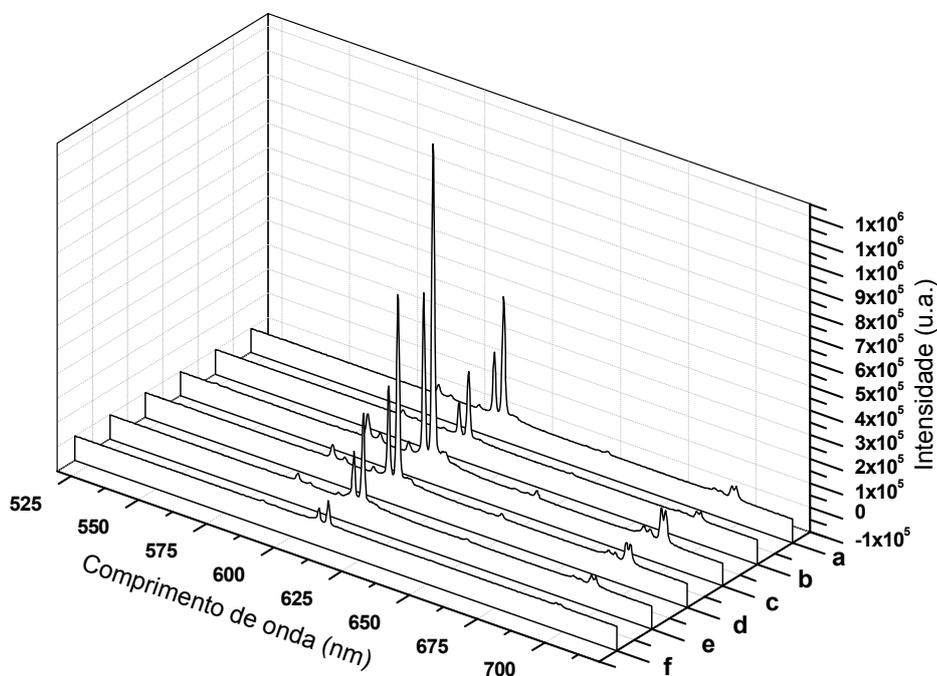


FIGURA 4.2.12 - Espectros de emissão dos pós SrWO₄: Eu³⁺ tratados a 800 °C por (a, b) 4 (c, d) 8 e (e, f) 16 h $\lambda_{exc.} = 393$ e 463 nm, respectivamente a 77 K.

Os espectros de emissão com excitação em 393 (5L_6) e 463 nm (5D_2) realizados a 77 K e à temperatura ambiente apresentaram os mesmos perfis, porém, com intensidades absolutas diferentes.

As Figuras 4.2.9 a 4.2.12 apresentaram todas as transições características do íon Eu^{3+} já referidas anteriormente. As Figuras 4.2.9 a 4.2.11 mostraram certa dependência na intensidade relativa da emissão com relação à variação do tempo de tratamento térmico, independente do comprimento de onda de excitação e do tempo de tratamento realizado. Pode ser observado que a intensidade da emissão aumenta significativamente com o aumento do tempo de tratamento térmico, sendo sua intensidade saturada a 800 °C por 8 h. A condição de síntese onde a temperatura de 800 °C por 8 h de tratamento utilizado, mostrou ser o tempo ideal para preparar o luminóforo $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Nos espectros de emissão de todos os pós sintetizados a banda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é mais intensa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

A Figura 4.2.12 ilustra uma comparação entre os espectros de emissão monitorados em 393 e 463 nm a 77 K. Como observado nos espectros de emissão (ver Figura (a), (c) e (e)) com excitação em 393 (5L_6) mostraram ser predominante suas intensidades relativas de emissão em relação aos espectros de emissão excitados em 463 nm (5D_2) (ver Figura (b), (d) e (f)). Porém, ambos apresentaram os mesmos perfis, com o máximo de emissão na região do vermelho, em 613 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$). Independente do comprimento de onda de excitação, os espectros mostraram que as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 8 h apresentaram uma intensidade relativa superior em relação às demais.

A similaridade entre os espectros de emissão independente dos comprimentos de onda de excitação indicam que os íons Eu^{3+} estão localizados em um único sitio de simetria, ou seja, apresenta um tipo único emissor na amostra, e os mesmos estão em sítios não-simétricos.

4.2.6.1. Tempo de vida (ms)

A Figura 4.2.13 apresenta as curvas de decaimento do íon Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ da amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 800°C por diferentes tempos de tratamento, o comprimento de onda de excitação e emissão foram fixados em 393 e 613 nm, respectivamente.

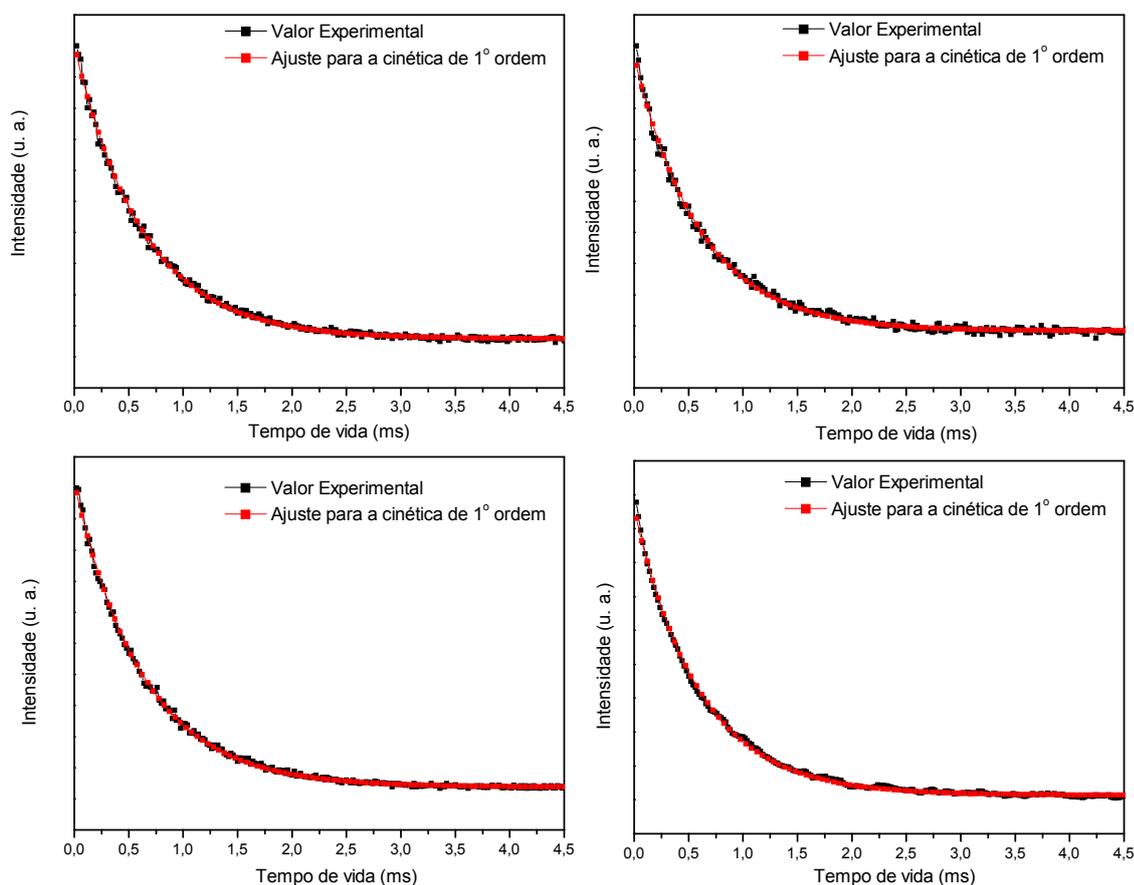


FIGURA 4.2.13 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em.}} = 613 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 393 \text{ nm}$) para as amostras de SrWO_4 tratadas a 800°C por 2, 4, 8 e 16 h.

A Tabela 4.2.8 ilustra os valores obtidos do tempo de vida τ (ms), decaimentos radiativos e não-radiativos $A_{\text{RAD, NRAD}}$ (s^{-1}), eficiência quântica η (%), a área relativa das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e os valores dos índices de cromaticidade para a amostra $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes tempos de tratamento térmico.

TABELA 4.2.8 - Tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}), eficiência quântica da emissão (η), razão das áreas relativas (I_{02}/I_{01}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h.

	τ (ms)	$A_{\text{RAD}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{NRAD}} (\text{s}^{-1})$	η (%)	I_{02}/I_{01}	Cromaticidade	
						x	y
2h	0,60	685	981	41,1	10,0	0,644	0,348
4h	0,56	708	1077	39,7	10,6	0,667	0,330
8h	0,60	681	986	40,8	9,8	0,657	0,339
16 h	0,56	611	1175	34,2	8,5	0,623	0,366

Observamos na Figura 4.2.13 que as curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} foram ajustadas a uma função mono-exponencial para as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h sendo ($\tau = 0,60$; $\tau = 0,56$; $\tau = 0,60$ e $\tau = 0,56$ ms, respectivamente), onde foi verificado que estes valores estão de acordo com os espectros de emissão (ver Figuras 4.2.7 ou 4.2.8). A Tabela 4.2.8 exibem os valores praticamente iguais, independente do tempo de tratamento, ou seja, não houve influência da variação do tempo de processamento no tempo de vida da emissão deste íon neste material.

Verificamos, através da Tabela 4.2.8 um aumento do número da taxa A_{NRAD} com o aumento do tempo de tratamento térmico (16 h), o que se explica a diminuição da intensidade de emissão (ver Figuras 4.2.9 a 4.2.12). Como explicado acima, este processo esta relacionado com um aumento das combinações dos centros não-radiativos, diminuindo a eficiência quântica e a intensidade de emissão.

A eficiência quântica para a amostra calcinada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h apresentaram valores de 41,1%; 39,7%; 40,8% e 34,2%; respectivamente. Notamos uma ligeira diminuição da eficiência quântica com o aumento do tempo de tratamento, ao mesmo tempo observamos um aumento das taxas A_{NRAD} , assim aumentando a combinação dos centros não-radiativos dos íons Eu^{3+} , provocando uma diminuição da intensidade de emissão.

A razão das transições I_{0-2}/I_{0-1} para as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h não mostraram variações entre os valores obtidos indicando que os íons Eu^{3+} encontram-se em um sítio de menor simetria. Indicando que os íons Eu^{3+} ocupam

principalmente os sítios da rede sem inversão de simetria, estando de acordo com a maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

A Figura 4.2.14 mostra os espectros de emissão das amostras puras de SrWO_4 tratadas a 800°C em diferentes tempos de tratamento térmico e excitadas sob $\lambda_{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$.

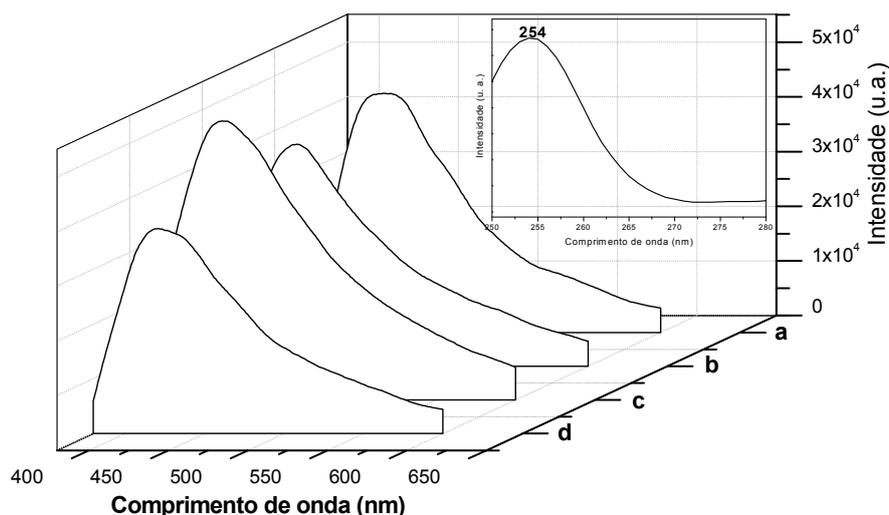


FIGURA 4.2.14 - Espectro de emissão ($\lambda_{\text{exc.}} = 254 \text{ nm}$) das amostras de SrWO_4 puras tratadas a 800°C por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h. Figura inserida: espectro de excitação ($\lambda_{\text{em.}} = 426 \text{ nm}$), realizado à temperatura ambiente.

A Figura 4.2.14 inserida mostra o espectro de excitação da amostra monitorada em 426 nm sendo realizada à temperatura ambiente. Este espectro apresenta uma ampla e intensa banda de excitação por volta de 254 nm que é atribuída à banda BTC do $\text{O} \rightarrow \text{W}$ na matriz pura de SrWO_4 . Em comparação com os compostos dopados, as bandas de excitação atribuídas à BTC são deslocadas para menores energias ($\sim 280 \text{ nm}$). Este comportamento pode estar associado com a coordenação dos grupos WO_4^{2-} com os íons Eu^{3+} . A transferência de energia entre Eu-O contribui para a ampla banda de absorção do espectro de excitação da amostra, que faz deslocar a banda de absorção para menores energias. De acordo com a Figura 4.2.14, as amostras SrWO_4 puras em diferentes tempos de tratamento térmico apresentaram uma ampla emissão azul na faixa de 400 a 600 nm com o máximo de emissão centrada em 436 nm sob excitação ultra violeta (UV), que é associado com a luminescência do grupo WO_4^{2-} . Estes espectros exibem um

comportamento similar quando comparados com outros tungstatos reportados na literatura [140, 149]. Entretanto, as amostras dopadas com o íon Eu^{3+} apresentadas neste trabalho mostraram que a emissão azul foi suprimida e estreitas linhas foram observadas, sendo atribuídas à emissão do íon Eu^{3+} que se intensificaram devido à introdução deste íon dentro da matriz de SrWO_4 [150].

Acreditamos que este comportamento é devido aos defeitos provocados na rede pela introdução de impurezas, no caso o Eu^{3+} que formam vacâncias, que provavelmente, contribuem para os rearranjos da rede. Conseqüentemente, a emissão atribuída à matriz é suprimida e não mais se observa a ampla banda de emissão em 426 nm.

4.2.6.2. Coordenada de índices de cromaticidade (CIE)

A cromaticidade das cores é considerada como sendo um parâmetro crítico para avaliar o desempenho de luminóforos tais como, os LEDs, estudando a eficiência da luminescência e o brilho.

Segundo os dados padrões disponibilizados através da CIE, os valores obtidos para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados a 800 °C em diferentes tempos de tratamento são mostrados na Figura 4.2.15 e listados na Tabela 4.2.8.

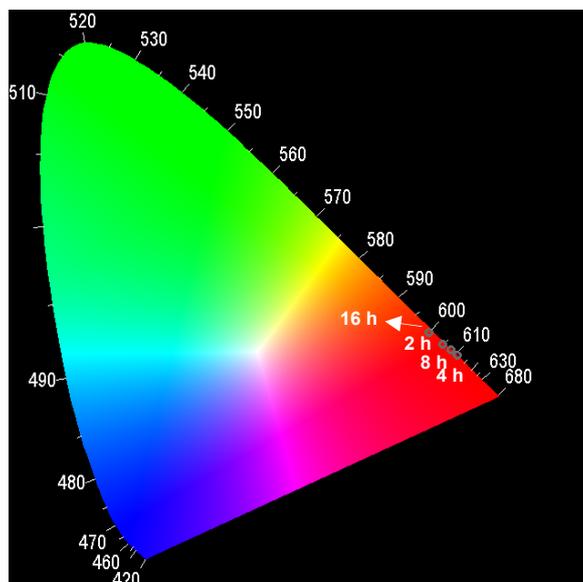


FIGURA 4.2.15 - Coordenadas de índices de cromaticidade para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a 800 °C por 2, 4, 8 e 16 h.

Através da CIE os valores obtidos para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram ($x = 0,644$; $y = 0,348$); ($x = 0,667$; $y = 0,330$); ($x = 0,657$; $y = 0,339$) e ($x = 0,623$; $y = 0,366$) para as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h, respectivamente, excitadas em 393 nm. Estes valores estão próximos aos valores padrões internacionais das coordenadas de cromaticidade do luminóforo comercial $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,64$; $y = 0,34$).

Pode-se observar através da Figura 4.2.15 que as coordenadas das cores das amostras estão fitadas na região vermelha, correspondendo à emissão do íon Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).

4.2.7. FEG-SEM

A Figura 4.2.16 (a-d) ilustra as morfologias das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, obtidas em diferentes tempos de tratamento térmico.

