

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

Fotoluminescência de SrTiO_3 Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb

Luiz Edmundo Bastos Soledade

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do título
de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área
de concentração FÍSICO-QUÍMICA)**

Orientador : Prof. Dr. Elson Longo

**São Carlos - SP
2003**

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

S685fs

Soledade, Luiz Edmundo Bastos.

Fotoluminescência de SrTiO₃ dopado com Al, Y, Cr, V e Nb / Luiz Edmundo Bastos Soledade . -- São Carlos : UFSCar, 2003.

124 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Transformação de energia. 2. Fotoluminescência. 3. Titanato de estrôncio. 4. Dopagem. I. Título.

CDD: 541.351 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus avós, o baiano Durval, a capixaba Maria da Glória, o português Raul e a carioca Paulina.

Aos meus tios baianos Gilberto, Maria de Lourdes e Maria Mercedes e aos meus primos cariocas.

Aos meus pais, o baiano Walter e a carioca Maria Luiza. E à minha mãe do coração, a Higina, também do Rio.

Aos meus irmãos cariocas, direto e indireta, Durval Luiz e Nízia.

Aos meus sobrinhos diretos e indiretos, os cariocas Ricardo, Adriana, Raquel e o brasiliense Dionísio.

À minha esposa mineira Sônia.

Aos meus filhos diretos e indiretos, os cariocas Eleonora e Felipe, o paulista Robson, a mineira Katia e a fluminense Rafaela.

Aos meus sogros mineiros Oliveira e Maria, aos meus cunhados mineiros e a meus sobrinhos indiretos fluminenses.

Aos meus sobrinhos netos, o carioca/paulistano Rafael, os cariocas/paraenses Pedro e Larissa.

Ao meu neto paulistano Bernardo e à minha neta carioca/mineira Larissa.

Pela rede e pela corrente, de amor e de afeto, temporal e espacial, que teceram em volta de mim...

AGRADECIMENTOS

Ao professor Elson Longo pelo exemplo, orientação, incentivo, atenção e empatia durante os anos de amizade em São Carlos e antes.

Aos professores Edson Roberto Leite, Carlos Alberto Paskocimas e José Arana Varela pelo apoio e orientação.

A todos os amigos do Departamento de Física da UFSCar pelas medidas fotoluminescentes e pelas proveitosas discussões técnicas.

A todos os amigos do LIEC, que não ousou enumerar para não correr o risco de esquecimento, pelas discussões técnicas, pelas discussões não técnicas, pela amizade e pela juventude e alegria que trouxeram ao longo desses anos.

Aos meus demais professores, não só de São Carlos, mas também de Penn State e do Rio de Janeiro pelo que em mim construíram.

ABSTRACT

It was studied the effect of the dopants, Al, Y, Cr, Nb and V, on the photoluminescent properties of films and powders of amorphous strontium titanate. With this purpose the techniques of SEM, XRD, UV/Visible spectroscopy and room temperature photoluminescence were applied to film and powder samples of strontium titanate, prepared by the Pechini method. A literature survey was undertaken upon the structure and the photoluminescent properties of 26 crystalline inorganic titanates, in which titanium displayed the sixfold, fivefold and fourfold oxygen coordinations. The fivefold oxygen coordinated compounds exhibited much higher values of excitation band energy and quenching temperature than the sixfold oxygen coordinated compounds. A recent research from LIEC confirmed, by means of XANES, the presence of fivefold oxygen coordinated titanium in the samples of amorphous titanates that presented room temperature photoluminescence. A recent quantum mechanic study of LIEC associated the titanate amorphous structure to the reduction of its theoretical gap and therefore to the increase photoluminescence intensity. In the present work, were confirmed higher values of optical bandgaps for the crystalline samples than for the amorphous samples, supporting the creation of intermediate states in the forbidden band, which were recently confirmed in the aforementioned quantum mechanic study. It can be definitively stated that amorphous strontium titanate is sensitive to the doping. Generally speaking the chromium doping presents the tendency to decrease of the wavelength of the photoluminescence emission peak, while the opposite was observed in the case of the vanadium doping. The separation of the photoluminescence spectra could be very effectively accomplished into just two gaussians. For the case of the powder and tablet samples, the peak of smaller wavelength, μ_1 , is located within a narrow range from 561 to 571 nm. The peak of higher wavelength, μ_2 , is also located within a narrow range, in this case between 637 and 651 nm. These peak values reasonably agree with the values found for samples of amorphous undoped ZT, also in the form of powders. It should not be attributed to the dopants the responsibility for the photoluminescence phenomenon of the amorphous titanates. They only create defects that can influence, positively or negatively, the photoluminescence intensity, not having contributed to the creation of a new photoluminescence center. It can be said that the doping of amorphous strontium titanate only secondarily influences the previously important photoluminescence of the amorphous undoped SrTiO_3 , which presents a quenching temperature over 300K. Similar results, of such secondary importance of the doping of amorphous titanates were observed in recent works of LIEC in Er-doped lead titanate, amorphous and crystalline, and in amorphous $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ doped with Cr and V.

RESUMO

Foi estudado o efeito de dopantes, Al, Y, Cr, Nb e V, sobre as propriedades fotoluminescentes de filmes e de pós de titanato de estrôncio amorfo. Para tanto foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia de UV/Visível e levantamento de espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente de amostras de titanato de estrôncio, preparadas pelo método Pechini. Foi elaborado levantamento de dados da literatura sobre a estrutura e as propriedades fotoluminescentes de 26 titanatos inorgânicos cristalinos, com titânio hexacoordenado, pentacoordenado e tetracoordenado. Os compostos pentacoordenados de titânio apresentaram valores bem mais altos de pico da banda de excitação e de temperatura de “quenching” do que os compostos de coordenação seis e quatro. Pesquisa recente do LIEC confirmou, por meio de XANES, a presença de titânio pentacoordenado nas amostras de titanatos amorfos que apresentaram fotoluminescência à temperatura ambiente. Estudo mecânico-quântico recente do LIEC conseguiu associar o aumento da deformação do “cluster” representando a estrutura amorfa do titanato com um decréscimo do “gap” teórico e com o aumento da intensidade da fotoluminescência. Foram confirmados maiores valores de “gap” ótico para as amostras cristalinas do que para as amostras amorfas, corroborando com a criação de estados intermediários dentro da banda proibida confirmada recentemente em trabalhos mecânico-quânticos do LIEC. Pode ser afirmado que ficou definitivamente determinado que o titanato de estrôncio amorfo é sensível à dopagem. A grosso modo, a dopagem com cromo tendeu a apresentar diminuição do comprimento de onda do pico de emissão, enquanto que o oposto se observou no caso da dopagem com vanádio. A separação dos espectros de fotoluminescência pôde ser realizada de maneira muito eficaz em duas gaussianas apenas. No caso das amostras de pós e pastilhas, o pico de menor comprimento de onda, μ_1 , se situa dentro de uma estreita faixa, entre 561 e 571 nm. O pico de maior comprimento de onda, μ_2 , se situa também dentro de uma estreita faixa, no caso entre 637 e 651 nm. Esses picos batem razoavelmente com os valores encontrados em amostras de ZT não dopada, amorfa, também em pó. Não deve ser atribuída aos dopantes a responsabilidade pelo fenômeno fotoluminescente dos titanatos amorfos. Eles apenas criam defeitos que podem influir de modo positivo ou negativo na intensidade da fotoluminescência, não tendo contribuído com a criação de um novo centro de fotoluminescência. Pode ser dito que a dopagem do titanato de estrôncio amorfo influencia de maneira secundária a fotoluminescência já importante desse material, haja visto que ele apresenta temperatura de “quenching” superior a 300K. Resultados semelhantes, da importância secundária da dopagem de titanatos amorfos foram observados em trabalhos do LIEC em titanato de chumbo, amorfo e cristalino dopado com Er e em BaTiO₃/SrTiO₃ amorfo dopado com Cr e V.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Terminologia utilizada para as diversas formas de produção de luz.....	2
TABELA 1.2 - Comprimentos de Onda dos Tipos Mais Comuns de Laser ...	17
TABELA 1.3 - Estrutura de Titanatos de Estrutura Perovsqita.....	19
TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos.....	26
TABELA 2.1 – Resultados da Aplicação do Modelo de Ajuste da Viscosidade de Resinas Pechini.....	46
TABELA 3.1 – Características da Emissão Fotoluminescente dos Diferentes Compostos Amorfo Avaliados.....	64
TABELA 3.2 – Espessuras dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre vidro, não dopados e dopados com Y, Al, Cr, Nb e V, calculadas por microscopia eletrônica de varredura.....	68
TABELA 3.3 – Valores de “gaps” óticos, E _g , de amostras em pó e em pastilhas de SrTiO ₃ , amorfo e cristalino, não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb.....	75
TABELA 3.4 – Valores de “gaps” óticos, E _g , de filmes de titanato de estrôncio não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb sobre substrato de vidro.....	76
TABELA 3.5 – Valores de “gaps” óticos, E _g , de amostras de cromato de metais divalentes.....	77
TABELA 3.6 – Reprodutibilidade da fotoluminescência de amostras de filmes finos. Substrato vidro, excitação a laser de argônio de comprimento de onda de 457,9 nm.	79
TABELA 3.7 – Comprimento de onda do pico de emissão da fotoluminescência, λ , de amostras em pó e em pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm).....	82
TABELA 3.8 – Intensidade máxima da fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb.....	83
TABELA 3.9 – Comprimento de onda do pico de menor comprimento de onda (μ_1), quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb.....	84
TABELA 3.10 – Comprimento de onda do pico de maior comprimento de onda (μ_2), quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb	85
TABELA 3.11 – Largura a meia altura da banda de menor comprimento de onda (w_1) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb....	85
TABELA 3.12 – Largura a meia altura da banda de maior comprimento de onda (w_2) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb....	86

TABELA 3.13 – Quociente (q) entre a altura da banda de maior comprimento de onda (h_2) e a altura da banda de menor comprimento de onda (h_1) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb.....	87
TABELA 3.14 – Comparação entre os espectros de duas amostras de titanato de estrôncio amorfo em pó, ambas dopadas com 2% Nb, excitação com comprimentos de onda de 457,9 nm e 488 nm.....	88
TABELA 3.15 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, Nb e V.....	90
TABELA 3.16 – Comparação entre os espectros de filmes de titanato de estrôncio amorfo excitados com comprimentos de onda de 514,5 nm e 457,9 nm.....	91
TABELA 3.17 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com diferentes concentrações de cromo.....	92
TABELA 3.18 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com diferentes concentrações de vanádio.....	93
TABELA 3.19 – Dados dos espectros de fotoluminescência de filme e de pastilha de cromato de estrôncio amorfo.....	96

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Duas lindas imagens de aurora boreal . (a) Foto de Jan Curtis, no Alasca. (b) Foto de Sigurdur H. Stefnisson na Islândia.....	6
FIGURA 1.2 – Estrutura Perovsqita do tipo ABO_3	19
FIGURA 1.3 – Esquema dos processos fotoluminescentes no $SrTiO_3$. 1 – captura do buraco; 2 – captura do elétron; 3 – formação de um pequeno "polaron"; 4 e 5 – formação retardada de um STE; 4 e 6 – formação direta de um STE.....	20
FIGURA 1.4 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários niobatos e antimoniatos ativados com Nb^{5+} versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos niobatos nesses materiais.....	21
FIGURA 1.5 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários tungstatos e teluratos ativados com W^{6+} versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos tungstatos nesses materiais.....	22
FIGURA 1.6 – Estrutura do composto Na_2TiSiO_5 , apresentando um exemplo da estruturas TiO_5 de pirâmide de base quadrada.....	24
FIGURA 1.7 - Estruturas do composto $NaLaTiO_4$ com coordenação TiO_5 , com estrutura de pirâmide de base quadrada.....	24
FIGURA 1.8 - Composto $K_2Ti_2O_5$ com coordenação TiO_5 apresentando a estrutura de bipirâmide trigonal distorcida.....	25
FIGURA 1.9 – Estrutura TiO_4 do composto Ba_2TiO_4 , apresentando os dois tipos de átomos de Ba. Os átomos de Ti não estão apresentados, mas se encontram nos centros dos tetraedros TiO_4 ilustrados.....	25
FIGURA 1.10 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários titanatos inorgânicos versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos titanatos nesses materiais.....	33
FIGURA 2.1 - Difratoograma do material calcinado obtido a partir da solução de citrato de titânio obtida, confirmando a presença de TiO_2 apenas.....	36
FIGURA 2.2 – Reograma da Resina Pechini $SrV_{0,02}Ti_{0,98}O_3$	43
FIGURA 2.3 – Difratoograma de raios-X, evidenciando o caráter amorfo do titanato de estrôncio.....	53
FIGURA 2.4 – Perfil das temperaturas ao longo do Forno F do LIEC.....	54
FIGURA 2.5 – Foto do ensaio para a obtenção de um espectro de fotoluminescência nos Laboratórios de Semicondutores do Departamento de Física da UFSCar.....	61
FIGURA 3.1 – Diagrama mostrando os formadores e os modificadores de rede de óxidos complexos e a formação do oxigênio não ligado, NBO.....	64
FIGURA 3.2 - Difratoogramas de raios X de filmes finos de $SrTiO_3$ cristalino e amorfo.....	66
FIGURA 3.3 – Difratoograma de raios-X de amostra de titanato de estrôncio amorfo dopado com 2% mol de cromo, tratado em atmosfera de oxigênio a $350^\circ C$ por 24 horas.....	67

FIGURA 3.4 – Difratoograma de raios-X de amostra de titanato de estrôncio cristalino, não dopado e dopado com 2% mol de Alumínio, Ítrio, Cromo, Nióbio e Vanádio.....	67
FIGURA 3.5 – Seção transversal apresentando filme fino amorfo de titanato de estrôncio não dopado, depositado sobre vidro.....	68
FIGURA 3.6 – Curvas de reflectância de amostras de SrTiO ₃ em pó, tratadas a 700°C, não dopada e dopadas com diversas concentrações de cromo.....	69
FIGURA 3.7 – Comparação entre os espectros de reflectância de amostras de titanato de estrôncio (STO) dopadas com 1% Cr, sob a forma de pó e de pastilha, tratados a 350°C.....	70
FIGURA 3.8 – Dependência espectral da absorbância para os pós amorfos e cristalinos de titanato de estrôncio. A inserção ilustra esquema do processo fotoluminescente no titanato amorfo.....	71
FIGURA 3.9 – Exemplo de curva de absorbância apresentando o comportamento clássico de material amorfo e cristalino. Trata-se de amostras de titanato de estrôncio não dopado, amorfo e cristalino, ambas sob a forma de pó.....	72
FIGURA 3.10 – Determinação do “gap” ótico de amostra sob a forma de pó de titanato de estrôncio não dopado amorfo.....	74
FIGURA 3.11 – Curvas de reflectância de pós de SrCrO ₄ , amorfo e cristalino.....	77
FIGURA 3.12 – Espectros de fotoluminescência de dois filmes finos de SrTiO ₃ amorfo dopado com 2% mol V sobre vidro.....	78
FIGURA 3.13 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V.....	80
FIGURA 3.14 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e com diferentes níveis de dopagem de cromo.....	81
FIGURA 3.15 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e com diferentes níveis de dopagem de vanádio.....	81
FIGURA 3.16 – Espectros de fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V sobre vidro.....	89
FIGURA 3.17 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre vidro de titanato de estrôncio amorfo dopados com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V.....	90
FIGURA 3.18 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre silício tipo p de titanato de estrôncio amorfo puro e dopados com diversos níveis de dopagem de cromo.....	92
FIGURA 3.19 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre silício-platina de titanato de estrôncio amorfo puro e dopados com diversos níveis de dopagem de vanádio.....	93
FIGURA 3.20 – Espectros da emissão da fotoluminescência, à temperatura ambiente de amostras de cromato de estrôncio amorfo, sob a forma de pastilha e de filme.....	95
FIGURA 3.21 – Representação esquemática dos “clusters” Sr ₈ Ti ₃ O ₁₂ , Ca ₈ Ti ₃ O ₁₂ e Ba ₈ Ti ₃ O ₁₂ . a) cristalina e b) deformada. (M = Ca, Sr ou Ba).....	104

FIGURA 3.22 – Densidade de estados, total e com a separação pelos átomos de Sr, Ti e O para o $\text{Sr}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, contendo as bandas de valência e de condução nas fases cristalina e amorfa.....	106
FIGURA 3.23 – Cargas dos orbitais de ligação natural, "natural bond orbital charges", calculadas para átomos selecionados do SrTiO_3 para as estruturas cristalina e amorfa.....	107

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO

A presente tese possibilitou a publicação de dois artigos sobre fotoluminescência, a seguir discriminados. Outros artigos referentes à tese também serão em breve publicados.

- L. E. B. Soledade, E. Longo, E. R. Leite, F. M. Pontes, F. Lanciotti Jr. , C. E. M. Campos, P. S. Pizani e J. A. Varela, "Room-Temperature Photoluminescence in Amorphous SrTiO₃ – the Influence of Acceptor-Type Dopants", Applied Physics A, Vol. 75, p. 629-632, 2002.

- G.F.G. Freitas, L.E.B. Soledade, E. R. Leite, E. Longo, P. S. Pizani, T.M. Boschi, C.A. Paskocimas, J.A. Varela , D.M.A. Melo, M. Cerqueira, R.S. Nasar, "Photoluminescence in Amorphous Zirconium Titanate", Aceito para publicação pelo Applied Physics A.