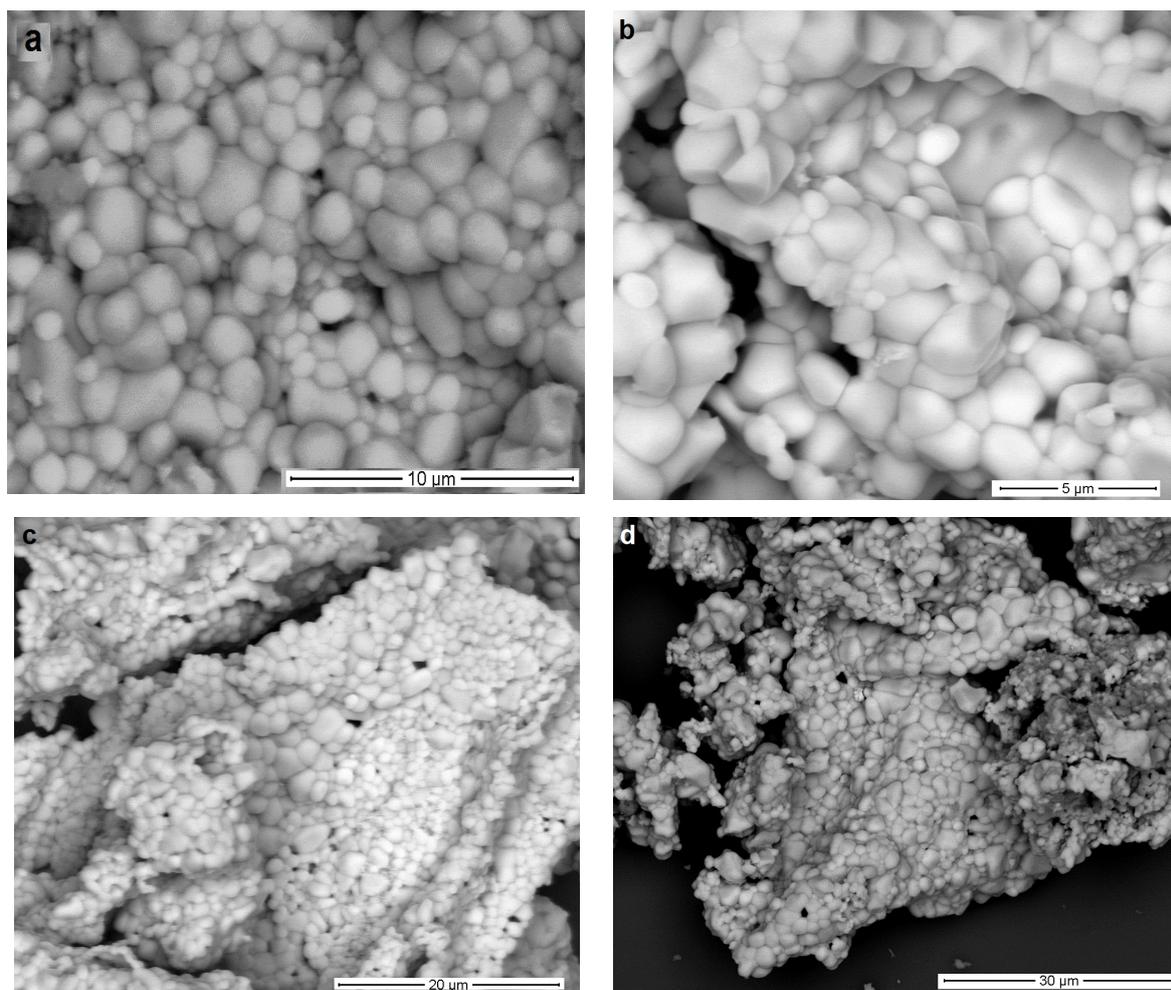


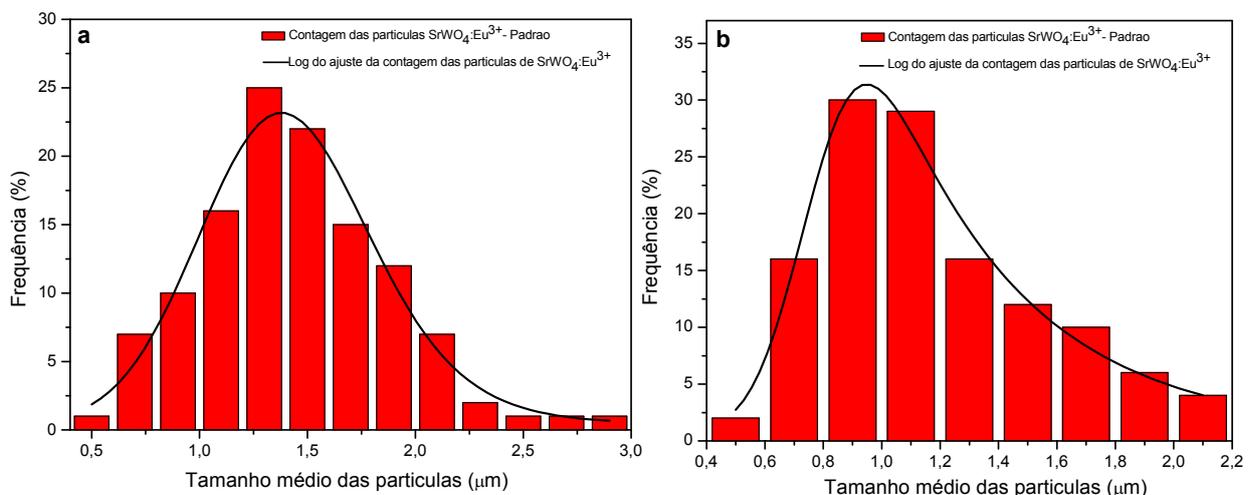
FIGURA 4.2.16 - Micrografias de FEG-SEM das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 2, (b) 4, (c) 8 e (d) 16 h, sintetizadas pelo processo SGNH.

As figuras 4.2.16 (a-d) mostram as micrografias de FEG–MEV das amostras SrWO₄:Eu³⁺ processadas a 800 °C em diferentes tempos de tratamento térmico. Observamos, através destas micrografias, uma grande quantidade de partículas aglomeradas e polidispersas naturalmente (diferentes tamanhos e larguras), e não ocorreram mudanças significativas no comportamento morfológico com o aumento do tempo de tratamento térmico, ou seja, para todas as amostras as partículas apresentaram um grande aglomerado de formas irregulares e de diversos tamanhos formando placas que se assemelham a cascos de tartarugas.

Como pode ser visto nestas figuras, o processo de aglomeração entre as pequenas partículas resultam na formação de um grão [89] (placa). Os pós apresentaram superfícies homogêneas sem nenhuma rachadura e poros.

Foi realizada a análise de EDSX e o mapeamento das amostras em diferentes tempos de tratamento térmico (não ilustrados). Os espectros de EDSX e as imagens de mapeamento indicaram que as amostras são compostas de Sr, W, O e Eu, como esperados. Seus sinais ocorreram exatamente como mencionados nos itens (4.1.6 e 4.1.7). Não foi observada a presença de outros elementos, indicando assim a presença de apenas cristais de SrWO₄:Eu³⁺.

A Figura 4.2.17 ilustra uma representação gráfica em forma de histogramas para mostrar a média da distribuição dos tamanhos das partículas, sob a influência do tempo de tratamento térmico nas morfologias das amostras de SrWO₄:Eu³⁺.



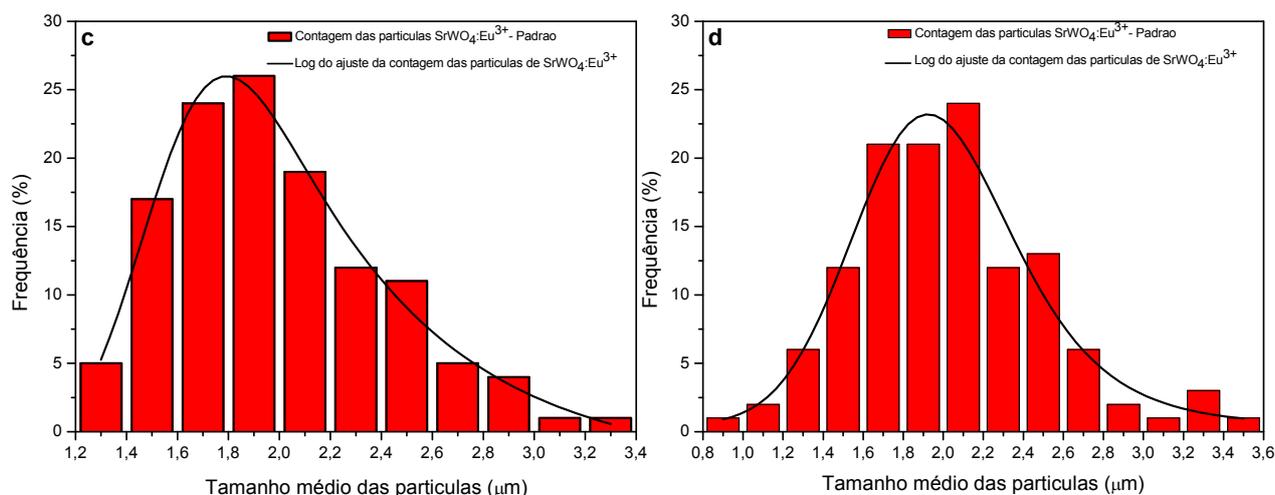


FIGURA 4.2.17 – Distribuição do tamanho médio das partículas de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ processado através do SGNH tratados à $800\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 2 h, (b) 4 h, (c) 8 h e (d) 16 h.

Observamos através das Figuras 4.2.17 (a-d) as distribuições média das partículas obtidas a partir das imagens de FEG-SEM, assim confirmando através dos histogramas que as amostras apresentaram morfologias de diversos tamanhos e formas irregulares, assim, os histogramas (Figura 4.2.17 a-d) mostraram uma distribuição média na faixa de 0,5 a 2,9; 0,5 a 2,1; 1,3 a 3,3 e 0,9 a 3,5 μm , para as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2, 4, 8 e 16 h, respectivamente, sendo 83,3% das partículas apresentaram uma largura média de 0,9–1,9 μm ; com uma maior frequência (%) de partículas em 1,3 μm ; para as amostras obtidas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (Figura 4.2.17 (a)). Para as amostras a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h foram obtidas cerca de 82,4% das partículas com uma largura média de 0,7–1,5 μm ; apresentando uma maior frequência (%) de partículas em 0,9 μm . As amostras obtidas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h (Figura 4.2.17 (c)) apresentaram 78,4% das partículas com uma largura média de 1,5–2,3 μm com máximo de frequência (%) em 1,9 μm . Por fim as amostras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h, Figura 4.2.17 (d) apresentaram 82,4% das partículas com uma largura média de 1,5–2,5 μm com uma frequência mais intensa em 2,1 μm .

4.3. Efeito da variação da concentração do íon Eu^{3+} na fase SrWO_4

4.3.1. DRX

Como discutido acima, o íon Eu^{3+} foi utilizado como uma sonda estrutural para verificar as melhores condições para a obtenção do composto $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Mediante este fato, as amostras foram preparadas e tratadas a 800°C por 8h contendo 2, 3, 5, 7 e 10% de Eu^{3+} .

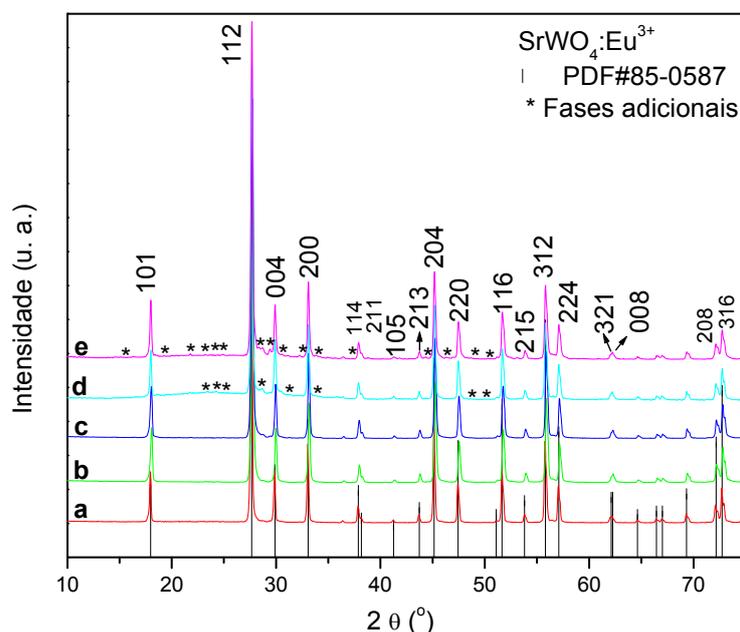


FIGURA 4.3.1 - DRX das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ onde $[\text{Eu}^{3+}] =$ (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10%, processadas pela rota SGNH e tratadas a 800°C por 8 h. JCPDS (85-0587).

A Figura 4.3.1 ilustra um típico DRX padrão do pó $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ preparado pela rota SGNH, calcinada a 800°C por 8 h, em diferentes concentrações do íon dopante.

De acordo com os dados do JCPDS (85-0587), observamos que todos os picos de difração foram atribuídos à fase scheelita do SrWO_4 de simetria tetragonal. Desta forma, os picos finos e intensos obtidos no DRX indicaram que os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são altamente cristalizados e estruturalmente ordenados à longa distância. Porém, quando a concentração excede a 5% observamos a presença dos picos atribuídos aos óxidos de európio e tungstênio (Eu_2O_3 e WO_3), sugerindo

que os compostos apresentaram a formação de fases adicionais, provavelmente referente ao excesso de Eu^{3+} na rede. Portanto, o limite de solubilidade permitido pela rede é de até 5% de Eu^{3+} .

4.3.2. Análises de Refinamento por Rietveld

As análises de Rietveld foram realizadas apenas para os compostos cristalinos puros (2–5% Eu^{3+}) e tratados a 800 °C por 8 h (ver Figuras 4.3.2 (a-c)).

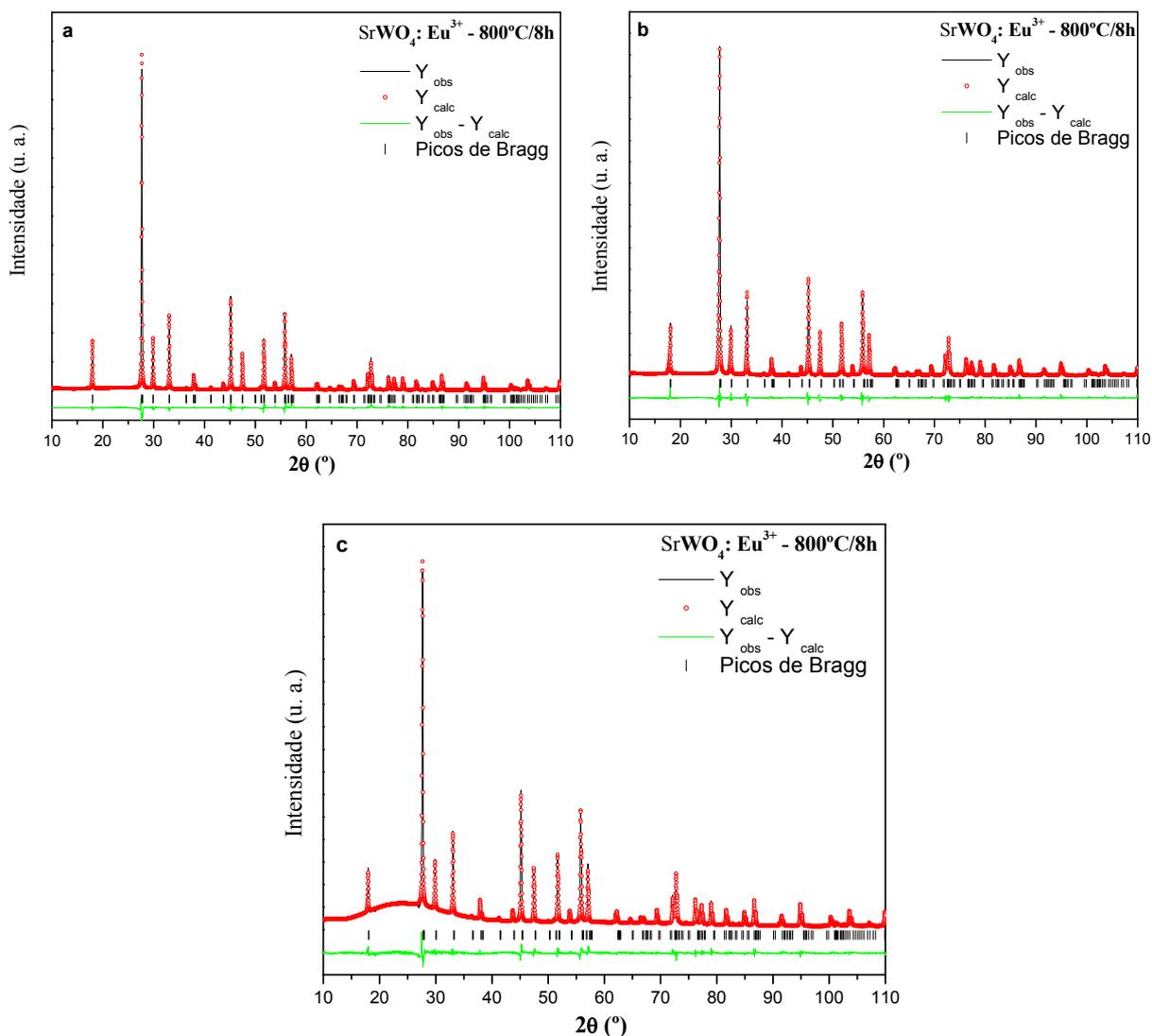


FIGURA 4.3.2 - Refinamento de Rietveld dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratados a 800°C por 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3 e (c) 5% de Eu^{3+} .

TABELA 4.3.1 - Coeficientes do refinamento de Rietveld para as amostras SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu³⁺.

SrWO ₄ :Eu ³⁺ (%)	R _{wp} (%)	R _{Bragg} (%)	χ ²
2	9,12	6,35	5,82
3	9,84	4,15	5,29
5	6,44	6,30	5,35

TABELA 4.3.2 - Parâmetros de rede e volume celular das amostras SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu³⁺.

SrWO ₄ :Eu ³⁺ %	Parâmetros de rede (Å)		Ângulos	Volume (Å ³)
	a = b	c	α = β = γ	
2	5,418±2,6x10 ⁻⁵	11,958±9,8x10 ⁻⁵	90	350,971±4x10 ⁻³
3	5,417±3,6x10 ⁻⁵	11,958±1,32x10 ⁻⁵	90	350,965±5x10 ⁻³
5	5,416±3,0x10 ⁻⁵	11,955±1,18x10 ⁻⁵	90	350,795±5x10 ⁻³
JCPDS	5,416	11,951	90	350,559

TABELA 4.3.3 - Coordenadas atômicas da célula unitária tetragonal SrWO₄:Eu³⁺, tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3 e 5% de Eu³⁺.

Átomo	Sítio	SrWO ₄ :Eu ³⁺ (2%)			SrWO ₄ :Eu ³⁺ (3%)		
		x	y	z	x	y	z
O	16f	0,2580	0,1035	0,0400	0,2147	0,1166	0,0466
Sr	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
Eu	4b	0	0,2500	0,6250	0	0,2500	0,6250
W	4a	0	0,2500	0,1250	0	0,2500	0,1250
SrWO ₄ :Eu ³⁺ (5%)							
O	16f	0,2243	0,1091		0,0391		
Sr	4b	0	0,2500		0,6250		
Eu	4b	0	0,2500		0,6250		
W	4a	0	0,2500		0,1250		

Através das Figuras 4.3.2 (a-c) podemos observar a confirmação de uma estrutura tetragonal pertencente ao grupo espacial $I4_1/a$. Apresentando os padrões experimentais e calculados dos DRX obtidos pelos refinamentos da fase $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Isto revela uma boa concordância entre os valores observados e os calculados.

Os valores dos coeficientes (R_{wp} , R_{BRAGG} , χ^2), os parâmetros de rede, volume da célula unitária e as coordenadas atômicas estão dispostos nas Tabelas 4.3.1 a 4.3.3. A Tabela 4.3.1 ilustra os valores dos desvios para as amostras tratadas na temperatura de 800 °C por 8 h, em diferentes concentrações de dopagem como: 2, 3 e 5% de Eu^{3+} , estes valores nos mostram uma boa qualidade estrutural do refinamento. Estes resultados indicam que as amostras tratadas a 800 °C por 8 h, em diferentes concentrações de dopagem possuem a fase cristalina desejada e nenhuma mistura de fase foi observada, mostrando a não influência da dopagem do íon Eu^{3+} , confirmando os resultados obtidos pelo DRX convencional (ver Figura 4.3.1). A Figura 4.3.2 (c) mostra um amplo alargamento no difratograma por volta de $2\theta = 20$ a 40° , esta ampliação se deve ao simples fato da pouca quantidade de amostra para a realização da análise. Esta quantidade foi, entretanto, suficiente para obter os valores do refinamento de Rietveld e comprovar a formação da fase tetragonal do tipo scheelita desejada.