OUTROS TRABALHOS PUBLICADOS

- 1) H. Masuda e L. E. B. Soledade , "Ensaio de Tambor para Coque", Metalurgia ABM, Vol. 29, nº 192, pg. 713 -718, Novembro de 1973.
- 2) H. Masuda e L. E. B. Soledade, "Processos de Fabricação de Coque Moldado para a Siderurgia", Metalurgia ABM, Vol. 30, nº 196, pg. 187-192, Março 1974.
- 3) H. Masuda, R. P. Marroquim, L. E. B. Soledade e M. Franco Filho, "Emprego do Coco de Babaçu na Siderurgia como Combustível para Sinterização de Minérios", Metalurgia ABM, Vol. 31, nº 206, pg. 17 -21, Janeiro 1975.
- 4) L. E. B. Soledade e H. Masuda, "Carvão Pré-Aquecido para a Fabricação de Coque Metalúrgico", Engenharia na Indústria, Ano I, nº/4, pg. 28-36, Março 1975.
- 5) H. Masuda e L. E. B. Soledade, "Ensaio de Tambor para Coque e Suas Correlações nos Altos Fornos", Metalurgia ABM, Vol. 31, nº 214, pg. 581-586, Setembro 1975.
- 6) F. W. Lacerda, E. Franco, O. P. Vieira, T. Amorim, W. Branco e L. E. B. Soledade, "Carvão em Debate em IBS Revista", IBS Revista, nº 13, pg. 7 -16, Julho-Agosto 1976.
- 7) L. E. B. Soledade, O. P. Mahajan and P. L. Walker Jr., "On the High Reactivity of American Lignite Chars", Fuel, Vol. 57, p. 56-5, January 1978.
- 8) L. E. B. Soledade, "Gaseificação de Carvões", Siderurgia Latinoamericana, nº 198, pg.100-101, Outubro 1976.
- 9) L. E. B. Soledade e L. E. E. Monnerat, "Condições de Lavabilidade do Carvão Nacional para Consumo da CSN", Metalurgia ABM, São Paulo, Vol. 34, nº 253, pg. 839-842, Dezembro de 1978.
- 10) L. E. B. Soledade, L. E. E. Monnerat, E. M. Lopes Filho e A. C. Machado, "Modelo Matemático de Otimização de Custo de Misturas de Carvão", Metalurgia ABM, São Paulo, Vol. 35, nº 261, pg. 537-540, Agosto de 1979.
- 11) L. E. B. Soledade, H. Masuda, M. A. T. Silva, A. C. Machado, M. A. Oliveira, J. G. Caldeira Filho, Carlos A. D. Tessarollo, E. A. C. Pereira, P. P. R. Teixeira, A. C. Moutinho e L. C. Oliveira, "Fabricação de Combustível para Sinterização a Partir de Misturas a Coqueificar com Alta Percentagem de Carvão Nacional", Metalurgia ABM, São Paulo, Vol. 35, nº 265, pg. 845-851, Dezembro de 1979.

- 12) S. V. Baliza e L. E. B. Soledade, "Aplicação da Absorção Atômica em Análise Molecular (Espectrofotometria)", *Metalurgia-ABM*, Vol. 38, N° 290, pg. 9-12, Janeiro 1982.
- 13) S. V. Baliza, L. E. B. Soledade e M. A. Cavalcanti, "Determinação Rápida de Enxofre em Carvão e Coque", *Metalurgia-ABM*, Vol. 38, N° 292, pg. 133 -136, Março 1982.
- 14) T. E. Rocha, S. V. Baliza, L. E. B. Soledade e D. G. Filho, "A Cromatografia Gasosa na Área de Carboquímicos da CSN", *Metalurgia ABM*, Vol. 45, nº 379, p. 557- 560, Junho 1989.
- 15) S. M. Justus, J. B. Baldo, J. A. Varela, R. Magnani, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, O. R. Marques, S. Nascimento Silva, "Blast Furnace Taphole Refractory Selection at CSN Brazil", *Iron & Steel Magazine*, pp. 1-5, November 1999.
- 16) S. M. Justus, S. Nascimento Silva, E. Longo, J. A. Varela, E. R. Leite, R. Magnani, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, O. R. Marques, "Mecanismo de Corrosão em Fornos de Ignição da CSN", *Metalurgia e Materiais*, Vol. 56, N° 494, pg. 37-40, Janeiro 2000.
- 17) W. S. Resende, R. M. Stoll, S. M. Justus, R. M. Andrade, E. Longo, J. B. Baldo, E. R. Leite, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, J. W. Gomes e J. A. Varela, "Key Features on Alumina/Magnesia/Graphite Refractories for Steel Ladle Lining", *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 20 (2000), p. 1419-1427.
- 18) E. Longo, S. Cava, J. W. Gomes Resende, C.G. Herter, C. A. Paskocimas, L. E. B. Soledade, A. Tasca e J. A. Varela, "Method for Reducing Defects in Ceramic Tiles Production by Kiln Atmosphere Control, Part I: Theoretical and Experimental Aspects", *Tile & Brick International*, Vol. 17 , pp. 40-46, Number 1 (2001).
- 19) S. M. Justus, R. M. Andrade, S. Nascimento Silva, O. R. Marques, J. M. Rivas Mercury, S. Cava, L. E. B. Soledade, I. M. G. Santos, J. B. Baldo, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, J. A. Varela e E. Longo, "Innovaciones en la Gestión y Calidad de los Revestimientos Refractarios en la Compañía Siderúrgica Nacional (Brasil)", *Bolletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol. 41, nº 2, pg. 233-239, 2002.
- 20) Saving Money in the Iron and Steel Industry Through Better Understanding of Refractory Linings Corrosion Mechanisms, *Iron and Steel Maker*, p.1-8, june 2001.
- 21) E. R. Leite, N. L. V. Carreño, L. P. S. Santos, J. H. Rangel, L. E. B. Soledade E. Longo, C. E. M. Campos, F. Lanciotti Jr., P. S. Pizani e J. A. Varela, "Photoluminescence in Amorphous $TiO_2 - PbO$ Systems", *Applied Physics A - Materials Science & Processing*, Vol. 73, pp. 567-569, 2001.
- 22) S. M. Justus, R. M. Andrade, F. F. Cruz Jr., I. M. G. Santos, F. N. Cunha, L. E. B. Soledade, M. Guerra, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, J. B. Baldo, J. A. Varela, E. Longo, S. Nascimento Silva e O. R. Marques, "Refractory Lining of CSN's # 3 Blast Furnace – A Post-Mortem Case Study"; *Interceram*, Vol. 5, pp. 354-365, 2001.
- 23) S. Nascimento Silva, O. R. Marques, J. L. Silva, G. S. Matta, J. L. M. Vieira, R. Habesch, L. E. B. Soledade, C. A. Paskocimas, E. R. Leite, J. A. Varela, E. Longo, "Nationalization of the Carbonaceous Mortar for Injection in the CSN's Blast Furnaces Hearths", *CN Refractories Special Issues*, Volume 5, pp. 20, 2001.

- 24) M. I. B. Bernardi, L. E. B. Soledade, I. A. Santos, E. R. Leite, E. Longo e J. A. Varela, "Influence of the Concentration of Sb_2O_3 and the Viscosity of the Precursor Solution on the Electrical and Optical Properties of SnO_2 Thin Films Produced by the Pechini Method, Thin Solid Films", Vol. 405, pp. 228-233, 2002.
- 25) M. I. B. Bernardi, C. M. Barrado, L. E. B. Soledade, E. R. Leite, E. Longo e J. A. Varela, Influence of Heat Treatment on the Optical Properties of $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ Thin Films Deposited by Dip Coating Using Aqueous Solution, Journal of Materials Science: Materials in Electronics, Vol. 13, pp. 403-408, 2002.
- 26) N. S. L. S. Vasconcelos, J. S. Vasconcelos, V. Bouquet, S. M. Zanetti, E. R. Leite, E. Longo, L. E. B. Soledade, F. M. Pontes, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, M. I. Bernardi, J. A. Varela, "Epitaxial Growth of LiNbO_3 Thin Films in a Microwave Oven", Thin Solid Films, Vol. 436(2), pp. 213-219, 2003.
- 27) V. F. Monteiro, A. M. D. Natal, L. E. B. Soledade e E. Longo, "Morphological Analysis of Polymers on Hair Fibers by SEM and AFM", aceito pelo Materials Research.
- 28) F.M. Pontes, S.H. Leal, M.R.M.C. Santos, E.R. Leite, E. Longo, L.E.B. Soledade, A.J. Chiquito, M.A.C. Machado, and J.A. Varela, "Structural and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ Thin Films", aceito pelo Applied Physics A.
- 29) N. L. V. Carreño, R. C. Lima, L. E. B. Soledade, E. Longo, E. R. Leite, A. Barison, A. G. Ferreira, A. Valentini, L. F. D. Probst, "Synthesis of Metal-Oxide Matrix with Embedded Nickel Nanoparticles by a Bottom-Up Chemical Process", submetido ao Journal of Nanoscience and Nanotechnology.