A Tabela 4.3.2 apresenta os valores dos parâmetros de rede e o volume celular da estrutura tetragonal das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações de Eu^{3+} . Através dos valores listados nesta Tabela não observamos variações significativas com a variação da concentração, apenas uma ligeira distorção na rede, principalmente no eixo c. Levando-se em consideração o desvio padrão, observamos uma pequena compressão da rede, conseqüentemente, variando o volume da célula unitária. Comparando com o valor do JCPDS (85-0587), ocorre uma pequena expansão da rede, contudo, analisando as amostras nas diferentes concentrações, observamos que à medida que aumentamos a concentração ocorre uma diminuição do valor do volume celular, e na mesma seqüência, notamos a diminuição dos parâmetros de rede, ocorrendo uma redução da rede cristalina, favorecendo assim a formação de defeitos estruturais na rede de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

Como já foi visto e explicado acima, a rede de SrWO_4 é formada pelos grupos $[\text{WO}_4^{2-}]$ e $[\text{SrO}_8]$ sendo, respectivamente, construídos pelos formadores e modificadores de rede (ver Figura 1.2). É sabido que devido à diferença das densidades eletrônicas do W^{6+} (0,042 nm) e Eu^{3+} (0,107 nm), espera-se que o íon Eu^{3+} ocupe os sítios de Sr^{2+} (0,113 nm), formando o grupo complexo $[\text{EuO}_8]$, mediante a isso, devido à diferença dos tamanhos entre os íons Sr^{2+} e Eu^{3+} , ao ocorrer o aumento da concentração do íon Eu^{3+} acreditamos que teria uma maior quantidade de menores “espécies” formadas pelos grupos $[\text{EuO}_8]$, reduzindo assim mais a rede e, conseqüentemente, diminuindo o volume celular e os parâmetros de rede, estando de acordo com os dados obtidos pelos refinamentos de Rietveld. Estas distorções podem ser confirmadas através dos valores obtidos dos ângulos (α , β) e pelo comprimento das ligações entre os grupos WO_4^{2-} e SrO_8 . Observamos através das Tabelas 4.3.4 e 4.3.5 uma pequena variação entre os valores dos ângulos e os comprimentos de ligações, confirmando assim um pequeno grau de distorção a curta distância nos grupos $[\text{WO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$ na rede de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$.

A Tabela 4.3.3 apresenta as coordenadas atômicas para os átomos de Sr, Eu, W obtidos pelo refinamento Rietveld. Como já foi explicado anteriormente, podemos verificar distorção do ambiente nas coordenadas atômicas x, y, z apenas para o átomo de O, enquanto que para os átomos de Sr, Eu e W evidenciamos que os átomos permanecem fixos em suas posições características (x, y, z).

TABELA 4.3.4 - Valores dos comprimentos de ligações entre (W–O) e os ângulos formados entre o grupo $[\text{WO}_4]$.

$[\text{WO}_4]$	α (°)	β (°)	Comprimento de Ligação (Å)
2%	106,6	115,4	1,90
3%	108,6	111,2	1,66
5%	108,8	109,8	1,76

TABELA 4.3.5 - Valores dos comprimentos de ligações e os ângulos formados entre o grupo [SrO₈].

[SrO ₈]	α(°)	β(°)	γ(°)	δ(°)	ε(°)	ζ(°)	η(°)	θ(°)	Comprimento de Ligação (Å)
2%	69,6	73,4	75,6	75,9	99,2	128,6	132,7	151,3	2,50; 2,53
3%	66,3	71,6	79,5	82,2	97,0	126,3	139,1	148,5	2,67; 2,68
5%	66,3	72,8	79,3	81,0	98,6	125,3	134,5	152,0	2,58; 2,66

4.3.3. Análise de MR

A Figura 4.3.3 mostra os espectros MR na frequência de 50 a 1000 cm⁻¹ do pó SrWO₄:Eu³⁺ processado pelo SGNH, tratados a 800 °C 8 h, em diferentes concentrações do íon Eu³⁺.

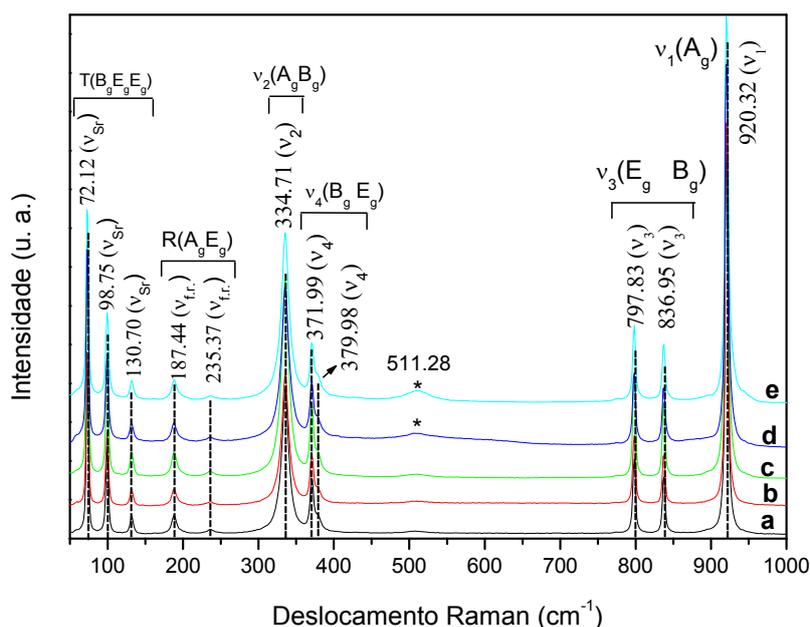


FIGURA 4.3.3 - Espectros MR das amostras de SrWO₄:Eu³⁺ à temperatura ambiente, processada pelo SGNH, tratadas a 800 °C 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% Eu³⁺.

Através da análise de MR observamos três vibrações Ag (920,32; 334,71 e 187,44 cm⁻¹) quatro Bg (836,95; 371,99; 334,71 e 72,12 cm⁻¹) e cinco Eg (797,83; 379,98; 235,37; 130,70 e 98,75 cm⁻¹). O pico Raman em 920,32 cm⁻¹ é

atribuído ao estiramento simétrico ν_1 do W–O, correspondendo às vibrações simétricas internas do grupo $[\text{WO}_4]$, enquanto o pico em $334,71 \text{ cm}^{-1}$ é designado como deformação simétrica ν_2 do grupo O–W–O. Os picos em $836,95$ e $797,83 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos como estiramento anti-simétrico ν_3 do W–O, e os picos em $371,99$ e $379,98 \text{ cm}^{-1}$ como deformação anti-simétrica ν_4 do O–W–O [124]. Os picos localizados em $235,37$ a $72,12 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos aos modos rotacionais (A_g , E_g) e translacionais (B_g) [66]. Os modos livres do grupo $[\text{WO}_4]$ foram observados em $235,37$ e $187,44 \text{ cm}^{-1}$ e os picos em $130,70$; $98,75$ e $72,12 \text{ cm}^{-1}$ correspondem aos modos externos de estiramento e flexão do Sr–O.

Estes espectros mostraram picos finos bem resolvidos e bastante intensos, para todas as amostras, indicando que os pós sintetizados estão altamente cristalinos, evidenciando estrutura scheelite para todos os produtos. Assim para os pós nas concentrações de 2 a 5% de Eu^{3+} , mostrou ordenação a curta distância indicando que a concentração do dopante não foi capaz de modificar os modos de estiramentos, torções e as deformações vibracionais das ligações. Tais resultados mostraram estar de acordo com os DRX e os refinamentos Rietveld (Figura 4.3.1 e 4.3.2, respectivamente) que mostram uma estrutura tetragonal pura. O grupo $[\text{WO}_4]$, peculiar da estrutura scheelita SrWO_4 , apresenta forte ligação covalente W–O, permitindo exibir linhas finas e intensas nos espectros MR. Contudo, os pós nas concentrações de 7.0 e 10% de Eu^{3+} apresentaram no espectro MR um modo vibracional diferente dos outros materiais, que aparecem como (*) na Figura 4.3.3. Amplos picos são observados em $511,28 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras ((d) e (e)). Provavelmente isto se deve às fases adicionais, revelando ser indicativo da desordem estrutural provocada pela influência da alta concentração. Como foram igualmente observadas as fases adicionais pelo DRX (ver Figura 4.3.1), os dados indicam que o grupo tetraedro $[\text{WO}_4]$ contém distorções a curta distância.

4.3.4. Análise Espectroscópica no Infravermelho (IV)

A Figura 4.3.4 ilustra os espectros de IV na frequência de 2000 a 200 cm^{-1} dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, em diferentes concentrações e processadas pelo SGNH, tratada a 800 °C por 8 h.

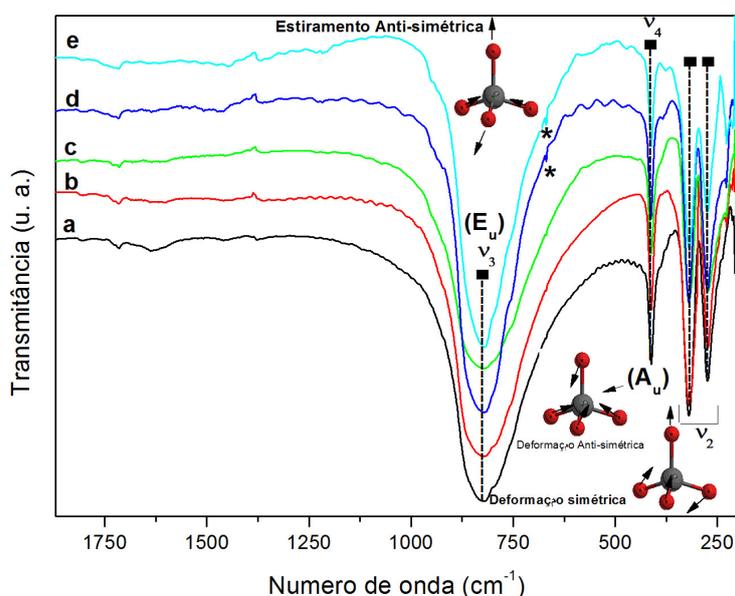


FIGURA 4.3.4 - Espectros de IV das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ realizado nas frequências de 2000 a 200 cm^{-1} , obtidas pelo processo SGNH nas concentrações (a) 2, (b) 3, (c) 5 (d) 7 e (e) 10% de Eu^{3+} e tratada a 800 °C por 8 h. Medidas realizadas a temperatura ambiente.

A Figura 4.3.4 apresenta os espectros de IV das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratada a 800 °C em diferentes concentrações de dopagem do íon Eu^{3+} . Observamos através dos espectros os modos vibracionais ativos no IV, já mencionados anteriormente, (item 4.2.4). Ou seja, os modos internos ν_3 (F_2) de estiramento anti-simétrico WO_4 e ν_4 (F_2) de deformação anti-simétrica do grupo WO_4 , correspondendo a uma ampla banda de absorção E_u (823,64 cm^{-1}) e um pico intenso A_u (411,72 cm^{-1}). Também foi observado o modo interno ν_2 de deformação simétrica ativos no Raman. Contudo, todas as amostras apresentaram os mesmos perfis, indicando estrutura scheelita para todos os produtos. Para as amostras (d) e (e), entretanto, observamos um pico de absorção em 667,73 cm^{-1} , sendo representado por (*), evidenciando a formação de fases adicionais nos sistemas em concentrações superiores a 5.0%. Acima desta concentração o Eu^{3+} foi capaz de

modificar os modos de estiramento e deformações das ligações do W-O, estando em concordância com os dados obtidos pelas análises de DRX e MR (Figuras 4.3.1 e 4.3.3, respectivamente).

4.3.5. Análises de UV-Vis

A Figura 4.3.5 apresenta os espectros de absorbância de UV-Vis para as amostras tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3, 5, 7 e 10% de Eu^{3+} , cujos valores estão listados na Tabela 4.3.6.

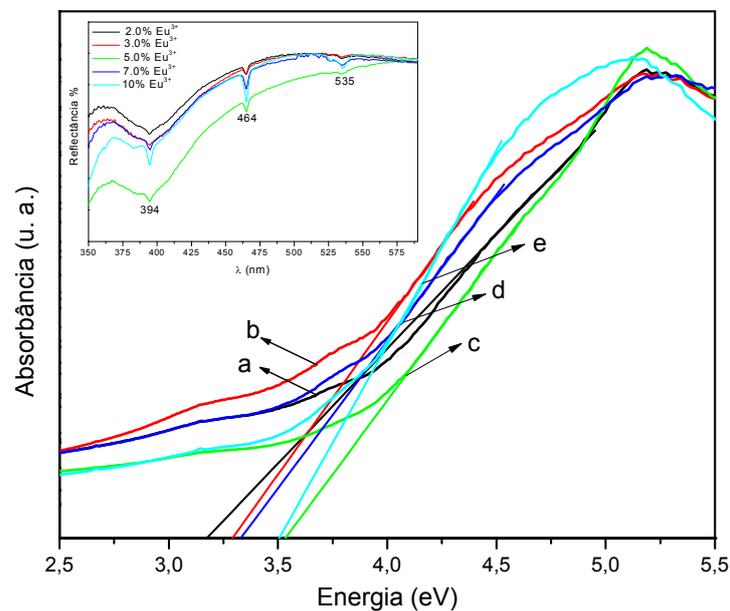


FIGURA 4.3.5 - Espectros de absorbância na região UV-Vis para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% de Eu^{3+} .

TABELA 4.3.6 - Comparação entre os valores da energia (E_{gap}) para os pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados pelo processo SGNH em diferentes concentrações de Eu^{3+} .

$\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$	Forma	Temperatura (°C)	Tempo (h)	E_{gap} (eV)
2	Pó	800	8	3,16
3	Pó	800	8	3,29
5	Pó	800	8	3,53
7	Pó	800	8	3,32
10	Pó	800	8	3,50

A Figura 4.3.5 (a-e) mostra os valores obtidos pela extrapolação da parte linear da curva em variação da concentração do íon dopante. Como já mencionado anteriormente nos itens (4.1.8 e 4.2.5), a E_{gap} está relacionada com a presença de níveis intermediários dentro do “band gap” dos materiais e estes níveis de energia são dependentes do grau de ordem-desordem e/ou distorção na rede. Portanto, como visto nos itens mencionados acima, observamos que o aumento da temperatura e do tempo de tratamento térmico levou a uma redução na E_{gap} e estes, por sua vez, foram relacionados com as distorções provocadas na rede, principalmente, no grupo $[WO_4^{2-}]$.

Um comportamento distinto é observado nesta etapa do trabalho, o qual foi fixado à temperatura e o tempo de tratamento e foi variada a concentração do íon Eu^{3+} . Contudo, observamos um pequeno aumento da E_{gap} com a elevação da concentração do íon dopante de 2 a 10% (ver Tabela 4.3.6). Acreditamos que o aumento do íon Eu^{3+} na rede proporciona um aumento da organização estrutural da rede levando a uma redução destes níveis de energias intermediários e, conseqüentemente, aumentando os valores da E_{gap} . Ou seja, um material totalmente cristalino apresenta um maior grau de organização a curta distância, quando comparados com materiais menos cristalinos (com mais defeitos estruturais). Conseqüentemente, esses materiais apresentam elevado valor de energia de “gap” óptico, por apresentarem uma menor quantidade de níveis intermediários entre a BV e a BC. Os materiais desordenados apresentam um maior número de níveis intermediários resultando em um menor intervalo entre as bandas, proporcionando em uma fraca emissão fotoluminescente, contudo, um grau de ordem-desordem no sistema resulta em uma melhor emissão fotoluminescente. Como é observado para o material com 2% de Eu^{3+} em relação ao material contendo 10% de dopagem.

Comprovando que dependendo das variáveis estudadas, tais como: método de preparação, forma (cristais, filmes ou pós), morfologia das partículas, temperatura de tratamento térmico, tempo de tratamento e processamento, influências de precursores e impurezas, resultam em diferentes defeitos estruturais, como: vacâncias de oxigênios, distorções nas ligações, que são capazes de promover a formação de diferentes níveis intermediários entre a BV e a BC.

No item 4.1.8 foi mencionado que diferentes tipos de defeitos estruturais podem aparecer nos cristais de $SrWO_4:Eu^{3+}$, defeitos estes atribuímos à

formação de vacâncias provocadas pela introdução do íon Eu^{3+} na rede, devido à necessidade de compensações de cargas. Isto leva à formação de $[\text{WO}_3.\text{V}_o^z]$ ligados ao Sr, onde o $\text{V}_o^z = \text{V}_o^x, \text{V}_o^{\bullet}, \text{V}_o^{\bullet\bullet}$, explicadas no ítem 4.1.8. Acreditamos que o aumento da concentração do íon Eu^{3+} na rede leva a uma redução desses defeitos, ou seja, uma diminuição das vacâncias de oxigênio (comprovado através do XPS, ver ítem a seguir), diminuindo a emissão fotoluminescente dos materiais e, em consequência, diminuindo a eficiência quântica (comprovado no ítem 4.3.8).

A Figura 4.3.5 inserida mostra pequenos picos de absorção em 394, 464 e 535 nm confirmando a presença do íon Eu^{3+} na rede de SrWO_4 . Estes picos também são observados nos espectros de excitação das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e são atribuídos, respectivamente, as transições $^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_0$ do íon dopante.

4.3.6. Análise espectroscópica de (XPS)

A Figura 4.3.6 apresenta os espectros de XPS da composição química da superfície das partículas de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ coletadas na faixa de energia de ligação de 0 a 1200 (eV), para as amostras tratadas a 800 °C 8 h, em diferentes concentrações do íon Eu^{3+} . As quantificações de cada elemento em cada amostra estão ilustradas na Tabela 4.3.7.

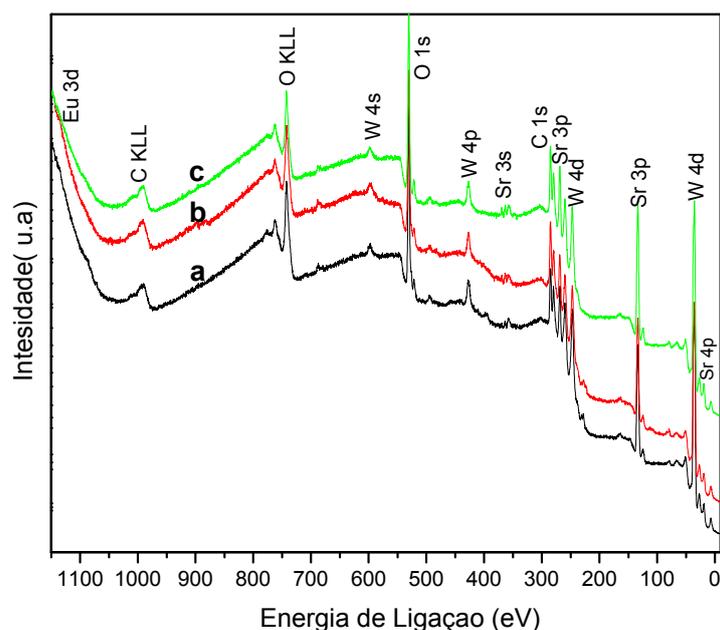


FIGURA 4.3.6 - Espectros de XPS das amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de (a) 1, (b) 5 e (c) 10% de Eu^{3+} .

TABELA 4.3.7 – Composição química da superfície de SrWO₄:Eu³⁺ em diferentes concentrações do íon Eu³⁺ e suas respectivas porcentagens.

Elementos	SrWO ₄ : Eu ³⁺ (1%)	SrWO ₄ : Eu ³⁺ (5%)	SrWO ₄ : Eu ³⁺ (10%)
O 1s	59,51±0,60	60,74±0,61	62,64±0,63
Sr 3p	20,46±0,21	20,05±0,20	18,99±0,19
W 4d	19,81±0,20	18,86±0,19	17,65±0,18
Eu 3d	0,22±2,2x10 ⁻³	0,35±3,5x10 ⁻³	0,72±7,2x10 ⁻³

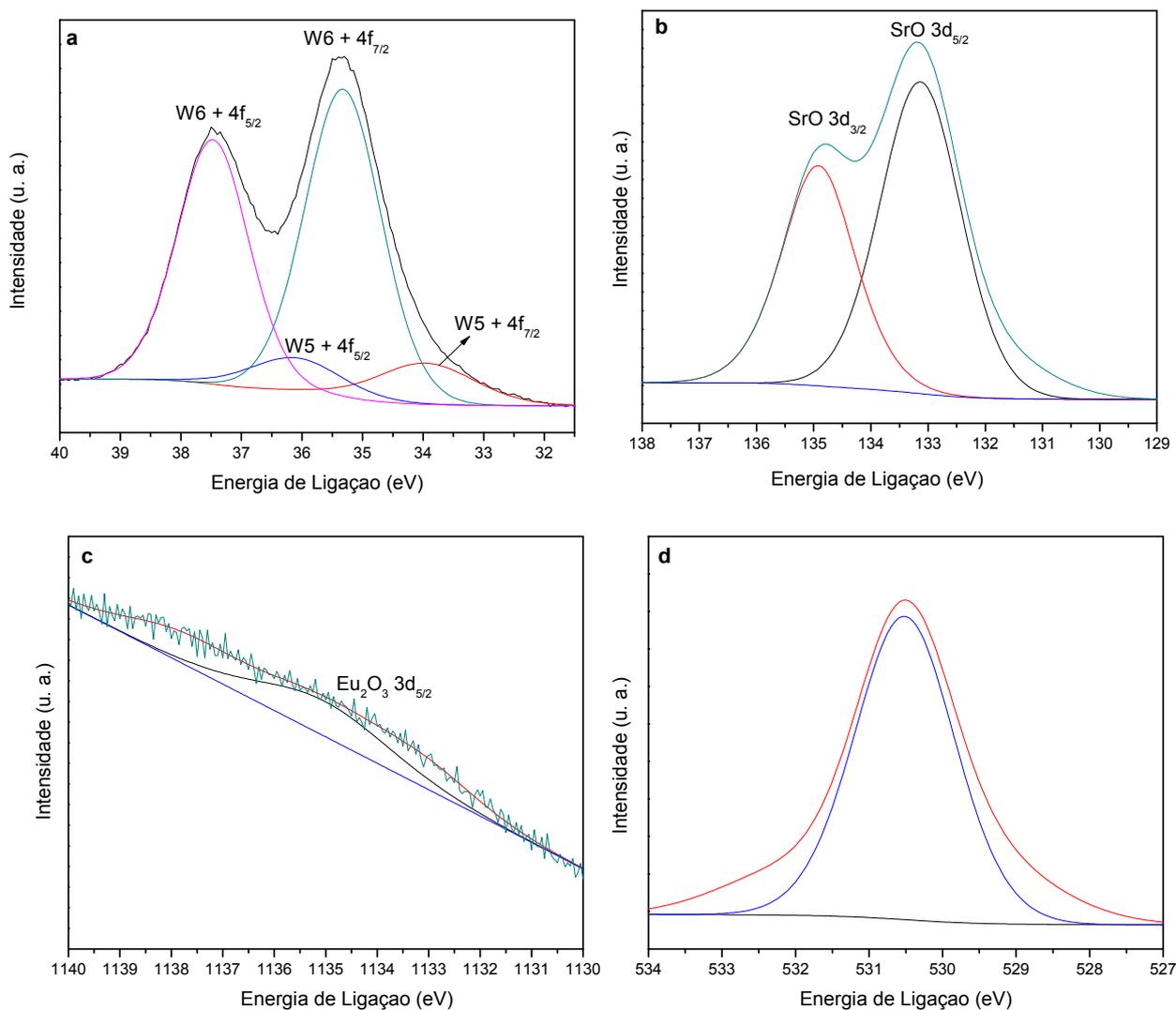


FIGURA 4.3.7 - Espectros de XPS do (a) [W]4f, (b) [Sr]3d, (c) [Eu]3d e (d) [O]1s das amostras de SrWO₄:Eu³⁺ tratadas a 800 °C por 8 h, com 1% de Eu³⁺.

Através das análises de XPS foi possível estudar a composição química nas superfícies das partículas e seu ambiente de coordenação, em relação aos seus estados de oxidações.

A Figura 4.3.6 mostra os espectros totais de XPS das partículas de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações. Para todas as amostras não foram detectados impurezas metálicas ou orgânicas, exceto para o carbono adsorvido na superfície, usado como referência.

A Figura 4.3.7 mostra os espectros parciais de XPS em alta resolução das regiões do [W] 4f, [Sr] 3d, [Eu] 3d e [O] 1s das partículas de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, para a amostra com 1% do íon Eu^{3+} . Foram realizadas as análises nas respectivas regiões citadas acima para as amostras com 5 e 10% de Eu^{3+} (não ilustradas), porém, para todas as amostras apresentaram os mesmos perfis, ou seja, não foram notadas mudanças significativas com o aumento da concentração do íon na rede de SrWO_4 . Assim, apenas as imagens da amostra com 1% de Eu^{3+} foram mostradas nesta tese.

O espectro do [W] 4f mostra os dois componentes associados com o acoplamento spin-orbita $4f_{5/2}$ e $4f_{7/2}$ a 37,5 e 35,4 eV, respectivamente, sendo relacionados com o estado de oxidação $[\text{W}^{6+}]$. Porém, outros picos são observados em direção à baixa energia de ligação, em 36,09 ($4f_{5/2}$) e 33,97 eV ($4f_{7/2}$), os quais são causadas pelas contribuições de $[\text{W}^{5+}]$. Segundo a Ref. [151] também pode estar tendo uma contribuição do $[\text{W}^{4+}]$. Confirmando a presença do grupo WO_4^{2-} e do grupo WO_3 .

A Figura 4.3.7 b mostra a alta resolução dos espectros de XPS do [Sr] 3d, a energia de ligação do Sr $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$ ocorreram exatamente em 134,82 e 133,20 eV, respectivamente. Não foi observada nenhuma outra contribuição, ou seja, mudanças na coordenação do íon estrôncio, indicando que o estado de oxidação para o cátion Sr é preferencialmente igual a (2+).

O espectro de XPS do íon európio ($3d_{5/2}$) mostra que o estado de oxidação é preferencialmente igual a (3+) do Eu_2O_3 e sua energia de ligação ocorre em 1134,84 eV. Não ocorrendo mudanças em seu ambiente de coordenação, independente do aumento da concentração do íon, estando de acordo com os dados obtidos através da espectroscopia XANES (ver Figura 4.3.8).

A Figura 4.3.7 d mostra o espectro de XPS do [O] 1s, onde sua energia de ligação ocorreu em 530,52 eV, indicando uma coordenação com W-O e/ou Sr-O e até mesmo Eu-O, sendo consistente com o estado de oxidação O^{2-} [152].

Todas as amostras, independente da variação da concentração do íon dopante, apresentaram os mesmos comportamentos, concluindo que não ocorreram mudanças no ambiente químico de cada amostra.

Com referência à Tabela 4.3.7, observamos que a relação da quantidade de Sr: W é similar em todas as amostras, independente da variação da concentração do dopante, visto que está de acordo com a estequiometria (1:1), considerando um erro de 10%. Já para o íon Eu^{3+} é evidente que a sua quantidade gradualmente aumenta com o aumento da concentração deste íon. Sua quantidade entretanto, não equivale ao adicionado na síntese, mesmo sabendo que nem todo íon dopante entra na rede, isso se deve ao fato da análise não ser precisa. Seria necessário realizar outras caracterizações, como a Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado (ICP) para comprovarmos esta porcentagem na rede. Porém, para o oxigênio verificamos que ocorreu um aumento da porcentagem na rede, variando de 59,51 a 62,64%. Fazendo uma análise na sua estequiometria (1:4), verificamos que estes estão com deficiência de oxigênio. Ou seja, sua composição deveria ser de 81,84; 80,20 e 75,96% nas concentrações de 1, 5 e 10% de Eu^{3+} , respectivamente, em relação ao Sr, também podendo ser comparado através do W. Podemos concluir através desta análise que aumentando a concentração de európio na rede ocorre uma diminuição de deficiência de oxigênio, e esta, por sua vez, está relacionada com a diminuição de vacâncias de oxigênio, estando de acordo com os dados da E_{gap} e a FL, que diminui sua intensidade com o aumento da concentração.

4.3.7. Absorção de Raios X (XANES)

A Figura 4.3.8 mostra o espectro XANES normalizado das amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações do íon dopante e da referência (Eu_2O_3), tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h.

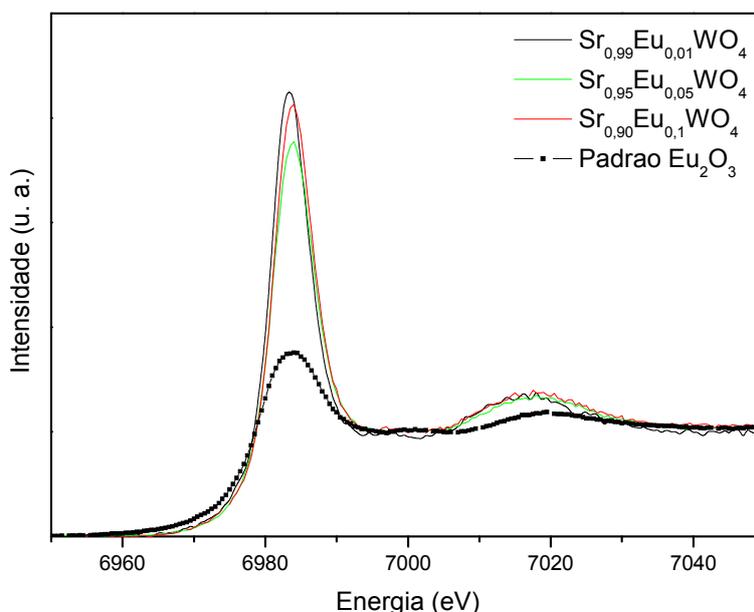


FIGURA 4.3.8 - Espectros de Xanes na borda- L_3 do íon Eu^{3+} para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, nas concentrações de (1, 5 e 10% de Eu^{3+}).

Como pode ser observado na Figura 4.3.8, não existem diferenças significativas entre as três amostras. Comparando com o espectro da amostra padrão (Eu_2O_3), as posições das duas transições observadas nas amostras analisadas coincidem com as observadas para a amostra padrão, indicando que o estado de oxidação do európio nas três amostras é predominantemente igual a $3+$. Entre as três amostras não existem diferenças significativas, indicando que a estrutura local ao redor do átomo do európio é muito semelhante.

O pico de absorção principal observado na borda de absorção de raios X normalmente denominado de linha branca situado em aproximadamente 6983 eV , corresponde a uma transição de elétrons do nível de caroço $2p_{3/2}$ para o nível menor de energia dos estados não ocupados $5d6s$. A posição da linha branca é sensível ao ambiente químico e da valência do átomo que está absorvendo, neste caso, o átomo

de európio. Portanto, a análise do espectro XANES pode ser utilizada para também determinar a valência do átomo em questão. A mudança do estado de valência pode deslocar a linha branca para maior ou menor energia.

HATWA, et al. [153] e NOGAMI, et al. [154] citado por LIU, et al. [155] identificaram que o Eu^{2+} e o Eu^{3+} co-existem em EuCu_2Si_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2/\text{Eu}^{3+}$ e em $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$, respectivamente. A linha branca de Eu^{2+} é 7 eV abaixo comparado com o Eu^{3+} .

O pico localizado por volta de 7017 eV está relacionado à primeira oscilação do espectro EXAFS, ou seja está diretamente relacionado aos parâmetros estruturais como número de vizinhos, distâncias atômicas e desordem ao redor do európio. O que pode ser observado é que, neste caso, também não existe uma variação significativa entre as 3 amostras. A diferença em relação à amostra Eu_2O_3 deve-se a diferença no ambiente químico na amostra padrão e nas amostras SrWO_4 . Na amostra padrão, os íons Eu^{3+} tem como vizinhos os átomos de oxigênio e outros átomos de Eu^{3+} enquanto nas amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$, além destes átomos, eles também tem como vizinhos os átomos de Sr e W.

4.3.8. Fotoluminescência (FL)

A Figura 4.3.9 mostra os espectros de excitação de Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 monitorando o máximo de emissão do $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ em 616 nm. Os espectros foram realizados à temperatura ambiente.

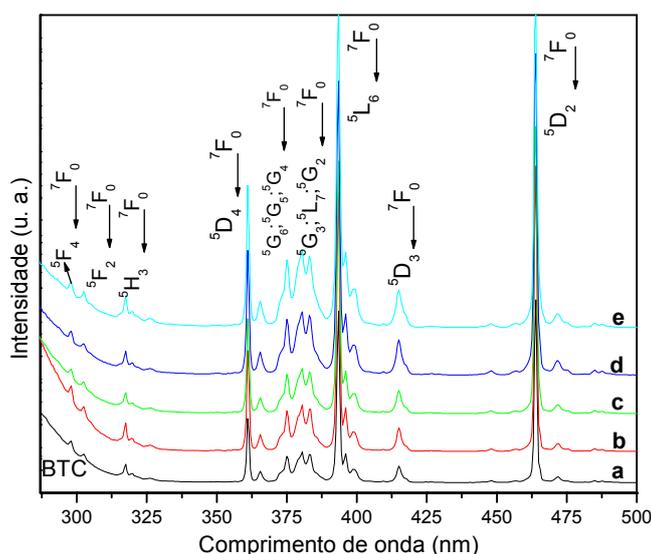


FIGURA 4.3.9 - Espectros de excitação do íon Eu^{3+} variando a concentração em (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10%, dopado na matriz SrWO_4 tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, monitorando a emissão $\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$ em 616 nm, realizados a temperatura ambiente.

A Figura 4.3.9 mostra os espectros de excitação do íon Eu^{3+} sob diferentes concentrações de dopagem na matriz SrWO_4 , monitorando o máximo de emissão em 616 nm ($\ ^5\text{D}_0 \rightarrow \ ^7\text{F}_2$) medidos à temperatura ambiente. Os espectros foram medidos no intervalo de 250 a 500 nm. Assim, podemos observar as transições *f-f* do íon Eu^{3+} , sendo excitadas do estado fundamental $\ ^7\text{F}_0$ para os vários estados excitados $\ ^5\text{L}_J$ ($\text{L} = \text{F}, \text{H}, \text{D}, \text{J}$ e L onde $\text{J} = 0-7$). As transições ocorrem exatamente a 297,5 nm ($\ ^5\text{F}_4 \leftarrow \ ^5\text{F}_0$); 302,7 nm ($\ ^5\text{F}_2 \leftarrow \ ^5\text{F}_0$); 317,1 nm ($\ ^5\text{H}_3 \leftarrow \ ^5\text{F}_0$); 360,8 nm ($\ ^5\text{D}_4 \leftarrow \ ^5\text{F}_0$). No intervalo de 365,1 a 383,1 nm as transições correspondentes são ($\ ^5\text{L}_7, \ ^5\text{G}_{2-6} \leftarrow \ ^5\text{F}_0$); em 393,3 nm a transição característica é a ($\ ^5\text{L}_6 \leftarrow \ ^5\text{F}_0$); 414,5 e 463,8 nm as transições correspondentes são ($\ ^5\text{D}_{3,2} \leftarrow \ ^5\text{F}_0$), respectivamente, confirmando a presença do íon de terras raras dentro da matriz. Em todos os espectros podemos observar uma inclinação da reta de 260–300 nm, esta é referente à transferência de

carga (BTC) do O–W e/ou O–Eu³⁺. Os espectros para todas as amostras, independente da concentração de Eu³⁺ apresentaram comportamentos similares.

As Figuras 4.3.10 e 4.3.11 mostram os espectros de emissão de Eu³⁺ dopado na matriz de SrWO₄ monitorando o máximo de excitação do Eu³⁺ (⁵L₆) em 393 nm e (⁵D₂) em 463 nm, respectivamente, realizados a temperatura ambiente.

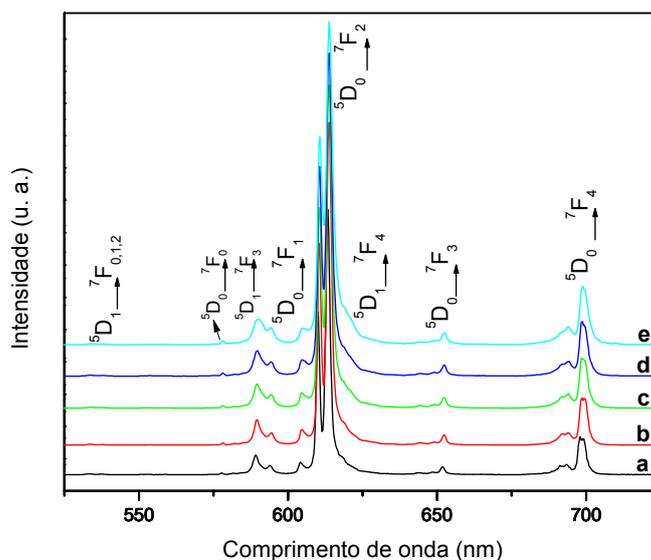


FIGURA 4.3.10 - Espectros de emissão do Eu³⁺ (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% dopados na matriz SrWO₄ tratados a 800 °C por 8 h com excitação em 393 nm (⁵L₆) à temperatura ambiente.