SUMÁRIO

1	– Introdução	1
1.1	– Glossário	1
1.2	– A Luminescência na Natureza	3
1.3	– Histórico	7
1.4	– Aplicações Ligadas à Luminescência	9
1.5	– Influência da Estrutura Pentacoordenada na Fotoluminescência dos Titanatos.....	18
1.6	– Objetivo	33
2	– Métodos e Procedimento Experimental	34
2.1	– Preparo de Solução de Citrato de Titânio	34
2.2	– Determinação de Concentração de Titânio em Citrato de Titânio por Gravimetria.....	35
2.3	– Preparo de Solução de Citrato de Vanádio V.....	36
2.4	– Preparo de Solução de Citrato de Cromo III	37
2.5	– Preparo de Solução de Citrato de Cromo VI	38
2.6	– Preparação de Resina Pechini.....	38
2.7	– Medição da Viscosidade da Resina.....	41
2.8	– Acerto da Viscosidade de Resinas Pechini.....	43
2.9	– Preparação do Substrato.....	47
2.10	– Deposição de Resina por “Dip-Coating”.....	48
2.11	– Deposição de Resina por “Spin-Coating”	49
2.12	– Tratamento Térmico dos Filmes.....	51
2.13	– Tratamento Térmico de Resinas para a Obtenção de Pós Cerâmicos.....	52
2.14	– Determinação do “Gap” Ótico e dos Parâmetros E_1 , A_1 , E_t e A_t em Filmes Finos e em Pós Cerâmicos por UV/Visível.....	57
2.15	– Preparação de Amostras de Filmes Finos para Determinação de Espessura pelo MEV.....	59
2.16	– Preparação das Pastilhas de Pós Cerâmicos para a Determinação do Espectro de Fotoluminescência.....	60
2.17	– Determinação dos Espectros de Fotoluminescência.....	60
3	– Resultados e Discussão	62
3.1	– Considerações Gerais	62
3.2	– Estudo por Meio de DRX e MEV.....	65
3.3	– Estudo por Meio de UV/Visível.....	69
3.3.1	– Considerações Gerais	69
3.3.2	– Espectros de UV/Visível em Amostras de Titanato de Estrôncio sob a Forma de Pós e Pastilhas	74
3.3.3	– Espectros de UV/Visível em Filmes de Titanato de Estrôncio sobre Vidro	76
3.3.4	– Espectros de UV/Visível em Cromato de Estrôncio	77
3.4	– Estudo dos Espectros de Fotoluminescência.....	78
3.4.1	– Reprodutibilidade dos Resultados.....	78

3.4.2	– Espectros de Fotoluminescência em Amostras de Titanato de Estrôncio Amorfo sob a Forma de Pós e de Pastilhas.....	79
3.4.3	– Espectros de Fotoluminescência em Amostras de Titanato de Estrôncio Amorfo sob a Forma de Filmes Finos	88
3.4.4	– Outros Espectros de Fotoluminescência	94
3.5	– Discussão dos Resultados	97
4	– Conclusões	108
5	– Trabalhos Futuros	109
6	– Referências Bibliográficas.....	110

1 - INTRODUÇÃO

1.1 – Glossário

A maioria das pessoas está familiarizada com materiais luminescentes. Nós os encontramos em todos os dias, em nossos laboratórios e em nossas residências. Caso isso pareça estranho, ligue uma lâmpada fluorescente, relaxe em frente ao aparelho de TV ou manuseie o computador. Talvez seja necessário algo mais especializado, como o aparelho de raios X de um hospital ou um laser de um laboratório. Em todos esses exemplos a parte principal de todos esses equipamentos consiste em um material luminescente¹.

Talvez caiba alguns comentários ligados a termos relacionados à área de luminescência. A ela estão relacionados termos como incandescência, fosforescência, fotoluminescência, radiação ressonante, catodoluminescência, termoluminescência, candoluminescência, eletroluminescência, triboluminescência, sonoluminescência, cristaloluminescência, lioluminescência, quimiluminescência, bioluminescência, laser²...

Luminescência é definida como toda produção não térmica de luz, em oposição à incandescência³ ou como a absorção de energia com uma subsequente emissão de luz⁴. A maioria dos termos terminados em luminescência, veja a Tabela 1.1, são facilmente compreendidos pela sua etimologia. Fotoluminescência, por exemplo é considerada a luminescência induzida pela luz visível ou ultravioleta³.

A fotoluminescência é o caso geral no qual um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido. Uma vez que a energia é conservada, o quantum de luz produzido devido à fluorescência ou fosforescência precisa ter uma energia menor (maior comprimento de onda) do que o quantum da luz excitante – Lei de Stokes. Dessa forma, tal tipo de processo é chamado de processo Stokes. Nesse caso, o excesso de energia é absorvido pelo sólido e aparece como energia vibracional da rede, calor. Uma exceção aparente é observada em telas sensoras de infravermelho, onde a energia aprisionada nas armadilhas em um fósforo é liberada. Outras exceções aparentes incluem o espalhamento do tipo anti-Stokes e a excitação múltipla de fótons produzida por um feixe intenso de luz laser quando dois ou mais quanta são absorvidos simultaneamente, de modo tal que um quantum da resposta fluorescente subsequente possa ter uma energia maior que a dos quanta individuais de excitação³.

A diferença entre fluorescência e fosforescência fica ligada à rapidez da resposta à excitação e ao tempo de permanência da emissão, uma vez cessada a excitação. O tempo de decaimento da fotoluminescência diferencia, portanto, a luminescência da fluorescência. A constante de taxa de decaimento, τ , é definida como o tempo para que a intensidade da emissão fotoluminescente em regime estacionário decaia para $1/e$ (36,79%) do seu valor inicial. Para fenômenos fluorescentes o valor de τ se situa entre 10^{-9} e 10^{-3} s, enquanto que os fenômenos fosforescentes apresentam valores de τ entre 10^{-3} e 10 segundos⁴. Nassau, no entanto, comenta que o termo fosforescência é freqüentemente utilizado para fluorescência com longo tempo de resposta (retardada), apesar de que tecnicamente ela deveria ser apenas usada para uma emissão retardada de um estado triplete³.

A radiação ressonante é a reemissão imediata da luz estimulante, quando a sua energia corresponde exatamente à energia luminescente do fóton excitante. Esse fenômeno pode ocorrer em líquidos, sólidos e gases³.

TABELA 1.1 – Terminologia utilizada para as diversas formas de produção de luz

Item	Forma	Conceito
1	Incandescência	Radiação produzida por um corpo negro ideal ou por um corpo de comportamento próximo ao de um corpo negro.
2	Luminescência	Toda produção não térmica de luz.
2.1	Fluorescência	Luminescência de rápida resposta.
2.2	Fosforescência	Luminescência de resposta lenta, especificamente produzida a partir de um estado triplete.
2.3	Fotoluminescência	Luminescência induzida por luz visível ou ultravioleta.
2.4	Radiação Ressonante	Rerradiação imediata do mesmo comprimento de onda.
2.5	Catodoluminescência	Luminescência induzida por raios catódicos.
2.6	Cintilação (também denominada de Radiografia, Radioluminescência, Ionoluminescência ou Roentgenluminescência)	Luminescência produzida por radiação energética.
2.7	Termoluminescência	Luminescência produzida pelo aumento da temperatura.
2.7.1	Candoluminescência	Radiação não térmica produzida por uma chama.
2.8	Eletroluminescência ou Galvanoluminescência	Luminescência induzida por um campo elétrico ou por uma corrente elétrica.
2.9	Triboluminescência	Luminescência produzida por perturbação mecânica.
2.9.1	Sonoluminescência	Luminescência produzida a partir de ondas passando através de um líquido.
2.9.2	Cristaloluminescência	Luminescência produzida durante a cristalização.
2.9.3	Lioluminescência	Luminescência produzida pela dissolução de uma substância.
2.10	Quimiluminescência	Luminescência derivada de energia química.
2.10.1	Bioluminescência	Quimiluminescência produzida por um mecanismo biológico.
3	Iluminação a laser	Qualquer forma de luminescência coerente.

A cintilação ocorre quando a excitação se dá por meio de radiações de alta energia, tais como raios X, raios gama, ... A termoluminescência é produzida pelo aquecimento de certos minerais ou fósforos liberando energia armazenada em armadilhas (“traps”)³.

A catodoluminescência tem sido freqüentemente utilizada, como será visto posteriormente, através do uso bastante difundido dos tubos de raios catódicos, CRT. Ela está bastante relacionada à eletroluminescência, da qual existem diversas formas. A passagem de uma corrente elétrica através de um gás

pode produzir luz, como em descargas de gás, centelhas, arcos elétricos, raios (relacionados a trovões), coronas e lasers a gás. A produção de luz por eletroluminescência direta (efeito Destriau) em fósforos é usada em painéis luminosos para luzes noturnas e pode ser algum dia utilizada para iluminação ambiente se a eficiência da conversão de eletricidade para luz puder ser melhorada. A eletroluminescência também pode ocorrer através da injeção de carga em semicondutores emissores de luz ou de diodos a laser. A luz produzida em eletrodos durante a eletrólise é algumas vezes chamada de galvanoluminescência³.

Triboluminescência é a produção de luz por meio de perturbação mecânica. A cominuição de cristais de uma série de substâncias, incluindo açúcar e alguns fósforos à base de sulfeto de zinco produz luz, assim como o corte de um cristal de safira ou de rubi com uma serra de diamante³. Acredita-se que o mecanismo envolva a produção de grandes campos elétricos durante a formação de uma nova superfície do cristal carregada, a aceleração de elétrons nesse campo e a subsequente produção de catodoluminescência a partir dos átomos de nitrogênio adsorvidos na superfície³.

Se alguém esperar em um ambiente escuro até que os seus olhos se acostumem à escuridão e então morder uma bala dura em frente ao espelho, ele poderá constatar que a sua boca se tornará iluminada com a mesma luminescência azul do N_2^+ que é vista nas auroras. Relacionada à triboluminescência se encontra a luz produzida pelo desenrolar de alguns tipos de fita adesiva, produzida por mecanismo similar ao que foi recém-apresentado³.

Ondas acústicas, som, passando através de um líquido podem produzir sonoluminescência. A cristalização de algumas substâncias, como por exemplo bromato de estrôncio a partir de solução aquosa, produz luz por cristaloluminescência. Quando um cristal, como o sal NaCl contendo excesso de energia sob a forma de centros de cores, é dissolvido em água pode ocorrer lioluminescência³.