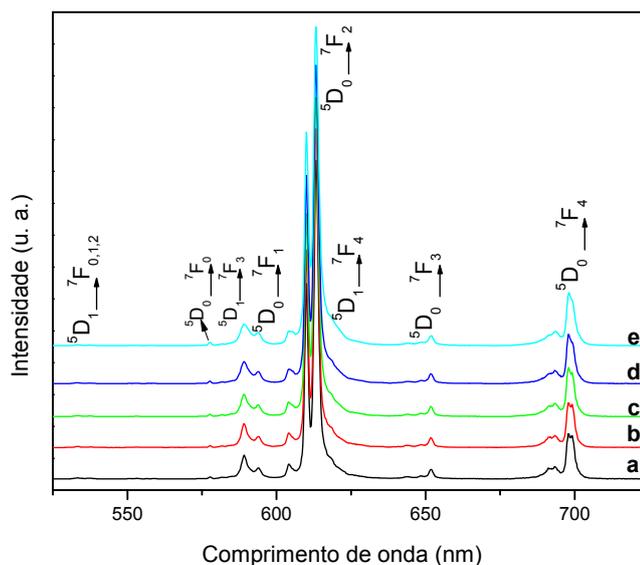


FIGURA 4.3.11 - Espectros de emissão do Eu³⁺ (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% dopados na matriz SrWO₄ tratados a 800 °C por 8 h com excitação em 463 nm (⁵D₂) à temperatura ambiente.

Tendo em vista a distorção do sítio de simetria do Sr^{2+} ao ser substituído pelo Eu^{3+} , as amostras foram preparadas em diferentes concentrações (2, 3, 5, 7 e 10%), com isso, foi possível estudar a influência desta variação da concentração do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 através dos espectros de emissão.

Os espectros de emissão foram obtidos em diferentes excitações, como em 393 ($^5\text{L}_6$) e 463 nm ($^5\text{D}_2$), tendo como objetivo verificar se ocorria a formação de multicentros do íon Eu^{3+} na matriz de SrWO_4 . A formação de vários sítios emissores numa rede pode ser estudada através da quantidade de componentes presentes na transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, onde podemos tirar algumas informações sobre o ambiente do íon. A transição $0 \rightarrow 0$ não sofre desdobramento do campo cristalino ($2J+1$), portanto, no espectro de emissão deverá ser observada apenas uma banda. O aparecimento de mais de uma banda de emissão na região é um indicativo de que o íon está ocupando diferentes sítios na matriz [156]. A presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ indica a existência de sítios sem centro de inversão, e quando a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ apresenta-se com grande intensidade sugere sítios com centro de inversão [157].

Observamos através das Figuras 4.3.10 e 4.3.11 que as posições das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ em 578,0 nm são idênticas para todas as amostras independente das concentrações do íon Eu^{3+} e do comprimento de onda de excitação, indicando a presença de um possível sítio sem centro de inversão, o que podemos confirmar pela presença das bandas relativas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, as quais deveriam desaparecer em ambientes com centro de inversão. Assim, podemos concluir que o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio de simetria, independente das concentrações e das excitações (393 ($^5\text{L}_6$) e 463 ($^5\text{D}_2$)), contudo podemos confirmar que as amostras apresentam apenas um sítio emissor e estes estão em ambientes sem centro de inversão.

Todos os espectros são predominadas pelas transições de $^5\text{D}_{0,1}$ para $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). As Figuras 4.3.10 e 4.3.11 apresentam os mesmos perfis espectroscópicos, assim observamos transições dos estados excitado $^5\text{D}_{0,1}$ para os estados fundamentais $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$). É notada a presença de uma única linha referente à fraca emissão da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (578,0 nm); 2 bandas $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$

(588,9 e 594,1 nm) com o máximo em 588,9 nm; 2 bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (610,7 e 613,6 nm) com máximo em 613,6 nm; 3 bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (644,4; 648,4 e 652,5 nm) com máximo em 652,5 nm e 4 bandas ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (691,5; 693,5; 698,1 e 699,7 nm) com máximo em 698,1 nm. Neste caso, notamos que as amostras, quando excitadas em 393 e 463 nm, apresentaram o mesmo perfil espectroscópico, não excedendo o número de bandas permitidas em cada transição e assim proporcionando a excitação dos mesmos sítios, este fenômeno é mais uma indicação da existência do íon Eu^{3+} ocupando um mesmo sítio emissor na matriz.

Podemos observar que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é preferencial quando as amostras são excitadas em 393 nm (nível 5L_6) e 463 nm (nível 5D_2), isso é uma indicação que o íon Eu^{3+} ocupa um único sítio de simetria.

Assim podemos concluir que, mesmo com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} na matriz, não ocorre uma grande distorção na rede, deste modo, o sítio de simetria do íon Eu^{3+} continua sendo S_4 , devido aos números de bandas permitidas (ver Tabela 4.1.9) em cada transição para este tipo de simetria.

Apenas em termos ilustrativos as amostras obtidas com 2, 3 e 5% de Eu^{3+} são mostradas nas Figuras 4.3.12 e 4.3.13 em uma representação espectral em 3D na faixa de 525 a 750 nm sob excitação em 393 e 463 nm.

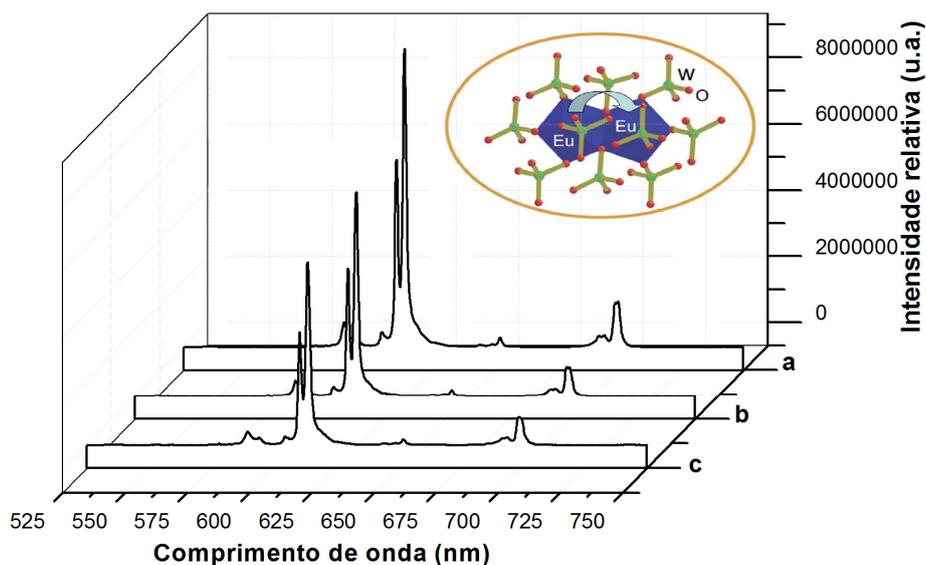


FIGURA 4.3.12 - Espectros de emissão dos pós $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (a) 2, (b) 3 e (c) 5%, tratados a 800 °C por 8 h, $\lambda_{\text{exc.}} = 393$ nm, $T = 25$ °C.

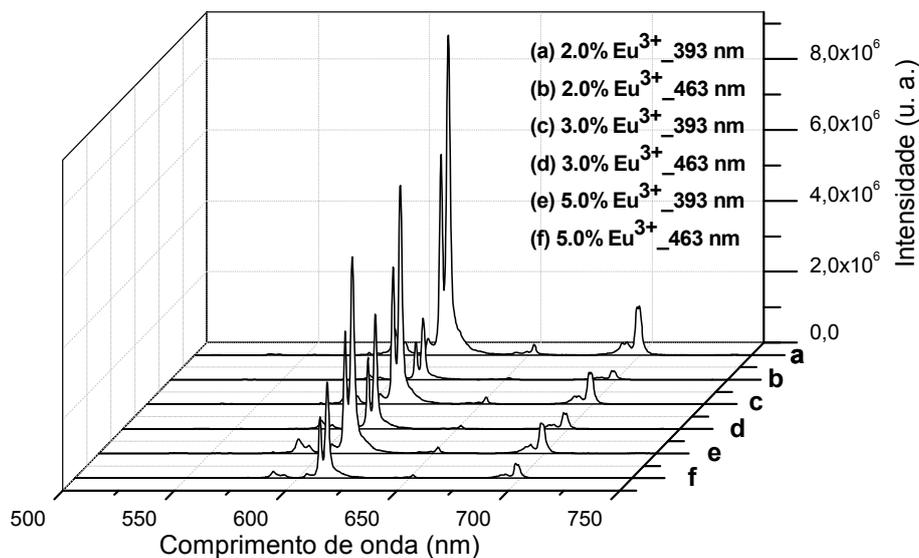


FIGURA 4.3.13 - Espectros de emissão dos pós de SrWO₄:Eu³⁺ em diferentes concentrações do íon Eu³⁺, tratados a 800 °C por 8 h, $\lambda_{exc.} = 393$ nm ((a), (c), (e) e 463 nm ((b), (d), (f)) a T = 25 °C.

Os espectros de emissão com excitação em 393 (⁵L₆) e 463 nm (⁵D₂), realizados à temperatura ambiente apresentaram os mesmos perfis, porém, com intensidades absolutas diferentes. As Figuras 4.3.12 e 4.3.13 apresentaram todas as transições características do íon Eu³⁺ já referidas anteriormente.

A Figura 4.3.12 mostrou certa dependência na intensidade relativa da emissão com relação à variação da concentração do íon Eu³⁺ tratados a 800 °C por 8 h na matriz de tungstato. Observa-se que a intensidade relativa da emissão diminui com o aumento da concentração do íon dopante Eu³⁺. Através desta análise podemos concluir que a intensidade relativa da emissão foi saturada em 2% de Eu³⁺. Acima desta concentração observamos o decréscimo da intensidade relativa e isto está relacionado à supressão da luminescência provocada pelo aumento da concentração do íon dopante. O processo da supressão da luminescência é uma consequência da média da distância dos íons Eu³⁺ e também depende fortemente da estrutura do cristal. Como o número de íons Eu³⁺ aumentam na rede de SrWO₄, a média da distância entre estes íons é diminuída, consequentemente, o efeito da transferência de energia entre eles aumentam (ver Figura 4.3.12 inserida),

reforçando o processo de relaxação não-radiativa ${}^5D_J \rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{J'}$ ($J' = 0-4$) (ver Figura 4.3.14), assim a luminescência é enfraquecida.

Adicionalmente, verificando os valores obtidos pelos tempos de vida e as eficiências quântica (ver Tabelas 4.2.8 e 4.3.8) das amostras sintetizadas variando a concentração de 1 a 10% de Eu^{3+} na temperatura de 800 °C por 8 h, concluímos que a concentração de 2% de Eu^{3+} é a mais favorável na matriz de SrWO_4 .

A Figura 4.3.13 ilustra uma comparação entre os espectros de emissão monitorados em 393 e 463 nm à temperatura ambiente. Como foi observado, nos espectros de emissão (ver Figura 4.3.13 (a), (c), (e)) com excitação em 393 nm (5L_6), suas intensidades relativas de emissão mostraram ser predominantes em relação aos espectros de emissão excitados em 463 nm (5D_2) (ver Figura 4.3.13 (b), (d), (f)). Porém, ambos apresentaram os mesmos perfis, com o máximo de emissão na região do vermelho, em 613 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

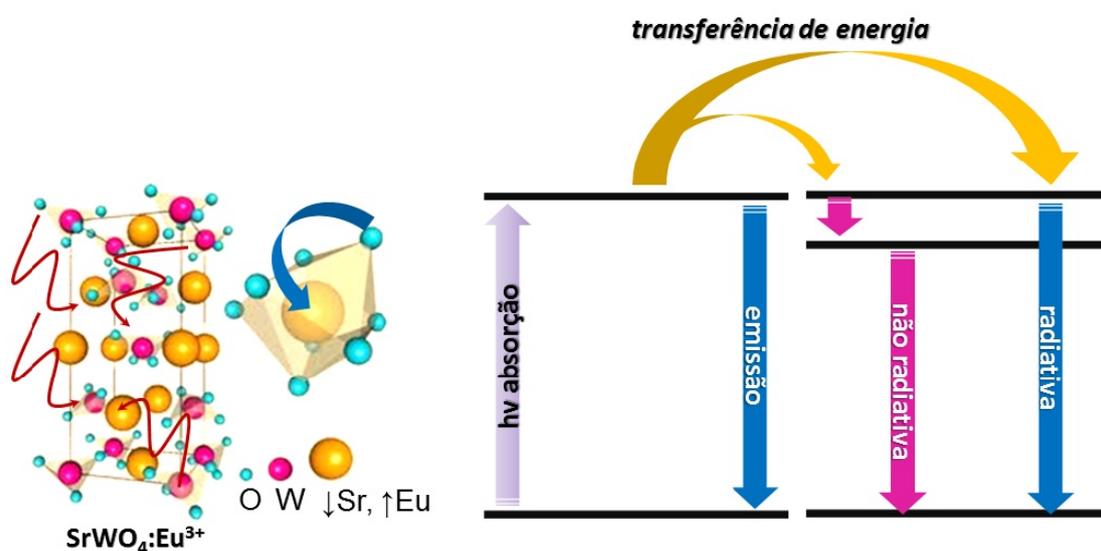


FIGURA 4.3.14 - Ilustração dos níveis de energia do íon Eu^{3+} dopado na matriz de SrWO_4 . Absorção e transferência de energia, com os subsequentes processos de decaimento radiativo e não-radiativo.

4.3.8.1. Tempo de vida (ms)

A Figura 4.3.15 apresenta as curvas de decaimento do íon Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ das amostras SrWO_4 tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h em diferentes concentrações do íon dopante, o comprimento de onda de excitação e emissão foram fixados em 393 e 613 nm, respectivamente.

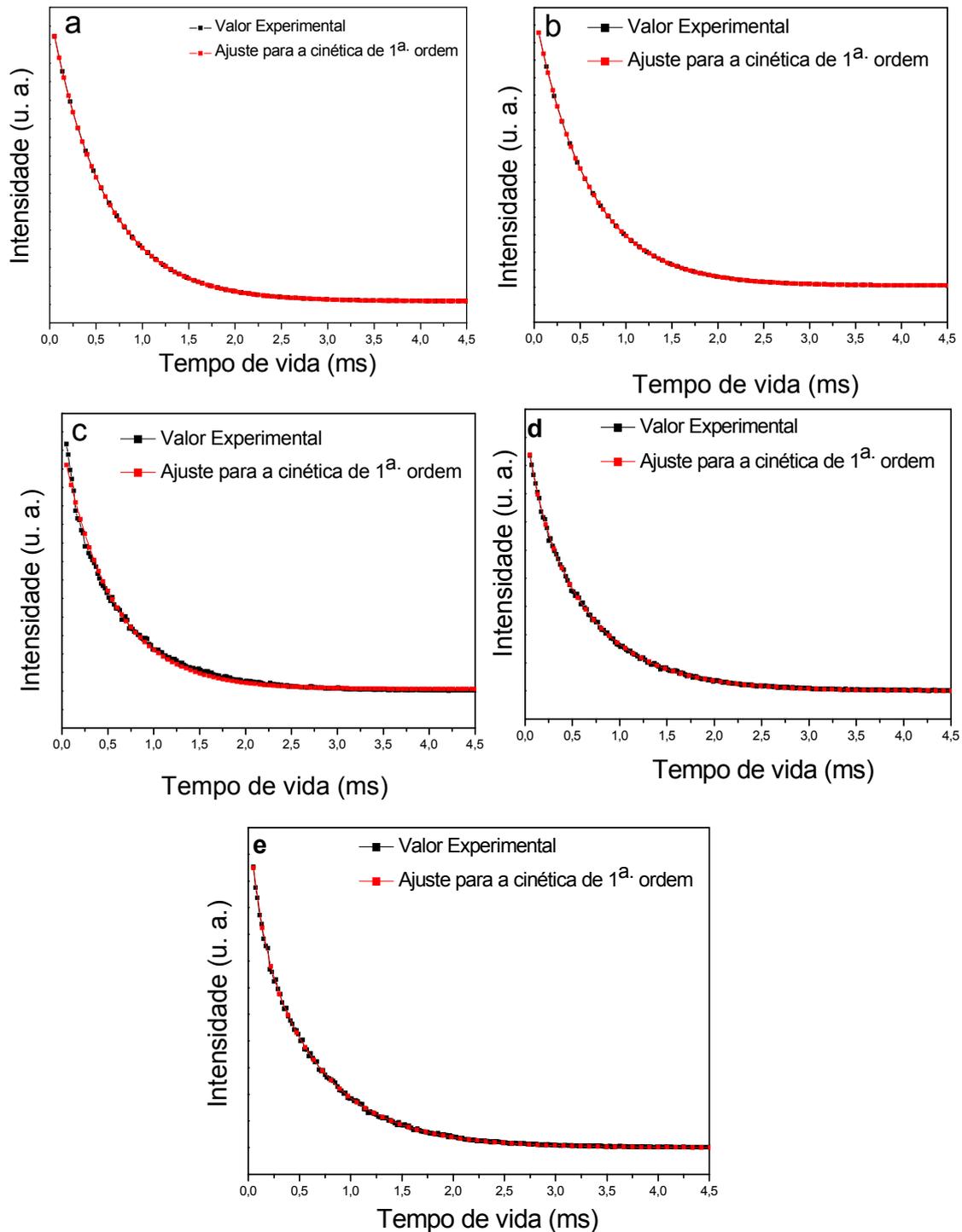


FIGURA 4.3.15 - Curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} ($\lambda_{\text{em.}} = 613\text{ nm}$, $\lambda_{\text{ex.}} = 393\text{ nm}$) para as amostras de SrWO_4 tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h, nas concentrações de (a) 2, (b) 3, (c) 5, (d) 7 e (e) 10% de Eu^{3+} .

A Tabela 4.3.8 ilustra os valores obtidos do tempo de vida τ (ms), decaimentos radiativos e não-radiativos $A_{\text{RAD, NRAD}}$ (s^{-1}), eficiência quântica η (%), a área relativa das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ e os valores dos índices de cromaticidade para as amostras de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h em diferentes concentrações de Eu^{3+} .

TABELA 4.3.8 - Tempo de vida (τ), decaimento radiativo (A_{RAD}) e não-radiativo (A_{NRAD}), eficiência quântica da emissão (η), razão das áreas relativas (I_{02}/I_{01}) e índice de cromaticidade (x e y) para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 h com 2, 3, 5, 7 e 10% de Eu^{3+} .

	τ (ms)	A_{RAD} (s^{-1})	A_{NRAD} (s^{-1})	$\eta(\%)$	I_{02}/I_{01}	I_{00}/I_{02}	Cromaticidade	
							x	y
2%	0,62	690	923	43	9,7	0,002	0,675	0,324
3%	0,60	701	966	42	9,9	0,002	0,675	0,323
5%	0,57	695	1060	40	9,8	0,003	0,676	0,323
7%	0,60	685	981	41	9,6	0,003	0,675	0,323
10%	0,57	671	1083	38	9,3	0,005	0,676	0,323

A Figura 4.3.15 apresenta o tempo de vida da emissão do íon Eu^{3+} em função da concentração do dopante, cujos valores estão dispostos na Tabela 4.3.8. Como ilustrado na Tabela 4.3.8 os tempos de vida e as eficiências quânticas tendem a diminuir com o aumento da concentração, e de fato, é aparentemente essa a tendência apresentada pelas amostras. Porém, considerando os desvios, os resultados são praticamente iguais. Nos espectros de emissão observamos que ocorre grande diferença entre as intensidades absolutas de emissão das amostras. O número da taxa A_{NRAD} aumenta de acordo com o aumento da concentração do íon Eu^{3+} . Consequentemente, verificamos uma diminuição da intensidade relativa da emissão e da eficiência quântica como explicado anteriormente. Este fato ocorre devido ao aumento das combinações dos centros não-radiativos. A diminuição da eficiência quântica é uma consequência do aumento da concentração do íon dopante Eu^{3+} , ocorrendo uma competição entre os números dos centros luminescentes, provocando a supressão de concentração da luminescência, fazendo com que a mesma diminua. Assim, a possibilidade de desexcitação por decaimentos

não-radiativos aumentam como consequência o tempo de decaimento torna-se menor.

As curvas de decaimento da emissão do íon Eu^{3+} foram ajustadas a uma função mono-exponencial para as amostras tratadas a 800 °C por 8 h sendo ($\tau = 0,62$ (2%); $\tau = 0,60$ (3%); $\tau = 0,57$ (5%); $\tau = 0,60$ (7%) e $\tau = 0,60$ ms (10%), onde verifica-se que estes valores estão de acordo com os espectros de emissão. Podemos notar apenas um pico de pequena intensidade da emissão referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$.

Podemos observar que a razão das transições I_{0-2}/I_{0-1} para as amostras tratadas a 800 °C por 8 h em diferentes concentrações não apresentaram variações entre os valores obtidos, indicando que os íons Eu^{3+} se encontram em um sítio de menor simetria. Confirmando que os íons Eu^{3+} ocupam principalmente o sítio da rede sem inversão de simetria, estando de acordo com a maior intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em relação à ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

A razão dos parâmetros de intensidades I_{0-0}/I_{0-2} entre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ foram determinados para as amostras $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ em diferentes concentrações do íon Eu^{3+} . Observamos que a razão de intensidades I_{0-0}/I_{0-2} independente das variações de concentração do dopante apresentaram valores similares.

4.3.8.2. Coordenada de índices de cromaticidade (CIE)

Os valores obtidos para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ sintetizados a 800 °C por 8 h em diferentes concentrações são mostrados na Figura 4.3.16 e listados na Tabela 4.3.8.

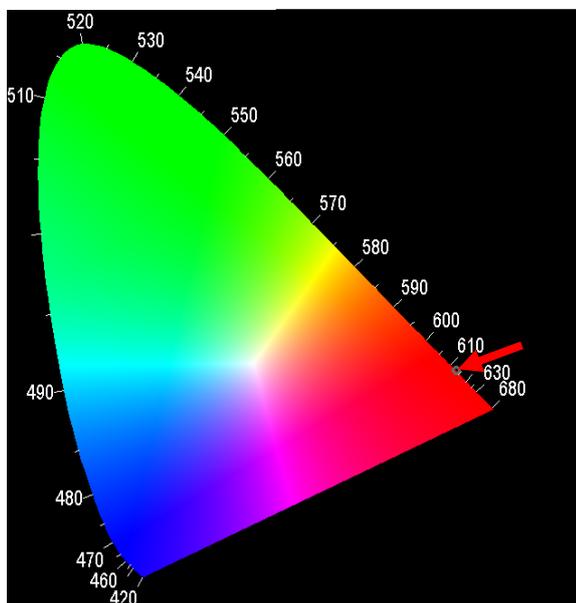


FIGURA 4.3.16 - Coordenadas de índices de cromaticidade para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ obtidas através do processo SGNH e sintetizadas a 800 °C por 8 h.

Através da CIE, os valores obtidos para $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram ($x = 0,675$; $y = 0,324$), ($x = 0,675$; $y = 0,323$), ($x = 0,676$; $y = 0,323$), ($x = 0,675$; $y = 0,323$) e ($x = 0,676$; $y = 0,323$) para as amostras tratadas a 800 °C por 8 h, nas concentrações de 2, 3, 5, 7 e 10% de Eu^{3+} , respectivamente, excitadas em 393 nm. Estes valores estão próximos dos valores do padrão internacional das coordenadas de cromaticidade, já citadas acima. A Figura 4.3.16 ilustra apenas 1 ponto devido aos valores serem relativamente iguais.

Pode-se observar, através da Figura 4.3.16 que as coordenadas das cores das amostras estão fitadas na região vermelha, correspondendo à emissão do íon Eu^{3+} próximo a 613 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$). Corroborando com os dados obtidos através dos espectros de emissão (ver Figuras 4.3.10 e 4.3.11).

5. CONCLUSÃO

O processo sol-gel não-hidrolítico (SGNH) mostrou promissor na obtenção do óxido de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com estrutura tetragonal do tipo “scheelita”, em comparação com alguns processos químicos, principalmente em relação ao processo de reação no estado sólido. O qual requer temperaturas acima de $1200\text{ }^\circ\text{C}$ e tempos de aproximadamente de 24 h, proporcionando assim uma não homogeneidade do material, formação de fase secundária, precursores caros e alto consumo de energia. Contudo, o processo SGNH exibe uma série de vantagens como, alta homogeneidade e reatividade dos precursores, menor temperatura de síntese e redução do tempo de obtenção para 4 h, maior controle estequiométrico, dentre outras vantagens já mencionadas no texto acima. Esta metodologia mostrou ser mais eficiente na dopagem dos íons Eu^{3+} em relação a tradicional reação no estado sólido, pelo fato deste promover a mistura dos precursores a nível molecular. Os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ foram preparados com sucesso por este método a temperaturas inferiores às mencionadas na literatura. Neste trabalho conseguimos reduzir esta temperatura para $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Os dados de DRX, mostraram que os pós de $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são altamente ordenados a longa distância, mantendo características de uma estrutura scheelita. Observamos que a presença do íon Eu^{3+} provoca apenas uma ligeira distorção na estrutura da rede devido à diferença das densidades eletrônicas dos cátions, sendo comprovado pelos cálculos de Refinamento de Rietveld e os valores dos ângulos e comprimentos das ligações dos grupos $[\text{WO}_4^{2-}]$, $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{EuO}_8]$. Através dos dados de DRX sob a variação da concentração do íon dopante concluímos que o limite de solubilidade permitido pela rede é de até 5.0% de Eu^{3+} .

Através das análises de MR e IV concluímos que os pós são ordenados a curta distância que caracteriza a presença de bandas específicas das ligações W-O, O-W-O, Sr-O e $[\text{WO}_4^{2-}]$. Estas análises mostraram ser importantes nas caracterizações, pois, a partir destas verificamos a presença de fônons proibidos e alargamentos dos picos devido à presença de fases adicionais.

As análises de FEG-SEM observadas mostraram que não ocorreram mudanças nas morfologias com a variação da temperatura e tempo de tratamento,

as quais mantiveram sua morfologia sem rachaduras ou trincas, apresentando-se em um grande agregado de partículas na forma de placas.

Os espectros de UV-Vis e as emissões fotoluminescentes indicaram a presença de níveis intermediários de energia dentro do “band gap” dos materiais. Através dos espectros de absorbância foi possível obter informações sobre as estruturas dos materiais. Estes dados mostraram que níveis intermediários de energia dentro do “band gap” são dependentes da temperatura e do tempo de processamento, implicando em distintas organizações dos estados intermediários de energia dentro do *gap*, refletindo diretamente nas propriedades fotoluminescentes.

A FL é uma técnica complementar às análises espectroscópicas de DRX e MR, na caracterização de materiais a curta, média e longa distância. Os espectros de excitação, emissão e o tempo de vida do íon Eu^{3+} , mostraram ser dependentes da variação da temperatura e do tempo de tratamento térmico.

Os espectros de excitação apresentaram comprimento de onda com intensidade máxima em 393 nm, sendo esta energia necessária para excitar o íon Eu^{3+} do nível ${}^7\text{F}_0$ ao nível ${}^5\text{L}_6$, resultando numa melhor resposta com relação à emissão das amostras. Estes espectros apresentaram próximos a 288 nm uma BTC, sendo atribuída à transferência de carga da unidade WO_4^{2-} para os íons Eu^{3+} , porém, esta não foi muito eficiente.

Os espectros de emissão apresentaram todas as transições características do íon Eu^{3+} do estado excitado para o fundamental, ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0-2}$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, ($J = 0-4$), mas com intensidades relativas de emissão menores. A forte emissão na região do vermelho é referente à transição de dipolo elétrica ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (613 nm). Sendo um indicativo de ambiente sem centro de inversão, sendo comprovado pela presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$. As propriedades da FL e os cálculos das relações das áreas relativas das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, intenso pico em 613 nm, comprova que o íon Eu^{3+} está localizado em ambiente de baixa simetria, ou seja, em ambiente sem centro de inversão. Através dos cálculos de eficiência quântica (η) e tempo de vida (τ) comprovou-se certa dependência do efeito da temperatura e do tempo de tratamento térmico, indicando que a temperatura de 800 °C e o tempo de 8 h de tratamento foram ideais para a obtenção do material, apresentando uma maior intensidade relativa em relação às demais amostras. As amostras com variação da concentração do íon dopante apresentaram dependência na intensidade relativa da emissão luminescente na rede de tungstato. As

intensidades relativas das transições do íon Eu^{3+} sofreram uma diminuição gradativa de suas intensidades ao elevar a concentração de 2 para 5% de Eu^{3+} . Isto mostra que ocorreu uma supressão da luminescência, devido à média da distância entre os íons. A amostra contendo 2% de Eu^{3+} apresentou os maiores valores de tempo de vida e eficiência quântica em relação às demais.

Os dados da luminescência e as coordenadas dos índices de cromaticidade (CIE) mostram que o material $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ é um potencial luminóforo vermelho para a fabricação de dispositivos, podendo ser excitados em 363 e 462 nm.

Através das análises de XPS concluímos que os materiais $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ são formados essencialmente pelos elementos Sr, W, O e Eu, como o esperado, e com números de oxidação de 2+, 6+, 2- e 3+, respectivamente. Este último pode ser comprovado pela análise de XANES, onde foi mostrado que não houve mudanças no ambiente químico do íon com a variação da concentração de Eu^{3+} , indicando que o número de oxidação do íon Eu é predominantemente igual a 3+.

Através dos dados obtidos concluímos que o material $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ com 2% de Eu^{3+} é um forte candidato para obtenção de dispositivos fotoluminescentes, lasers no estado sólido, dentre outras aplicações citadas no texto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JIA, G.; WANG, C.; XU, S.; "Local site symmetry determination of scheelite type structures by Eu^{3+} spectroscopy". *J. Phys. Chem. C.*, **114**: 17905, 2010.
- [2] Disponível em: (http://www.mspc.eng.br/quiml_074.shtml). Acessado em: 1/6/2010.
- [3] Disponível em: (http://nevada-outback-gems.com/mineral_information/Scheelite_mineral_info.htm). Acessado em: 05/03/2012.
- [4] RAO, R.; SAKUNTALA, T.; ACHARY, S. N.; TYAGI, A. K.; "High pressure behavior of ZrGeO_4 : A Raman spectroscopic and photoluminescence study". *J. Appl. Phys.*, **106**: 123517, 2009.
- [5] JENSSEN, H.P.; LINZ, A.; LEAVITT, R.P.; MORRISON, C.A.; WORTMAN, D.E.; "Analysis of optical spectrum of Tm^{3+} in LiYF_4 ". *Phys. Rev.* **11**: 92, 1975.
- [6] FLUYT, L.; BINNEMANS, K.; GORLLER-WALRAND, C.; "Intensity parametrisation of $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ". *J. Alloys and Compds.*, **225**: 71, 1995.
- [7] BROWN, M.R.; ROOTS, K.G.; SHAND, W.A.; "Energy levels of Er^{3+} in LiYF_4 ". *J. Phys. C.*, **2**: 593, 1969.
- [8] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; ESPINOSA, J.W. M.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; "Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO_4 powders". *J. Coll. Inter. Sci.*, **330**: 227, 2009.
- [9] MAURERA, M.A.M.A.; SOUZA, A.G.; SOLEDADE, L.E.B.; PONTES, F.M.; LONGO, E.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; "Microstructural and optical characterization of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by a chemical solution method". *Mater. Lett.*, **58**: 727, 2004.
- [10] SCZANCOSKI, J.C.; BOMIO, M.D.R.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; SIU LI, M.; ANDRÉS, J.A.; "Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO_4 Processed in Conventional Hydrothermal". *J. Phys. Chem.*, **113**: 5812, 2009.
- [11] ERRANDONEA, D.; PELLICER-PORRES, J.; MANJÓN, F.J.; SEGURA, A.; FERRER-ROCA, C.; KUMAR, R.S.; TSCHAUNER, O.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; LÓPEZ-SOLANO, J.; RADESCU, S.; MUJICA, A.; MUÑOZ, A.; AQUILANTI, G.; "High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 ". *Phys. Rev. B*, **72**: 174106, 2005.
- [12] HUANG, J.Y.; JIA, Q.X.; "Structural properties of SrWO_4 films synthesized by pulsed-laser deposition". *Thin Sol. Film.*, **444**: 95, 2003.
- [13] PORTO, S.P.S.; SCOTT, J.F.; "Raman Spectra of CaWO_4 , SrWO_4 , CaMoO_4 and SrMoO_4 ". *Phys. Rev.*, **157**: 716, 1967.
- [14] KUZMIN, A.; PURANS, J.; "Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types". *Rad. Measure.*, **33**: 583, 2001.
- [15] RIETVELD, H.M.; "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Cryst.*, **2**: 65, 1969.

- [16] SANTOS, M.A.; LIMA, R.C.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A.; SIMÕES, 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. Comp. Aid. Mater. Design*, **12**: 111, 2005.
- [17] MARQUES, A.P.A.; LONGO, V.M.; MELO, D.M.A.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; "Shape controlled synthesis of CaMoO₄ thin films and their photoluminescence property". *J. Sol. St. Chem.*, **181**: 1249, 2008.
- [18] LONGO, V.M.; ORHAN, E.; CAVALCANTE, L.S.; PORTO, S.L.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; "Understanding the origin of photoluminescence in disordered Ca_{0.60}Sr_{0.40}WO₄: An experimental and first-principles study". *Chem. Phys.*, **334**: 180, 2007.
- [19] SANTOS, M.A.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A.; SIMÕES, L.G.P.; SOUZA, A.G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E.; "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO₄". *Phys. Rev. B: Cond. Mat. Mater. Phys.*, **75**: 165105, 2007.
- [20] SANTOS, M.A.; PICON, F.C.; ESCOTE, M.T.; LEITE, E.R.; "Room-temperature photoluminescence in structurally disordered SrWO₄". *App. Phys. Lett.*, **88**: 211913, 2006.
- [21] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ESPINOSA, J.W.M.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; "Photoluminescent behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal". *J. All. Comp.*, **474**: 195, 2009.
- [22] LIMA, R.C.; SANTOS, M.A.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A.; SOUZA, A.G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO₄ powder". *J. Lumin.*, **126**: 741, 2007.
- [23] ORHAN, E.; SANTOS, M.A.; MAURERA, M.A.M.A.; PONTES, F.M.; SANTOS, C.O.P.; 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.
- [24] GROENINK, J.A.; BLASSE, G.; "Some New Observations on the Luminescence of PbMoO₄ and PbWO₄". *J. Sol. St. Chem.*, **32**: 9, 1980.
- [25] LECOQ, P.; DAFINEI, I.; AUFRAY, E.; SCHNEEGANS, M.; KORZHIK, M.V.; MISSEVITCH, O.V.; PAVLENKO, V.B.; FEDOROV, A.A.; ANNENKOV, A.N.; KOSTYLEV, V. L.; LIGUN, V.D.; "Lead tungstate (PbWO₄) scintillators for LHC EM calorimetry". *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A*, **365**: 291, 1995.
- [26] ANNENKOV, A.A.; KORZHIK, M.V.; LECOQ, P.; "Lead tungstate scintillation material". *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **490**: 30, 2002.
- [27] 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*, **154**: 779, 1996.
- [28] SOKOLENKO, E.V.; ZHUKOVSKII, V.M.; BUYANOVA, E.S.; KRASNOBAEV, Y.A.; "Luminescent properties of oxygen disordered scheelite structure tungstates steady state luminescence". *Inorg. Mater.*, **34**: 499, 1998.