Bioluminescência ocorre, por exemplo, em animais marinhos e em vaga-lumes. Na bioluminescência a luz é produzida a partir de uma reação envolvendo uma substância química chamada de luciferina, uma enzima (luciferase), oxigênio e a substância química ATP funcionando como transportadora de energia. A bioluminescência é uma forma da mais abrangente quimiluminescência, usada por exemplo em lanternas químicas ("lightsticks"), podendo ser citada a Cyalume da Cyanamid, utilizada para fornecer luz em ambientes perigosos e em emergências. O processo de quimiluminescência mais eficiente normalmente envolve reações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, conduzindo a fluorescência devida a estados singlete, apesar de que também possa ocorrer fosforescência devida a estados triplete³.

1.2 - A Luminescência na Natureza

A luminescência se apresenta em diversos fenômenos naturais. Alguns desses fenômenos são a seguir examinados mais detidamente.

Quando um alto campo elétrico estiver presente à pressão atmosférica normal, pode produzir como resultado uma descarga gasosa sob diversas formas. Quando os contactos metálicos que conduzem uma corrente elétrica forem abertos, mesmo se a voltagem global não for elevada, ocorrerá um grande campo elétrico devido ao pequeno espaçamento que se forma à medida que os contactos começarem a se separar. Como resultado será produzida uma centelha, como resultado da ionização do ar, com a emissão de luz a partir dos átomos excitados,

derivados quer da atmosfera gasosa envolvente, quer do próprio metal dos contactos, como por exemplo, observado na centelha azulada do cobre³.

Na natureza ocorre um equivalente a esse fenômeno, o raio. Ele pode ocorrer dentro de uma nuvem, entre nuvens ou entre o solo e uma nuvem. Uma nuvem de tempestade apresenta tipicamente uma carga negativa de 100.000 volts, com relação ao solo. A descarga elétrica subsequente aquece o canal de ar em torno a uma temperatura da ordem de 30.000°C, produzindo ao mesmo tempo luz (o raio) e o trovão. Todo o mecanismo de produção de um raio raramente ultrapassa a duração global de 1 segundo³.

A maioria da luz emitida é derivada dos átomos de nitrogênio excitados e ionizados pelo campo elétrico, assim como por incandescência derivada da alta temperatura³.

Mais intrigante e bem mais raramente observado é o raio sob a forma de bola. Ele é normalmente visto como uma esfera do tamanho de uma laranja ou de uma bola de soprar, luminosa mas não muito brilhante. Ele apresenta várias cores, dura uns poucos segundos, movendo-se lentamente ou mesmo se mantendo estático e ocorre fora ou dentro de residências durante um raio em uma tempestade. Esse tipo raro de raio tem sido reproduzido em laboratórios. Pode não ser um fenômeno de um gás ionizado, como é frequentemente citado, mas pode ser um tipo de luminescência lenta produzida por uma excitação de natureza ainda indeterminada³.

Se um campo elétrico não for suficientemente intenso para produzir uma centelha ou um raio em um gás, é ainda possível apresentar uma descarga menos intensa, a corona. Isso ocorre se um condutor elétrico tiver uma ponta aguda que concentre o gradiente do campo elétrico e produzir excitação localizada e ionização. O resultado pode ser uma coroa ou um halo de um gás brilhante, em uma série de estrias luminosas que se estendem a partir dessa fonte. As descargas tipo corona podem ser vistas durante tempestades no cimo pontiagudo de igrejas e em pára-raios, assim como em equipamentos elétricos de alta voltagem e em linhas de transmissão elétrica. Ele é acompanhado por um som semelhante a um assvio ou estalido³.

Sob a forma de fogo de Santelmo ele às vezes ocorre nos mastros de navio em meio a tempestades e recebeu esse nome a partir do santo padroeiro dos marinheiros, invocado para proteção. A esse respeito, mantendo a linha de diversos autores, como por exemplo Kurt Nassau³ de citar trechos da literatura relacionados ao assunto científico analisado, cabe transcrever os versos de Camões dos Lusíadas, canto quinto, estrofe 18, descrevendo o fogo de Santelmo, também frequentemente citados em livros de gramática como exemplo de pleonasma.

“Vi claramente visto o lume vivo
Que a marítima gente tem por santo
Em tempo de tormenta e vento esquivo,
De tempestade escura e triste pranto.”

Esse fenômeno também ocorre em pontas de asas e em outras extremidades de aviões, tendo o projeto das aeronaves o cuidado de permitir a dissipação dessas descargas sem perigo³.

Finalmente cabe citar a emissão de luz que ocorre a partir de átomos excitados na atmosfera, a aurora boreal e a aurora austral que têm sido denominadas apropriadamente de sinais de néon da natureza. Essas auroras são espetaculares arcos, bandas e cortinas brilhantes observadas nas latitudes mais

altas. Frequentemente eles apresentam milhares de quilômetros de extensão, a altura varia de alguns poucos quilômetros até um máximo de centenas de quilômetros. No entanto, a espessura é de apenas algumas centenas de metros. A altura da atmosfera onde esses fenômenos ocorrem varia de 100 a 1000 km. As cores mais comumente observadas são diversas tonalidades de vermelho, amarelo esverdeado e branco esverdeado³.

Sempre existe algum tipo de atividade de aurora na forma de bandas de luz em torno das regiões dos pólos norte e sul. Esses fenômenos são derivados do vento solar, uma fina camada de gás ionizado proveniente do sol. Auroras podem cobrir todo o céu por um período de poucos minutos, com rodas e ondas de luzes multicoloridas, às vezes com um brilho de lua cheia³.

Diferentemente das coronas ocorre uma completa ausência de som. Auroras proeminentes são o resultado de tempestades magnéticas na atmosfera terrestre, produzidas por tempestades de ventos solares. Partículas energéticas, principalmente elétrons com energia entre 1000 e 10.000 V e prótons com energia de até 100.000 V se movimentam em trajetória espiralada nas direções das áreas próximas aos pólos norte e sul, onde eles interagem com átomos e moléculas de gás das camadas mais externas da atmosfera terrestre³.

Moléculas de nitrogênio e oxigênio, assim como átomos de oxigênio são excitados e ionizados pelas colisões. Os íons recombinaem com os elétrons, dando origem a átomos e moléculas em estados excitados que podem emitir radiação de forma análogo às lâmpadas de descarga elétrica usadas em neons. Por exemplo, a espécie N_2^+ formada pode emitir no ultravioleta, violeta e no azul durante a sua recombinação com um elétron, formando a espécie N_2^* . Essa última espécie pode emitir luz rosa, que pode ser observada na borda inferior das auroras³.

Auroras podem também ocorrer em outros planetas, conforme as fotografias da sonda Voyager I em Júpiter³.

A Figura 1.1 apresentam duas lindas imagens de aurora boreal^{5,6}. Ambas as fotos são de auroras boreais, a primeira no Alasca fotografada por Jan Curtis e a segunda na Islândia, fotografada por Sigurdur H. Stefnisson.



(a)



(b)

FIGURA 1.1 – Duas lindas imagens de aurora boreal . (a) Foto de Jan Curtis, no Alasca⁵. (b) Foto de Sigurdur H. Stefni na Islândia⁶ .

A cauda de cometas consiste em gases emitidos pelos cometas. Essas caudas apontam na direção oposta ao Sol, empurradas nessa direção pelo vento solar e sob a ação da luz do sol. De maneira análoga às auroras, o vento solar produz excitações nesses gases e nós podemos ver as caudas pela luz emitida a partir dessas excitações. Dessa forma se torna possível identificar os gases presentes nas caudas dos cometas a partir da análise dos espectros de luz obtidos³.

O rubi, pedra preciosa de há muito conhecida, e que é uma safira dopada com cromo, apresenta fotoluminescência, relativa às transições eletrônicas ${}^4T_1 \rightarrow {}^2E$ e ${}^4T_2 \rightarrow {}^2E$. No caso do rubi ocorre uma coincidência entre a cor vermelha derivada do espectro de absorção e a contribuição para esse vermelho, do vermelho devido à resposta fotoluminescente acima descrita. A fotoluminescência vermelha do rubi pode ser melhor observada se ele for irradiado, no escuro, por luz

ultravioleta. A brilhante luz fotoluminescente vermelha se torna ainda mais espetacular na ausência de qualquer outra luz visível^{3,7}.

1. 3 - Histórico

O fenômeno de luminescência vem sendo notado desde a antigüidade, com histórias de pedras preciosas que brilhavam no escuro e com a observação de luminescência no mar e em insetos. Obviamente a curiosidade humana foi despertada para esses fenômenos e o homem buscou compreendê-los e explicá-los e essa curiosidade não deixa de ser um componente para o desenvolvimento científico.

A explicação religiosa é sempre utilizada no decorrer desse processo. Por exemplo o raio foi considerado como uma arma e uma característica de Zeus (Júpiter), o mais potente deus do Olimpo.

Por volta do ano 1000 os chineses inventaram a pólvora, a célebre mistura de KNO_3 , salitre, carvão vegetal e enxofre, usada tanto para fogos de artifício quanto para aplicações militares.

A termoluminescência, produzida pelo aquecimento de certos minerais ou fósforos liberando energia armazenada em armadilhas (“traps”) foi descrita pela primeira vez por Alberto Magno em 1280³.

A receita chinesa da pólvora chegou ao ocidente. No século XIV, durante a Guerra dos Cem Anos ocorreu a sua primeira aplicação militar. No século XV, fogos de artifício de cor laranja já foram utilizados em Florença⁸.

A quimiluminescência do fósforo, que ocorre por ocasião de sua oxidação deu origem ao nome dado no século XVI a esse material, a partir da palavra grega que significa “portador de luz”³. Data também do século XVI o primeiro relato sobre vaga-lumes brasileiros, chamados então de caga-lumes, e sobre a sua bioluminescência

A luminescência de um fósforo foi primeiramente descoberta no século XVII em Bolonha, na Itália, durante operações alquímicas. Nassau credits essa descoberta a V. Cashparolo, apesar da grafia do nome ter muito pouco a ver com a língua italiana³.

Ocorreu durante o ano de 1666 a célebre experiência de Newton da obtenção do espectro da luz solar, de enorme importância para o futuro desenvolvimento da ótica^{7,9}. Em 1675, Jean Picard observou uma luz esverdeada esmaecida em seu barômetro no espaço com vácuo, acima da coluna de mercúrio, quando o mercúrio era agitado. A luz era o resultado da excitação dos átomos no vapor de mercúrio devido à eletricidade estática produzida pela agitação¹⁰.

A natureza elétrica dos raios foi primeiro observada por Benjamin Franklin em 1752 em sua célebre experiência com pipas³.

Apenas nos meados do século XIX é que foram iniciados os primeiros esforços para um tratamento científico dos fenômenos fotoluminescentes.

Michael Faraday iniciou por volta de 1835 os estudos que levaram às lâmpadas de descarga de gás³ e em 1845 estudou o efeito do campo magnético sobre a luz plano polarizada⁹.

Em 1852, George Gabriel Stokes introduziu a sua famosa lei afirmando que a emissão fotoluminescente sempre ocorre em um comprimento de onda maior que o comprimento de onda absorvido¹¹.

Por volta de 1855 Heinrich Geissler descobriu que um tubo sob vácuo pode apresentar condutividade elétrica e emitir luz, cuja cor depende da natureza do gás residual no tubo^{3,10}.

Em 1862 James Clerk Maxwell percebeu que os fenômenos eletromagnéticos eram relacionados com a luz, quando ele descobriu que ambos tinham a mesma velocidade. Os avanços devidos a Faraday e Maxwell podem ser considerados como tendo completado o entendimento “clássico” da luz, entendendo-se como “clássica” a teoria anterior à relatividade e à teoria quântica^{9,12}.

Em 1888 Antoine Henri Becquerel apresenta sua tese de doutorado sobre a absorção de luz em cristais¹³ e em 1891 estudou a fosforescência de minerais de urânio¹⁴.

Na década de 1890 duas descobertas importantes irão contribuir para o conhecimento dos fenômenos de excitação relacionados à luminescência. Em 1895 Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os raios X¹⁵ e em 1897 Joseph John Thomson descobriu o elétron^{16,17}.

O aparecimento da mecânica quântica foi fundamental para permitir novos desenvolvimentos relacionados com a luminescência. Podemos considerar o estabelecimento da mecânica quântica como tendo ocorrido no período compreendido entre 1897, época da descoberta do elétron por J. J. Thomson e 1932, quando von Neumann colocou a teoria quântica sobre uma firma base teórica¹⁶. A ser escolhida uma data se dará preferência a 1900, em função da proposição do quanta de energia por Planck¹⁸.

Até 1930 o estudo da luminescência foi desenvolvido com lentidão, quando então Jeblowski contribuiu com suas idéias sobre diagramas de níveis energéticos e estados meta-estáveis para explicar as diferenças entre os processos de fluorescência e fosforescência. Nesse período Vavilov e Pringsheim também contribuíram para aprofundar as pesquisas sobre esse assunto. O livro de Pringsheim publicado em 1948 mostrou o aumento das atividades e do interesse relacionados à fotoluminescência⁷. Também de 1948 data o célebre livro de F. A. Kröger, “Some Aspects of the Luminescence of Solids”¹⁹.

Tais atividades e interesse, junto com os avanços nas técnicas de instrumentação e purificação produziram o surto na direção da compreensão desse assunto durante os anos 1950. Nesse período, não somente cientistas acadêmicos, mas também organizações industriais se interessavam nas aplicações da fotoluminescência. Por exemplo, Kröger e Blasse estiveram ligados à Phillips.

Antes dessa época telas luminescentes já tinham sido usadas para a detecção de raios catódicos, raios X e outras radiações ionizantes para a pesquisa acadêmica, enquanto que o uso comercial de fósforos em tubos fluorescentes, tubos de televisores e de cintiladores em física nuclear continuava aumentando.

As aplicações em análises químicas de alta sensibilidade e o entendimento dos processos fotoquímicos têm envolvido aplicações de luminescência. O desenvolvimento mais recente da tecnologia a laser e de diodos emissores de luz requer um conhecimento mais aprofundado dos estados excitados de sistemas atômicos e moleculares e produziu um aumento adicional do interesse nos fenômenos relacionados à luminescência.

Por outro lado, nos últimos anos a pesquisa de luminescência muito se tem beneficiado dessa retroalimentação do avanço científico e tecnológico. Nesse contexto se destacam três principais contribuições:

- o uso do laser, permitindo a obtenção de espectros resolvidos no tempo.
- melhor utilização dos espectros obtidos a temperaturas crioscópicas

- crescente capacidade de realizar cálculos químicos teóricos, por exemplo, o cálculo das separações ("splittings") de níveis energéticos.

Essa interação ciência – tecnologia obviamente tem levado no decorrer do século XX a uma série de desenvolvimentos tecnológicos relacionados à área global de luminescência.

Com relação à iluminação, o primeiro desenvolvimento foi ainda no século XIX, com a invenção em 1879 da lâmpada incandescente por Thomas Alva Edison²⁰. George Claudé criou a primeira lâmpada de tubo neon em 1902 e já em 1910 fez a primeira demonstração pública do produto em Paris^{3,10}. As lâmpadas fluorescentes em forma de tubo foram desenvolvidas por volta de 1930 e foram usadas, pela primeira vez, na Feira Mundial de Nova Iorque em 1939¹. Arthur Holly Compton, então trabalhando na Westinghouse foi o inventor das lâmpadas de vapor de mercúrio, na década de 1920^{21,22}. Um projeto cooperativo entre a GEC na Inglaterra, Phillips na Holanda e Osram na Alemanha levou à produção das primeiras lâmpadas de vapor de mercúrio em 1932^{23,24}.

Na área de aplicações na área médica, datam da virada do século os primeiros equipamentos convencionais de raios X. A tomografia computadorizada, como um avanço nessa técnica foi iniciada em 1963, quando Allan MacLeod Cormack formulou a base teórica que permitiu a construção desse equipamento²⁵. Em 1974 foram instalados os primeiros aparelhos, como resultados dos protótipos desenvolvidos em 1972, independentemente pelo próprio Cormack e Godfrey Hounsfield²⁶.

Com relação à área de televisão e monitores de computador, em 1926 John Logie Baird apresentou a primeira demonstração pública da televisão. Tratava-se então de uma televisão mecânica²⁷. Data de 1935 a primeira TV totalmente eletrônica. Também em 1935, na Alemanha, ocorreu o primeiro serviço de transmissão pública de uma estação de televisão²⁷. Em 1950 surgiu a TV a cores²⁷. Na década de 1990 começou a ser comercializada a TV a laser.

Em referência ao laser, data de 1917 o ano em que Einstein postulou a emissão estimulada de fótons, o conceito básico do laser. Em 1960 foi construído por Maiman o primeiro laser ótico, de rubi.

1.4 – Aplicações Ligadas à Luminescência

A luminescência tem recebido diversas aplicações, desde o surgimento dos fogos de artifício. Um dos exemplos é o da utilização em lâmpadas fluorescentes, onde parte da luz azul e violeta, assim como a maioria da luz ultravioleta de um tubo de descarga de gás é convertida em luz visível de comprimento de onda menor³.

Também ocorrem minerais, tintas e pigmentos fluorescentes, que brilham sob a ação de luz ultravioleta de uma lâmpada de "luz negra" e que são utilizados como marcadores invisíveis em, por exemplo, cédulas monetárias. Outra aplicação seria a de alvejante fluorescente, em por exemplo, detergentes de roupas³.

Em relação à prospecção de minérios a luminescência tem também a sua importância, uma vez que minérios de urânio podem ser detectados a partir de sua fluorescência verde brilhante, quando iluminados com luz ultravioleta. O mineral scheelita, CaWO_4 , pode ser localizado pela sua fluorescência azul/amarela³.

A luminescência, sob a forma de catodoluminescência, tem um amplo campo de aplicação em televisão e em monitores de computadores³.

A luminescência encontra também aplicações na área médica, por exemplo em raios X e em tomografia computadorizada. Os diversos tipos de laser, aplicados em diversas áreas, estão ligados à luminescência. Entre esses tipos podem ser citados os lasers a neônio, a criptônio, a CO₂, etc³...

A luminescência tem recebido diversas aplicações em diversos novos dispositivos. Como um exemplo se pode citar os dispositivos TFEL, de "Thin Film Electroluminescent Displays", onde são utilizados diversos "phosphors", de diversas cores, como por exemplo o ZnS:Mn (amarelo), o ZnS:Sm, Cl (vermelho), o ZnS:TbOF (verde), o CaGa₂S₄:Ce (azul) e ZnS:Mn/SrS:Ce (branco)²⁸.