- [29] SINELNIKOV, B.M.; SOKOLENKO, E.V.; ZVEKOV, V.Y.; “The nature of green luminescence centers in sheelite”. *Inorg. Mater.*, **32**: 999, 1996.
- [30] SHI, C.; WEI, Y.; YANG, X.; ZHOU, D.; GUO, C.; LIAO, J.; TANG, H.; “Spectral properties and thermoluminescence of PbWO₄ crystals annealed in different atmospheres”. *Chem. Phys. Lett.*, **328**: 1, 2000.
- [31] QI, Z.M.; SHI, C.S.; ZHOU, D.F.; TANG, H.G.; LIU, T.; HU, T.D.; “The green emission and local structure of the scintillator PbWO₄”. *Physica B*, **307**: 45, 2001.
- [32] CHEN, Y.H.; SHI, C.S.; HU, G.Q.; “Influence of Sb doping on the luminescent properties of PbWO₄ single crystals”. *J. Appl. Phys.*, **87**: 1503, 2000.
- [33] HUANG, Y.L.; ZHU, W.L.; FENG, X.Q.; “The effects of sequential annealing in air atmosphere on luminescence properties of PbWO₄ single crystal”. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **133**: 39, 2003.
- [34] LEONELLI, R.; BREBNER, J.L.; “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”. *Phys. Rev. B*, **33**: 8649, 1986.
- [35] EGLITIS, R.I.; KOTOMIM, E.A.; BORSTEL, G.; “Quantum chemical modelling of “green” luminescence in ABO₃ perovskites”. *Eur. Phys. J. B*, **27**: 483, 2002.
- [36] QIAN, L.; JIN, Z.S.; ZHANG, J.W.; HUANG, Y.B.; ZHANG, Z.J.; DU, Z.L.; “Study of the visible-excitation luminescence of NTA-TiO₂(AB) with single-electron-trapped oxygen vacancies”. *Appl. Phys. A*, **80**: 1801, 2005.
- [37] BARENDSSWAARDS, W.; VAN DER WAALS, J.H.; “The photo-excited triplet state of CaMoO₄”. *Molec. Phys.*, **59**: 337, 1986.
- [38] BELSKY, A.N.; MIKHAILIN, V.V.; VASILJEV, A.N.; DAFINEI, I.; LECOQ, P.; PEDRINE, C.; CHEVALLIEV, P.; DHEZ, P.; MARTIN, P.; “Fast luminescence of undoped PbWO₄ crystal”. *Chem. Phys. Lett.*, **243**: 552, 1995.
- [39] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; LIMA, L.F.; ESPINOSA, J.W.M.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Synthesis, characterization, anisotropic growth and photoluminescence of BaWO₄”. *Crystal Growth & Design*, **9**: 1002, 2009.
- [40] GROBELNA, B.; “Luminescence based on energy transfer in xerogels doped with Tb_{2-x}Eu_x(WO₄)₃”. *Opt. App.*, **38**: 39, 2008.
- [41] SU, Y., LI, L., LI, G., “Synthesis and Optimum Luminescence of CaWO₄-Based Red Phosphors with Codoping of Eu³⁺ and Na⁺”. *Chem. Mater.*, **20**: 6060, 2008.
- [42] HE, X.; GUAN, M.; LIAN, N.; SUN, J.; SHANG, T.; “Synthesis and luminescence characteristics of K₂Bi(PO₄)(MO₄): Eu³⁺(M= Mo, W) red-emitting phosphor for white LEDs”. *J. All. Comp.*, **492**: 452, 2010.
- [43] SHI, S.; LIU, X.; GAO, J.; ZHOU, J.; “Spectroscopic properties and intense red-light emission of (Ca, Eu, M)WO₄ (M = Mg, Zn, Li)”. *Spectrochimica Acta Part A*, **69**: 396, 2008.
- [44] GUO, C.; CHEN, T.; LUAN, L.; ZHANG, W.; HUANG, D.; “Luminescent properties of R₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ (R = La, Y, Gd) phosphors prepared by sol-gel process”. *J. Phys. Chem. Sol.*, **69**: 1905, 2008.
- [45] NEERAJ, S.; KIJIMA, N.; CHEETHAM, A. K.; “Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO₄)_{2-x}(MoO₄)_x:Eu³⁺ (M = Gd, Y, Bi)”. *Chem. Phys. Lett.*, **387**: 2, 2004.

- [46] QIN, C.; CHEN, G.; SHI, L.; QIAO, X.; GAN, J.; SEO, H.J.; “Luminescence properties of a red phosphor europium tungsten oxide Eu_2WO_6 ”. *Mater. Lett.*, **63**: 1162, 2009.
- [47] CHIU, C-H.; WANG, M-F.; LEE, C-S.; CHEN, T-M.; “Structural, spectroscopic and photoluminescence studies of $\text{LiEu}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$ as a near-UV convertible phosphor”. *J. Sol. St. Chem.*, **180**: 619, 2007.
- [48] ZENG, Q.; HE, P.; PANG, M.; LIANG, H.; GONG, M.; SU, Q.; “Solid State Communications, $\text{Sr}_9\text{R}_{2-x}\text{Eu}_x\text{W}_4\text{O}_{24}$ (R = Gd and Y) red phosphor for near-UV and blue InGaN-based white LEDs”. **149**: 880, 2009.
- [49] CAO, F-B.; TIAN, Y-W.; CHEN, Y-J.; XIAO, L-J.; WU, Q.; “Luminescence investigation of red phosphors $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{Sm}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$ for UV-white LED device”. *J. Lumin.*, **129**: 585, 2009.
- [50] WANG, J.; JING, X.; YAN, C.; LIN, J.; LIAO, F.; “Influence of fluoride on f-f transitions of Eu^{3+} in LiEuM_2O_8 (M = Mo, W)”. *J. Lumin.*, **121**: 57, 2006.
- [51] XU, L.; ZHIPING, Y.; LI, G.; QINGLIN, G.; SUFANG, H.; PANLAI, L.; “Synthesis and Pmpelties of Eu^{3+} Activated Strontium Molybdate Phosphor”. *J. Rare Earths*, **25**: 706, 2007.
- [52] SHI, S.; GAO, J.; ZHOU, J.; “Effects of charge compensation on the luminescence behavior of Eu^{3+} activated CaWO_4 phosphor”. *Opt. Mater.*, **30**: 1616, 2008.
- [53] TIAN, L.; YANG, P.; WU, H.; LI, F.; “Luminescence properties of $\text{Y}_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ incorporated with Mo^{6+} or Bi^{3+} ions as red phosphors for light-emitting diode applications”. *J. Lumin.*, **130**: 717, 2010.
- [54] CAO, F-B.; TIAN, Y-W.; CHEN, Y-J.; XIAO, L-J.; WU, Q.; “Novel red phosphors for solid-state lighting: $\text{Ca}_{0.54}\text{Sr}_{0.34-1.5x}\text{Eu}_{0.08}\text{La}_x(\text{MoO}_4)_y(\text{WO}_4)_{1-y}$ ”. *J. All. Comp.*, **475**: 387, 2009.
- [55] LEI, F.; YAN, B.; “Morphology-Controlled Synthesis, Physical Characterization, and Photoluminescence of Novel Self-Assembled Pomponlike White Light Phosphor: Eu^{3+} -Doped Sodium Gadolinium Tungstate”. *J. Phys. Chem. C.*, **113**: 1074, 2009.
- [56] ROSA, I.L.V.; MARQUES, A.P.A.; TANAKA, M.T.S.; MELO, D.M.A.; LEITE, E.R.; LONGO, E.L.; VARELA, J.A.; “Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu^{3+} doped in BaMoO_4 ”. *J. Fluoresc.*, **18**: 239, 2008.
- [57] ZHOU, L.; WEI, J.; WU, J.; GONG, F.; YI, L.; HUANG, J.; “Potential red-emitting phosphor for white LED solid-state lighting”. *J. Alloys Compd.*, **476**: 390, 2009.
- [58] LIU, J.; LIAN, H.; SHI, C.; “Improved optical photoluminescence by charge compensation in the phosphor system $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ”. *Opt. Mater.*, **29**: 1591, 2007.
- [59] SCZANCOSKI, J.C.; CAVALCANTE, L.S.; JOYA, M.R.; VARELA, J.A.; PIZANI, P.S.; LONGO, E.; “ SrMoO_4 powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties”. *Chem. Eng. J.*, **140**: 632, 2008.
- [60] HERNANDEZ-SANCHEZ, B.A.; BOYLE, T.J.; PRAT, H.D.; RODRIGUEZ, M.A.; BREWER, L.N.; DUNPHY, D.R.; “Morphological and Phase Controlled Tungsten

- Based Nanoparticles: Synthesis and Characterization of Scheelite, Wolframite, and Oxide Nanomaterials". *Chem. Mater.*, **20**: 6643, 2008.
- [61] SUN, L.; GUO, Q.; WU, X.; LUO, S.; PAN, W.; HUANG, K.; LU, J.; REN, L.; CAO, M.; HU, C.; "Synthesis and Photoluminescent Properties of Strontium Tungstate Nanostructures". *The J. Phys. Chem. C*, **111**: 532, 2007.
- [62] ZHANG, F.; YIU, Y.; ARONSON, M.C.; WONG, S.S.; "Exploring the Room-Temperature Synthesis and Properties of Multifunctional Doped Tungstate Nanorods". *J. Phys. Chem. C*, **112**: 14816, 2008.
- [63] ZHANG, F.; SFEIR, M.Y.; MISEWICH, J.A.; WONG, S.S.; "Room-temperature preparation, characterization, and photoluminescence measurements of solid solutions of various compositionally-defined single-crystalline alkaline-earth-metal tungstate nanorods". *Chem. Mater.*, **20**: 5500, 2008.
- [64] WANG, R.; LIU, C.; ZENG, J.; LI, K.; WANG, H.; "Fabrication and morphology control of BaWO₄ thin films by microwave assisted chemical bath deposition". *J. Sol. St. Chem.*, **182**: 677, 2009.
- [65] LOU, Z.; COCIVERA, M.; "Cathodoluminescence of CaWO₄ and SrWO₄ thin films prepared by spray pyrolysis". *Mater. Res. Bull.*, **37**: 1573, 2002.
- [66] MAO, Y.; WONG, S.S.; "General, room-temperature method for the synthesis of isolated as well as arrays of single-crystalline ABO₄-type nanorod". *J. Am. Chem. Soc.*, **126**: 15245, 2004.
- [67] GROBELNA, B.; "Luminescence based on energy transfer in xerogels doped with Ln_{2-x}Tb_x(WO₄)₃". *J. All. Comp.*, **440**: 265, 2007.
- [68] COTTON, S.; Comprehensive coordination chemistry II: Scandium, yttrium and the lanthanides. New York, USA, p. 93.
- [69] PUCHE, R.S.; CASCALES, C.; PORCHER, P.; MAESTRO, P.; "Tierras raras: materiales avanzados". 96: 11, 2000.
- [70] ELISEEVA, S.; BÜNZLI, J.C.G.; "Rare earths: jewels for functional materials of the future". *New J. Chem.*, **35**: 1165, 2011.
- [71] PEREIRA, P.F.S. ; Síntese e propriedades luminescentes da matriz yag dopada com íons terras raras. Franca, Programa de Pós-Graduação em Química – UNIFRAN, 2007. Dissertação de mestrado. 141 p.
- [72] BÜNZLI, J.C.G.; ELISEEVA, S.; "Lanthanide NIR luminescence for telecommunications, bioanalyses and solar energy conversion". *J. Rare Earths*, **28**: 824, 2010.
- [73] BÜNZLI, J.C.G.; CHAUVIN, A.S.; KIM, H.K.; DEITERS, E.D.; ELISEEVA, S.V.; "Lanthanide luminescence efficiency in eight-and-nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime". *Coord. Chem. Rev.*, **254**: 2623, 2010.
- [74] BÜNZLI, J.C.G.; ANDRÉ, N.; ELHABIRI, M.; MULLER, G.; PIGUET, C.; "Trivalent lanthanide ions: versatile coordination centers with unique spectroscopic and magnetic properties". *J. All. Comp.*, **303**: 66, 2000.
- [75] WALRAND, C.G.; BINNEMANS, K.; "Handbook on the physics and chemistry of rare earths: Rationalization of crystal-field parametrization". Vol 23, Heverlee-Leuven, Belgium, 1996, 166 p.

- [76] TANAKA, M.T.S.; Estudo das propriedades fotofísicas de molibdatos de estrôncio dopados com európio (III). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Dissertação de mestrado. 60 p.
- [77] JUDD, B.R.; “Optical absorption intensities of rare-earth ions”. *Phys. Rev.*, **127**: 750, 1962.
- [78] OFELT, G.S.; “Intensities of crystal spectra of rare-earth ions”. *J. Chem. Phys.*, **37**: 511, 1962.
- [79] KODAIRA, C.A.; Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstos de íons terras raras. São Paulo, Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 2003. Tese de doutorado. 155 p.
- [80] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; SERRA, O.A.; “Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method”. *J. Lumin.*, **101**: 11, 2003.
- [81] RIVERA-LÓPEZ, F.; MARTÍN, I.R.; DA SILVA, I.; GONZÁLEZ-SILGO, C.; RODRÍGUEZ-MENDOZA, U.R.; LAVÍN, V.; LAHOZ, F.; DÍAZ-GONZÁLEZ, S.M.; MARTÍNEZ-SARRIÓN, M.L.; MESTRES, L.; FERNÁNDEZ-URBAN, J.; “Analysis of the Eu^{3+} emission in a SrWO_4 laser matrix under pressure”. *High Pressure Research*, **26**: 355, 2006.
- [82] SEN, A.; PANCHANAN, P.; “A chemical synthetic route for the preparation of fine-grained metal tungstate powders (M = Ca, Co, Ni, Cu, Zn)” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**: 745, 2001.
- [83] de OLIVEIRA, L.H.; Síntese, caracterização e estudos das propriedades fotofísicas de $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ VAD encapsulada com Eu_2O_3 . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2008. Dissertação de mestrado. 57 p.
- [84] LIMA, M.V.S.; Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO_4 . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2010. Dissertação de mestrado. 81 p.
- [85] Disponível em: (<http://dc261.4shared.com/doc/UnbZGGfa/preview.html>). Acessado em: 20/02/2012.
- [86] CAMPOS, A.B.; Preparação e caracterização de pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química – UNESP, 2007. Tese de doutorado. 121 p.
- [87] NERY, A.L.P.; FERNANDEZ, C.; “Fluorescência e Estrutura Atômica: Experimentos Simples Para Abordar o Tema”. *Rev. Quim. Nova na Escola*, **19**: 39, 2004.
- [88] MAURERA, M.A.M.A.; Preparação de tungstos cerâmicos tipo Scheelita, com propriedades luminescentes. Natal, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFRN, 2002. Tese de doutorado. 108 p.
- [89] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ALBARICI, V.C.; MATOS, J.M.E.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of PbWO_4 powders”. *Mater. Sci. Eng. B*, **150**: 18, 2008.
- [90] ZHOU, Y.H.; LIN, J.; WANG, S.B.; ZHANG, H.J.; “Preparation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ phosphors by citric-gel method and their luminescent properties”. *Opt. Mater.*, **20**: 13, 2002.

- [91] GALCERAN, M.; PUJOL, M.C.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F.; "Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline $KRE(WO_4)_2$ (RE = Gd and Yb)". *J. Sol-Gel Sci Techn.*, **42**: 79, 2007.
- [92] PEREIRA, P.F.S.; NASSAR, E.J.; NASSOR, E.C.O.; ÁVILA, L.R.; CIUFFI, K.J.; CALEFI, P.S.; "Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG". *J. Mater. Sci.*, **42**: 2244, 2007.
- [93] YAN, B.; HUANG, H.; "Matrix-induced synthesis and photoluminescence of $RE_2SiO_5: Eu^{3+}$ (RE = Gd, Y) submicrometer phosphors derived from sol-gel assembly of hybrid precursors". *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **287**: 158, 2006.
- [94] NASSAR, E.J.; ÁVILA, L.R.; PEREIRA, P.F.S.; LIMA O.J.; ROCHA, L.A.; MELLO, C.; CIUFFI, K.J.; CARLOS, L.D.; "Óxido misto de ítrio-alumínio dopado com Eu(III)". *Quim. Nova*, **28**: 238, 2005.
- [95] CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D.; LEFÈVRE, P.; MUTIN, P.H.; VIOUX, A.; "Preparation of monolithic metal oxide gels by a non-hydrolytic". *J. Mater. Chem.*, **2(6)**: 673, 1992.
- [96] MUTIN, P.H.; VIOUX, A.; "Nonhydrolytic processing of oxide-based materials: simple routes to control homogeneity, morphology, and nanostructure". *Chem. Mater.*, **21**: 582, 2009.
- [97] BRINKER, C.J.; SCHERER, G.W.; Sol-Gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. London, 1990.
- [98] ÁVILA, L.R.; Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações. Franca, Programa de Pós-Graduação em Química – UNIFRAN, 2010. Tese de doutorado. 114 p.
- [99] CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D.; LEFÈVRE, P.; MUTIN, P.H.; VIOUX, A.; "Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process". *J. Non-Cryst. Sol.*, **146**: 301, 1992.
- [100] GERRARD, W.; KILBURN, K.D.; "Correlation between reactivity of the 1-carbon atom in alcohols, and certain properties of alkoxy silanes". *J. Chem. Soc.*, 1536, 1956.
- [101] ACOSTA, S.; CORRIU, R.J.P.; LECLERCQ, D.; LEFÈVRE, P.; MUTIN, P.H.; VIOUX, A.; "Preparation of alumina gels by a non-hydrolytic sol-gel processing method". *J. Non-Cryst. Sol.*, **170**: 234, 1994.
- [102] HAY, J.N.; RAVAL, H.M.; "Synthesis of Organic-Inorganic Hybrids via the Non-hydrolytic Sol-Gel Process". *Chem. Mater.*, **13**: 3396, 2001.
- [103] HAY, J.N.; PORTER, D.; RAVAL, H.M.; "A versatile route to organically-modified silicas and porous silicas via the non-hydrolytic sol-gel process". *J. Mater. Chem.*, **10**: 1811, 2000.
- [104] HAY, J.N.; RAVAL, H.M.; "Preparation of Inorganic Oxides via a Non-Hydrolytic Sol-Gel Route". *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **13**: 109, 1998.
- [105] VIOUX, A.; "Nonhydrolytic sol-gel routes to oxides". *Chem. Mater.*, **9**: 2292, 1997.
- [106] CESTARI, A.; Preparação e Caracterização de Cálcio-Fluoroaluminossilicatos pelos Métodos Sol-Gel Não-Hidrolítico e Hidrolítico. Franca, Programa de Pós-

- Graduação em Química de Materiais – UNIFRAN, 2009. Dissertação de mestrado. 109 p.
- [107] CARUSO, J.; HAMPDEN-SMITH, M.J.; RHEINGOLD, A.L.; YAP, G.; “Ester elimination *versus* ligand exchange: the role of the solvent in tin-oxo cluster-building reactions”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 157, 1995.
- [108] CARUSO, J.; HAMPDEN-SMITH, M.J.; RHEINGOLD, A.L.; YAP, G.; “Solvent dependent ester elimination reactions in the preparation of mixed-metal oxo clusters: the synthesis of $\text{PbSn}_2(\mu_3\text{-O})(\text{OBut})_4(\text{OAc})_4$ ”. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1041, 1995.
- [109] CARUSO, J.; SCHWERTFEGER, C.R.F.; HAMPDEN-SMITH, M.J.; “Solvent-dependent ester elimination and ligand exchange reactions between trimethylsilyl acetate and tin (IV) tetra-*tert*-butoxide”. *Inorg. Chem.*, **34**: 449, 1995.
- [110] CARUSO, J.; HAMPDEN-SMITH, M.J.; “Ester Elimination: A General Solvent dependent non-hydrolytic route to metal and mixed-metal oxides”. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**: 35, 1997.
- [111] YONG, R.A.; The Rietveld method. Oxford, Oxford University Press, 1993, 13 p.
- [112] SAKATA, M.; COOPER, M.J.; “An analysis of the Rietveld profile refinement method”. *J. Appl. Cryst.*, **12**: 554, 1979.
- [113] BISH, D.L.; HOWARD, S.A.; “Qualitative phase analysis using the Rietveld method”. *J. Appl. Cryst.*, **21**: 86, 1988.
- [114] SMITH, E., DENT, G., Modern Raman Spectroscopy; A practical Approach”. Chechester, *J. Wiley*, 2005, p. 135-136.
- [115] CAMPOS, A.B.; SIMÕES, A.Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; LONGO, V.M.; FIGUEIREDO, A.T.; VICENTE, F.S.; HERNANDES, A.C.; “Mechanisms behind blue, Green and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders”. *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 051923, 2007.
- [116] LI, X.; YANG, Z.; GUAN, L.; GUO, Q.; “A new yellowish green luminescent material $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ ”. *Mater. Lett.*, **63**: 1096, 2009.
- [117] CORNACCHIA, F.; TONCELLI, A.; TONELLI, M.; CAVALLI, E.; BOVERO, E.; MAGNANI, N.; “Optical spectroscopy of $\text{SrWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ single crystals”. *J. Phys. Cond. Matter.*, **16**: 6867, 2004.
- [118] SATTler, J.P.; NEMARICH, J.; “Electron Paramagnetic Resonance of Yb^{3+} in Scheelite Single Crystals”. *Phys. Rev. B*, **1**: 4249, 1970.
- [119] HWANG, K.S.; HWANGBO, S.; KIM, J.T.; “Sol-gel synthesis of red-emitting LiEuW_2O_8 powder as a near-ultraviolet convertible phosphor”. *Ceram. Inter.* **35**: 2517, 2009.
- [120] NASSIF, V.; CARBONIO, R.E.; ALONSO, J.A.; “Neutron diffraction study of the crystal structure of BaMoO_4 : A suitable precursor for metallic BaMoO_3 perovskite”. *J. Sol. St. Chem.*, **146**: 266, 1999.
- [121] Disponível em: <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. Acessado 14/02/2011.
- [122] BERGERHOFF, G.; BERNDT, M.; BRANDENBURG, K.; “Evaluation of crystallographic data with the program Diamond”. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **101**: 221, 1996.