Algumas dessas mais importantes aplicações serão a seguir comentadas em maior profundidade.

– Fogos de Artifício

A luz dos fogos de artifício tem a incandescência como o seu principal ingrediente. A maior parte dessa brilhante iluminação se origina da combustão do magnésio metálico em pó. Grânulos de Al e Fe são também usados para as estrelinhas de festas juninas, onde se deseja uma combustão mais lenta. Além do metal usado como comburente, os principais ingredientes são nitratos e cloratos usados para suprir oxigênio adicional e aumentar a temperatura e conseqüentemente a temperatura de cor do sistema, obtendo-se uma brilhante cor branca^{3,8}.

Essa cor pode ser modificada pelo uso de diversos compostos para a produção de cores diversas. O mecanismo é o mesmo que ocorre quando uma alça de platina molhada em solução de sódio é aquecida em um bico de Bunsen. A energia cedida pelo calor ao sistema excita elétrons, no caso do sódio, para um nível de energia mais alto que o ocupado à temperatura ambiente. Pouco tempo após o elétron ter alcançado esse nível excitado, ele volta novamente ao nível fundamental, sendo a diferença de energia entre os dois estados emitida sob a forma de luz, cujo comprimento de onda está relacionado a essa diferença³.

Para a cor laranja é usado o NaNO₃, para o vermelho Sr(NO₃)₂ possivelmente combinado com KNO₃. Nitrato de sódio para a de nitrato ou carbonato de estrôncio, nitrato de potássio para o vermelho. Para a cor verde o Ba(NO₃)₂ é o principal ingrediente. Ba(NO₃)₂ e outros compostos de Cu como o CuCl₂ são utilizados para as cores verde e azul. CuCl₂ é também utilizado para a cor púrpura^{3,8}.

- Lâmpadas

As primeiras lâmpadas elétricas foram as lâmpadas incandescentes, onde a grande maioria da luz, como o próprio nome indica, provém da incandescência de um filamento de tungstênio.

De maior eficiência são as lâmpadas fluorescentes de mercúrio, onde a radiação ultravioleta a partir de uma descarga elétrica sobre mercúrio gasoso a baixa temperatura é convertida em luz branca por uma camada de um fósforo aplicado sobre a superfície interna do tubo da lâmpada¹.

Uma lâmpada luminescente tem o seu interior ocupado por um gás nobre a uma pressão de 400 Pa, contendo 0,8 Pa de pressão parcial de mercúrio. Na descarga os átomos de mercúrio são excitados. Quando eles retornam ao estado fundamental a emissão consiste principalmente de radiação ultravioleta. Cerca de

85% da radiação ocorre a 254nm e 12% a 185 nm. Apenas 3% se encontra em comprimentos de onda maiores – 365 nm, 405 nm, 436 nm e 546 nm.

O fósforo presente na lâmpada converte a radiação de 254 nm e de 185 nm em luz visível. O contacto direto com o mercúrio elimina muitos possíveis materiais candidatos, como por exemplo sulfetos. O fósforo deve absorver fortemente as radiações de 254 nm e de 185 nm e deve converter eficientemente a radiação absorvida, isto é, deve apresentar alta eficiência quântica. Além disso, a lâmpada deve emitir luz branca.

No período inicial da iluminação por luminescência, até 1948, foi utilizada uma mistura de dois fósforos: $MgWO_4$ e $(Zn,Be)_2SiO_4:Mn^{2+}$. Modernamente diferentes fósforos têm sido usados para os diversos tipos de lâmpadas¹.

Para lâmpadas de halofosfatos é utilizado o $Ca_5(PO_4)_3X:Sb^{3+}, Mn^{2+}$ (X= F, Cl). Para lâmpadas tricolores são usados o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ para o fósforo vermelho, $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$, $Sr_3(PO_4)_5Cl:Eu^{2+}$ e $Sr_2Al_6O_{11}:Eu^{2+}$ como o fósforo azul e $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$, $Ce_{0,45}La_{0,40}Tb_{0,15}PO_4$ e $Ce_{0,3}Gd_{0,5}Tb_{0,2}MgB_5O_{10}$ como o fósforo verde¹.

Os fósforos $Mg_{28}Ge_{7,5}O_{38}F_{10}:Mn^{4+}$, $(Sr,Mg)_3(PO_4)_2:Sn^{2+}$ e $YVO_4:Eu^{3+}$ são utilizados para lâmpadas de vapor de mercúrio sob alta pressão¹.

Nas lâmpadas de vapor de sódio, a alta voltagem e as colisões produzem átomos e íons de sódio em estado excitado. A trajetória de retorno ao estado fundamental produz uma série de emissões coloridas com uma cor global amarela, uma vez que cerca de metade da luz emitida é derivada do dublete amarelo de sódio, de comprimentos de onda de 589,6 nm e 589,0 nm³.

Uma vez que o sódio é um material sólido a temperatura ambiente, um pouco de gás neônio é adicionado. O neônio é responsável pela descarga inicial do gás, que aquece a lâmpada e vaporiza o sódio. Tanto é assim que a cor de uma lâmpada de sódio é inicialmente rosa, devido à descarga do neônio. Apenas dentro de uns poucos minutos é que a luz se torna amarela devido ao sódio³.

Em algumas lâmpadas, uma luz mais próxima da luz branca pode ser obtida se aumentando a pressão e a temperatura do sódio em seu interior. Para tanto são usados tubos de alumina transparente, uma vez que o sódio nessas condições iria reagir com todos os tipos comuns de vidro³.

A cor amarelada das lâmpadas de vapor de sódio impede o seu uso em residências, sendo restrito à iluminação pública. No entanto, elas apresentam, entre os três tipos a maior eficiência de conversão de eletricidade em luz, na faixa de 80 a 140 lm/W. As lâmpadas incandescentes têm um rendimento de 10 a 20 lm/W, enquanto que uma lâmpada fluorescente apresenta valores de 60 a 100 lm/W³.

-Tubos de Neon

Os processos que ocorrem são complexos, envolvendo tanto os elétrons emitidos pelo catodo quanto à ionização elétrica dos átomos de gás para produzir mais elétrons e cátions. Esses portadores de carga são acelerados pelo campo elétrico e produzem mais portadores de carga através de colisão com outros átomos³.

Os tubos de néon são operados normalmente até 10.000 V por meio de um pequeno transformador, com uma pequena corrente de 10 a 100 mA de corrente alternada, a uma pressão de 10^{-3} tori^{3,10}.

As cores pela ordem de seu descobrimento são azul (Hg), branco (CO₂), dourado (He), vermelho (Ne), e mais tarde outras cores, utilizando-se fósforos como revestimento interno dos tubos. O espectro de luminescência do mercúrio apresenta boa parte da radiação no ultravioleta, permitindo que com o uso de um

fósforo adequado luzes de cores diferentes sejam produzidas. Dessa forma, existem mais de 150 cores disponíveis¹⁰.

Tubos de neônio podem também ser usados para indicadores digitais como será visto posteriormente³.

- Raios X e Tomografia Computadorizada

O próprio Röntgen percebeu que os raios X não eram eficientemente detectados pelos filmes fotográficos. Logo a seguir foi proposto o esquema que recebeu o nome de telas intensificadoras, onde um fósforo absorve a irradiação de raios X e a transforma em luz. Esse é o esquema clássico de equipamentos convencionais de raios X, usados não apenas na área médica, mas também em ensaios não destrutivos de materiais. O CaWO_4 foi o primeiro material a ser usado com esse objetivo e durante 75 anos desempenhou a sua função¹.

Outros materiais se mostraram melhores fósforos que o CaWO_4 para esse uso particular. Com o tempo, diversos fósforos mais eficientes, tais como o BaFCl:Eu^{2+} , LaOBr:Tm^{3+} , $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tbu}^{3+}$ e M-YTaO_4 o substituíram¹.

A tomografia computadorizada é um exame de raio x por computador, bem mais completo que a radiografia tradicional. Produz diversas imagens seqüenciais da região do corpo a ser examinada, permitindo que se descubram problemas em diversos órgãos. Há aparelhos modernos que fornecem imagens tridimensionais com cores diferentes para cada estrutura do corpo²⁹.

Essa técnica é baseada no fato de que à medida que os raios X passam através do corpo eles são absorvidos ou atenuados de maneira diferente em função dos tecidos, criando uma matriz de raios X de diferentes intensidades. Em um aparelho convencional de tela intensificadora, esse perfil de radiações é registrado em um filme. Na tomografia computadorizada o filme é substituído por um detector em forma de banana que mede o perfil dos raios X³⁰.

Os primeiros equipamentos de tomografia computadorizada foram instalados entre 1974 e 1976. Esses equipamentos se tornaram bastante populares por volta de 1980. Atualmente existem por volta de 30.000 deles instalados no mundo²⁶.

A determinação quantitativa das intensidades dos raios X em um desses equipamentos pode ser feita por uma das três técnicas a seguir: detectores baseados em semicondutores, câmaras de ionização e detectores baseados em materiais luminescentes (fósforos)¹.

Os fósforos CsI:Tl ; CdWO_4 ; $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu,Pr}$; $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Pr,Ce}$; $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr,Ce}$ são normalmente citados como atendendo aos diversos requisitos para uso em tomografia computadorizada¹.