- [123] CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; TRANQUILIN, R.L.; JOYA, M.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature”. *J. Phys. Chem. Sol.*, **69**: 2674, 2008.
- [124] LING, Z.C.; XIA, H.R.; RAN, D.G.; LIU, F.Q.; SUN, S.Q.; FAN, J.D.; ZHANG, H.J.; WANG, J.Y.; YU, L.L.; “Lattice vibration spectra and thermal properties of SrWO₄ single crystal”. *Chem. Phys. Lett.*, **426**: 85, 2006.
- [125] NISHIGAKI, S.; YANO, S.; KATO, H.; NONOMURA, T.; “BaO-TiO₂-WO₃ Microwave Ceramics and Crystalline BaWO₄”. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**: C11, 1988.
- [126] DE MOURA, A.P.; LIMA, R.C.; MOREIRA, M.L.; VOLANTI, D.P.; ESPINOSA, J.W.M.; ORLANDI, M.O.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; “ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties”. *Sol. St. Ionics*, **181**: 775, 2010.
- [127] KEYSON, D.; VOLANTI, D.P.; CAVALCANTE, L.S.; SIMOES, A.Z.; SOUZA, I.A.; VASCONCELOS, J.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; *J. Mater. Proc. Tech.*, **189**: 316, 2007.
- [128] BASIEV, T.T.; SOBOL, A.A.; ZVEREV, P.G.; IVLEVA, L.I.; OSIKO, V.V.; POWELL, R.C.; “Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering”. *Opt. Mater.*, **11**: 307, 1999.
- [129] BASIEV, T.T.; SOBOL, A.A.; VORONKO, Y.K.; ZVEREV, P.G.; “Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers”. *Opt. Mater.*, **15**: 205, 2000.
- [130] Sczancoski, J.C., Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2011. Tese de doutorado. 179 p.
- [131] Disponível em: (<http://www.jeol.com>). Acessado em: 02/03/2012.
- [132] RYU, E.K.; HUH, Y.D.; “Morphology-controlled synthesis of SrWO₄ crystals”. *Mater. Lett.*, **62**: 3081, 2008.
- [133] CUI, C.; BI, J.; GAO, D.; “Room temperature synthesis of crystallized luminescent SrWO₄ films by an adjustable galvanic cell method”. *J. Cryst. Growth*, **310**: 4385, 2008.
- [134] LUO, Z.; LI, H.; XIA, J.; ZHU, W.; GUO, J.; ZHANG, B.; “Controlled synthesis of different morphologies of BaWO₄ crystals via a surfactant-assisted method”. *J. Cryst. Growth*, **300**: 523, 2007.
- [135] WOOD, D.L.; TAUC, J.; “Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors”. *Phys. Rev. B*, **5**: 3144, 1972.
- [136] ARORA, S.K.; CHUDASAMA, B.; “Crystallization and optical properties of CaWO₄ and SrWO₄”. *Cryst. Res. Technol.*, **41**: 1089, 2006.
- [137] KRÖGER, F.A.; VINK, H.J., “Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids”. *Sol. St. Phys.*, **3**: 307, 1956.
- [138] MARQUES, A.P.A.; MOTTA, F.V.; LEITE, E.R.; PIZANI, P.S.; VARELA, J.A.; LONGO, E.; MELO, D.M.A.; “Evolution of photoluminescence as a function of the

- structural order or disorder in CaMoO₄ nanopowders". *J. App. Phys.*, **104**: 043505, 2008.
- [139] BINNEMANS, K.; GORLLER-WALRAND, C.; "Application of the Eu³⁺ ion for site symmetry determination". *J. Rare Earths*, **14**: 173, 1996.
- [140] KODAIRA, C.A.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; "Luminescence investigation of Eu³⁺ ion in the RE₂(WO₄)₃ matrix (RE = La and Gd) produced using the Pechini method". *J. Sol. St. Chem.*; **171**: 401, 2003
- [141] HAQUE, M.M.; LEE, H-I.; KIM, D-K.; "Luminescent properties of Eu³⁺-activated molybdate-based novel red-emitting phosphors for LEDs". *J. All. Comp.*, **481**: 792, 2009.
- [142] BUNZLI, J-C.G.; ELISEEVA, S. V.; Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, Springer Ser Fluoresc: Basics lanthanide photophysics, Lausanne, Switzerland, 2010.
- [143] ZHOU, L-Y.; WEI, J-S.; GONG, F-Z.; HUANG, J-L.; YI, L-H.; "A potential red phosphor ZnMoO₄:Eu³⁺ for light-emitting diode application". *J. Sol. St. Chem.*, **181**: 1337, 2008.
- [145] PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; MATOS, J.D.; DIAS, L.C.; "Enhancement of the Luminescent Intensity of the Novel System Containing Eu³⁺-β-Diketonate Complex Doped in the Epoxy Resin". *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**: 2716, 2002.
- [146] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; SILVA, F.R.G.; ALVES, J.R.S.; FARIAS, F.S.; ANDRADE, A.V.M.; "Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate), 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model". *J. Lumin.*, **75**: 255, 1997.
- [147] Malta, O.L.; Azevedo, W.M.; Araújo, E.G.; SÁ, G.F.; "On the ⁵D₀→⁷F₀ transition of the Eu³⁺ ion in the {(C₄H₉)₄N}₃Y(NCS)₆ host". *J. Lumin.*, **26**: 337, 1982.
- [148] NAKAMOTO, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. 4th ed.; Wiley: New York, 1996.
- [149] ZHU, C.; XIAO, S.; DING, J.; YANG, X.; QIANG, R.; "Synthesis and photoluminescent properties of Eu³⁺-doped (1-x)CaO-xLi₂O-WO₃ phosphors". *Mater. Sci. Eng. B.*, **150**: 95, 2008.
- [150] HU, Y.; ZHUANG, W.; YE, H.; WANG, D.; ZHANG, S.; HUANG, X.; "A novel red phosphor for white light emitting diodes". *J. All. Comp.*, **390**: 226, 2005.
- [151] RYU, J.H.; PARK, G.S.; KIM, K.M.; LIM, C.S.; YOON, J.W.; SHIM, K.B.; "Synthesis of CaWO₄ nanocolloidal suspension via pulsed laser ablation and its optical properties". *Appl. Phys.*, **88**: 731, 2007.
- [152] CHEN, L.; GAO, Y.; "Fabrication of luminescent SrWO₄ thin films by a novel electrochemical method". *Mater. Res. Bull.*, **42**: 1823, 2007.
- [153] HATWA, T.K.; NAYAK, R.M.; PADALIA, B.D.; GHATIKA, M.N.; SAMPATHKUMARAN, E.V.; GUPTA, L.C.; VIJAYARAGHVAN, R.; "X-Ray absorption spectroscopic study of mixed valence systems EuCu₂Si₂, YbCu₂Si₂ and Sm₄Bi₃". *Sol. St. Commun.*, **34**: 617, 1980.
- [154] NOGAMI, M.; YAMAZAKI, T.; ABE, Y.; "Fluorescence properties of Eu³⁺ and Eu²⁺ in Al₂O₃-SiO₂ glass". *J. Lumin.*, **78**: 63, 1998.

- [155] LIU, F.; ZHU, M.; LIU, T.; “Photoluminescence and X-ray absorption near edge structure of Eu ions doped SiO₂ thin films”. *Mater. Sci. Eng. B*, **81**: 179, 2001.
- [156] SERRA, O.A.; NASSAR, E. J.; ZAPPAROLLI, G.; ROSA, I.L.R.; *J. All. Comp.* **207&208**: 454, 1994.
- [157] FOREST, H.; BAN, G.; “Evidence for Eu³⁺ Emission from Two Symmetry Sites in Y₂O₃:Eu³⁺”. *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, **116**: 474, 1969.

7. ANEXO

7.1 Atividades Desenvolvidas no período de 2008-2012

- Participação no 32a. Reunião Annual da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio à 02 de junho de 2009 – Fortaleza, com o trabalho **“Estuda da variação de Eu^{3+} na matriz de molibdato de estrôncio (SrMoO_4)”** Pereira, P. F., Tanaka, M. T.S., Marques, A. P. A., Longo, E., Leite, E.R., Rosa, I.L.V.

- Participação no XV International Sol-Gel Conference, 23-27 de agosto de 2009 – Porto de Galinhas, com o trabalho **“Study of the photophysical properties of the $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prepared by the non-hydrolytic sol-gel route”** P.F. S. Pereira, M. T.S. Tanaka, I. L. V. Rosa, E. Longo, E. R. Leite, M.G. Matos, K.J.Ciuffi, P.S.Calefi, E.J.Nassar.

- Participação no ICAM, 20-25 de setembro 2009 – Rio de Janeiro, com o trabalho **“Synthesis and Characterization of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ by microwave-hydrothermal (MH)”** P.F. S. Pereira, Moura, A.P., E.R. Leite, I.L.V. Rosa, J.A. Varela, E. Longo.

- Participação no 4o. Workshop Nanoaeroespacial, 30 de novembro a 01 de dezembro de 2009 – São José dos Campos, com o trabalho **“Estudo da variação da concentração do íon Eu^{3+} na matriz de SrWO_4 preparada pelo processo sol-gel não-hidrolítico”** e **“Estudo da propriedade da fotoluminescente do íon Eu^{3+} na matriz SrWO_4 obtido pelo processo microondas hidrotermal”** P.F. S. Pereira, A. P. Moura, E. R. Leite, E. Longo, M.G. Matos, K.J.Ciuffi, P.S.Calefi, E.J.Nassar. I. L. V. Rosa.

- Participação do 4º. Encontro Nacional TR2010, 06 a 09 de abril de 2010 – Aracaju, com o trabalho **“Study of the Eu^{3+} concentration prepared by the sol – gel non – hydrolytic process”** Pereira, P. F., Moura, A. P., Longo, E., Matos, M. G., Ciuffi, K. J., Calefi, P. S., Nassar, E. J., Rosa, I. L. V.

- Participação no IX Encontro da SBPMat, 24 – 28 outubro de 2010 – Ouro Preto, com o trabalho **“Study of the influence of heat treatment in synthesis of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ matrix prepared by the sol – gel non – hydrolytic process”** Pereira, P. F., Moura, A. P., Longo, E., Matos, M. G., Ciuffi, K. J., Calefi, Nassar, E. J., Rosa, I. L. V.

- Participação no X Encontro da SBPMat, 25 – 29 setembro de 2011 – Gramado, com o trabalho **“Study of the effect of processing time on the structural and luminescent properties of SrWO₄:Eu³⁺ phosphors prepared by a microwave hydrothermal method (MH)”** Pereira, P. F., Moura, A. P., Nogueira, I. C., Longo, Sousa Filho, P. C., Serra, O. A., Rosa, I. L. V.

- Participação no X Encontro da SBPMat, 25 – 29 setembro de 2011 – Gramado, com o trabalho **“Effect of the annealing time on the luminescent properties of SrWO₄:Eu³⁺ phosphors prepared by non-hydrolytic sol-gel route”** Pereira, P. F., Moura, A. P., Longo, Sousa Filho, P. C., Serra, O. A., Nassar, E. J., Rosa, I. L. V.

- PEREIRA, P. F. S.; ROSA, I. L. V.; MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LIMA, M. V.; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.; NASSAR, E. J. **“The role of the Eu³⁺ concentration on the Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO₄:Eu³⁺ phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process”**. In: 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence, 2011, Strasbourg- França.

- ROSA, I. L. V.; PEREIRA, P. F. S.; MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. **“Study of the time effect of processing on the structural and luminescent properties of SrWO₄:Eu³⁺ phosphors prepared by a microwave hydrothermal process”**. In: C2C workshop 2012, Shanghai-China.

- NOGUEIRA, I. C.; MORAES, E.; PEREIRA, P. F. S.; ROSA, I. L. V.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; LONGO, E.; **“Theoretical and experimental study of the order and disorder of barium molybdate”**. In: XXXVIII Congress of Theoretical Chemists of Latin Expression - Quitel, 2012, Natal.

7.2 Artigos completos publicados em periódicos

- PEREIRA, P. F. S.; MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LIMA, M. V. S.; E. Longo; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.; NASSAR, E. J.; I. L. V. Rosa. **Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent**

properties of SrWO₄:Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol gel process. Journal of Alloys and Compounds, v. 526, p. 11-21, **2012**.

- Ana P. de Moura, Larissa H. de Oliveira, **Paula F. S. Pereira**, Ieda L. V. Rosa, Máximo S. Li, Elson Longo, José A. Varela. **“Photoluminescent Properties of CoMoO₄ Nanorods Quickly Synthesized and Annealed In a Domestic Microwave Oven”**. Advances in Chemical Engineering and Science, v. 2, p. 465-473, **2012**.

- Evelisy C. O. Nassor ; Lilian R. Avila ; **PEREIRA, P. F. S.** ; Katia J. Ciuffi ; Paulo S. Calefi ; Eduardo J. Nassar . **“Influence of the Hydrolysis and Condensation Time on the Preparation of Hybrid Materials”**. Materials Research São Carlos, v. 14, p. 1-6, **2011**.

- **Pereira, Paula F.S.**; Matos, Marcela G. ; Ávila, Lilian R. ; Nassor, Evelisy C.O. ; Cestari, Alexandre ; Ciuffi, Katia J. ; Calefi, Paulo S. ; Nassar, Eduardo J. **“Red, green and blue (RGB) emission doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) phosphors prepared by non-hydrolytic sol gel route”**. Journal of Luminescence, v. 130, p. 488-493, **2010**.

- Matos, Marcela G. ; Pereira, Paula F.S. ; Calefi, Paulo S. ; Ciuffi, Katia J. ; Nassar, Eduardo J. ; **PEREIRA, P. F. S.** **“Preparation of a GdCaAl₃O₇ matrix by the non-hydrolytic sol gel route”**. Journal of Luminescence, v. 129, p. 1120-1124, **2009**.

- **PEREIRA, P. F. S.** ; Avila, Lilian Rodrigues ; Nassor, Evelisy Cristina Oliveira ; Pereira, Paula Fabiana dos Santos ; Calefi, Paulo Sergio ; Ciuffi, Katia Jorge ; Nakagaki, Shirley ; Gomes, Antonio Carlos Pereira ; Nassar, Eduardo Jose . **“Characterization of the calcium-fluoroaluminosilicate glass prepared by a non-hydrolytic sol-gel route for future dental application as glass ionomer cement”**. Materials Research, v. 12, p. 139-143, **2009**.

- AVILA, L ; NASSOR, E ; **PEREIRA, P** ; CESTARI, A ; CIUFFI, K ; CALEFI, P ; NASSAR, E ; **PEREIRA, P. F. S.** **“Preparation and properties of europium-doped phosphosilicate glasses obtained by the sol gel method”**. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, p. 4806-4810, **2008**.

- **PEREIRA, P. F. S.**; Eduardo J. Nassar .; José M. A. Caiut.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADDEQ, Y.; Katia J. Ciuffi; Lucas A. Rocha; MOLINA, E. **“Microwave**

synthesis of YAG:Eu by sol-gel methodology". Journal of Luminescence, v. 126, p. 378-382, **2007**.

- **PEREIRA, P. F. S.**; Eduardo J. Nassar.; Evelisy C. O. Nassor.; Lilian R. Avila.; Katia J. Ciuffi.; Paulo S. Calefi. "**Nonhydrolytic sol-gel synthesis and characterization of YAG**". Journal of Materials Science, v. 42, p. 2244-2249, **2007**.

- **PEREIRA, P. F. S.**; Eduardo J. Nassar; Evelisy C. O. Nassor; Lilian R. Avila; ALEXANDRE., C.; Luiz M. Luz; Katia J. Ciuffi; Paulo S. Calefi. "**Spherical Hybrid Silica particles Modified by Methacrylate Groups**". Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 43, p. 21-26, **2007**.

- NASSAR, E. J.; Avila, L. R.; **PEREIRA, P. F. S.**; Nassor, E. C. O.; Cestari, Alexandre.; CIUFFI, K. J.; Calefi, Paulo S. "**Fenilsilicato dopado com Eu III obtido pelo método sol-gel**". Química Nova, v. 30, p. 1567-1572, **2007**.

- **PEREIRA, P. F. S.**; NASSAR, E. J.; Avila, L. R.; MELO, C.; LIMA DE, O. J.; CIUFFI, K. J.; CARLOS, A.F.M.D.C. "**Eu(III) incorporation in sol-gel aluminum-yttrium matrix by non-hydrolytic route**". Journal of Luminescence, Olanda, v. 111, p. 159-166, **2005**.

- **PEREIRA, P. F. S.**; Eduardo J. Nassar; Lilian R. Avila; Omar J. de Lima; Lucas A. Rocha; Cesar Mello; Katia J. Ciuffi; Luis D. Carlos. "**Óxido Misto de Ítrio-Alumínio dopado com Eu(III)**". Química Nova, Brasil, v. 28, p. 238-243, **2005**.

7.3. Capítulos de livros publicados

PEREIRA, P. F. S.; Eduardo J. Nassar ; Katia J. Ciuffi; Paulo S. Calefi. "**RECENT DEVELOPMENT OF LUMINESCENT MATERIALS PREPARED BY THE SOL-GEL PROCESS**". Photoluminescence Research Progress: Nova Science Publishers. Photoluminescence Research Progress: Nova Science Publishers., v. , p. 265-285, **2008**.