- Televisão e Monitores de Computador

Em um aparelho televisor, um feixe de elétrons é acelerado em um tubo de raios catódicos e impinge de encontro a uma tela de um fósforo. Em uma TV em preto e branco, a cor preferida é a de um branco azulado. Isso pode ser obtido por muitas combinações de dois fósforos, cujas cores se posicionem adequadamente no diagrama de cromaticidade. A melhor combinação encontrada é a do fósforo azul ZnS:Ag^+ e um fósforo tais como o $\text{Zn}_{0,5}\text{Cd}_{0,5}\text{S:Ag}^+$ ou o $\text{Zn}_{0,9}\text{Cd}_{0,1}\text{S:Cu,Al}$ emitindo no amarelo¹. Foram tentados, sem êxito, diversos fósforos para serem utilizados como único componente.

Em um aparelho de TV a cores, uma rede de fósforos de três diferentes cores pode dar origem a uma gama completa de cores³. Uma tela típica de TV a

cores pode utilizar sulfeto de zinco ativado por prata, ZnS:Ag^+ , é o fósforo azul padrão^{1,3}. Para o fósforo verde o silicato de zinco ativado por manganês [3] e o ZnS:Cu,Cl (ou Al) são citados^{1,3}. Como o fósforo vermelho foram inicialmente usados o $(\text{Zn,Cd})\text{S:Ag}$ e o $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Mn}^{2+}$, substituídos pelo $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ mais tarde^{1,3}. Alguns anos mais tarde se preferiu substituir novamente, dessa vez pelo $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}^{3+}$, mantendo-se a ativação com európio^{1,3}.

Em um aparelho de TV por projeção, as imagens de três tubos de raios catódicos, azul, vermelho e verde são projetadas sobre uma tela larga. Como a temperatura da tela pode subir a cerca de 100°C , as exigências para um fósforo diferem daquelas de um TV a cores. Os principais fósforos verdes são o $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}^{3+}$; $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$; $\text{Y}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Tb}^{3+}$ e $\text{InBO}_3:\text{Tb}^{3+}$. Para o fósforo vermelho o indicado é o $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Para o fósforo azul o fósforo ZnS:Ag^+ continua sendo usado, apesar de sua saturação a altas excitações. Foram testados sem muito sucesso os fósforos $(\text{La,Ga})\text{OBr}$ e $(\text{La,Y})\text{OBr}$. Dessa forma o brilho da tela está sendo limitado pelo fósforo azul¹.

Um novo desenvolvimento na área de televisão é o da televisão com tela a plasma ("plasma display"). A idéia básica do "plasma display" é a de iluminar pequeninas luzes fluorescentes para formar uma imagem. Cada pixel é formado por três luzes fluorescentes, uma vermelha, uma verde e uma azul³¹.

Um plasma é formado no "plasma display" a partir da diferença de potencial nele aplicada. De maneira semelhante a uma lâmpada fluorescente os átomos do gases constituintes do plasma, xenônio e neônio são excitados, produzindo fótons na região do ultravioleta³¹.

Os gases xenônio e neônio em uma televisão a plasma está contido em centenas de milhares de pequenas células. A radiação ultravioleta é absorvida pelos fósforos que revestem a superfície interna dessas células, liberando luz na faixa do visível. Cada pixel é constituído de três "sub-pixels", cada um contendo um fósforo das três cores básicas da televisão. Variando a intensidade dos pulsos de corrente elétrica através das diferentes células, o sistema de controle pode aumentar ou diminuir a intensidade de cada "sub-pixel" colorido, de modo a criar centenas de diferentes combinações de vermelho, verde e azul. Dessa forma podem ser produzidas toda uma gama de cores³¹.

Os fósforos dos televisores com tela a plasma são similares aos que são utilizados em televisores e monitores de computador à base de tubos de raios catódicos (CRT)^{32,33}.

Com relação aos monitores de computador, a maioria dos aparelhos de mesa utilizam o sistema de tubos de raios catódicos (CRT), enquanto que computadores portáteis do tipo comumente chamado de "lap-tops" utilizam tecnologias mais recentes como indicadores de cristal líquido (LCD), diodos emissores de luz (LED) ou tela a plasma ("plasma display"). Em virtude do "design" mais esbelto e menor consumo de energia, os monitores de computador que utilizam a tecnologia LCD estão começando a substituir os veneráveis CRT em muitos monitores de mesa³⁴.

- Cintiladores

A rigor a cintilação, também denominada radioluminescência, roentgenluminescência, ionoluminescência ou radiografia, é induzida pelos diversos "raios" emitidos por substâncias radioativas. A excitação inclui raios X, radiação alfa (núcleos de hélio), radiação beta (elétrons) ou raios gama (radiação eletromagnética de maior energia) ou por outras radiações energéticas, tais como as que ocorrem em auroras, onde a excitação da luminescência se dá pelo vento solar³.

Como a radiação por meio de raios X já foi comentada, cabe se deter mais em outros tipos de radiação ionizante, como raios γ ou partículas carregadas. Em todas as aplicações se torna essencial a contagem do número de eventos ionizantes¹.

Uma aplicação importante de cintiladores na área científica é a de calorímetros eletromagnéticos, usados em física de alta energia, em física nuclear e em astrofísica para a contagem de elétrons e fótons. O $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ é o cintilador mais característico dessa aplicação¹.

Cintiladores podem também ser usados na área de diagnósticos médicos. Além dos equipamentos de raios X e de tomografia computadorizada, são usadas técnicas como as de tomografia computadorizada por emissão de fóton único, SPECT (de "single-photon emission computed tomography") e de a tomografia por emissão de pósitrons, PET (de "positron emission tomography"). Na primeira técnica, SPECT, uma radiação com energia entre 120 a 150 keV é medida por uma câmara de raios γ , normalmente por meio de um cristal cintilador. No caso do PET, são emitidos dois feixes de radiação com energia de 511 keV, medidos de maneira análoga¹.

Além da área médica, a cintilação é também utilizada em aplicações industriais¹.

Os materiais cintiladores podem ser orgânicos, como o TMAE, tetrakis (dimetilamino) etileno ou inorgânicos. Entre os inorgânicos podem ser citados os haletos alcalinos como $\text{NaI}:\text{TI}^+$ e $\text{CsI}:\text{TI}^+$, os tungstatos como o ZnWO_4 e CdWO_4 . $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ e CeF_3 são outros importantes cintiladores inorgânicos¹.

- Indicadores Digitais

Indicadores digitais podem ser encontrados em relógios, em calculadoras e em diversos equipamentos e máquinas. Para números é mais utilizado o sistema de barras e menos freqüentemente o formato de 15 quadrados dispostos em um arranjo 3x5. Para uma leitura alfanumérica se utiliza o formato de 16 barras ou um arranjo 5x7³.

São cinco os principais tipos de indicadores usados, baseados respectivamente em descarga de gás, diodos emissores de luz (LED), fluorescência a vácuo (VF), "laser diodes" e indicadores de cristal líquido (LCD). Os três primeiros tipos emitem luz devido a alguma forma de eletroluminescência e conseqüentemente são visíveis no escuro. O último se torna visível por luz refletida, sendo necessária uma iluminação separada, mas requer uma potência bem menor de operação³.

Os indicadores de descarga de gás são baseados na emissão de uma luz laranja emitida pela descarga de um gás neônio contendo traços de argônio, como em anúncios de néon. O gás é selado entre duas plaquinhas de vidro, separadas por menos que 0,5 mm. Tanto são usados equipamentos com corrente contínua quanto com corrente alternada³.

Os indicadores de fluorescência a vácuo (VF) são tubos de raios catódicos em miniatura. Os catodos, os quais emitem elétrons quando aquecidos, são fios muito finos de tungstênio cobertos com uma camada de óxido, tipicamente $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,1}$. Os elétrons impingem o anodo, tipicamente revestidos de uma camada do fósforo azul $\text{ZnO}:\text{Zn}$. O conjunto todo é evacuado. Os indicadores VF podem ser reconhecidos pela sua brilhante luz azul e pelo fino reticulado hexagonal e pelos fios do catodo, ambos visíveis através de lente de aumento³.

Um diodo a laser, também chamado de laser a injeção, é um dispositivo à base de semicondutor que, quando uma corrente elétrico passar por

ele, produz uma radiação coerente (na qual as ondas possuem a mesma frequência e se encontram em fase) nas regiões do espectro do visível ou do infravermelho. Os diodos a laser são usados em sistemas de fibras óticas, em aparelhos de CD, em impressoras a laser, em dispositivos de controle remoto e em sistemas de detecção de intrusos (segurança). Os diodos a laser se distinguem dos lasers convencionais em função do seu pequeno tamanho, pequeno peso, baixa corrente, baixa voltagem, baixa potência, baixa intensidade e alto ângulo de dispersão³⁶.

Os diodos emissores de luz, LED's, são diodos especiais que emitem luz quando conectados em um circuito. Eles são freqüentemente usados como luzes pilotos em aparelhos eletrônicos para indicar se o circuito está funcionando ou não. Os LED's operam a voltagens relativamente baixas, da ordem de 1 a 4 V, consumindo uma corrente entre 10 e 40 miliampères³⁵.

A partir mais importante de um LED é o chip de semicondutor localizado no centro do bulbo. Ele apresenta duas regiões separada por uma junção. A região p é dominada por cargas elétricas positivas e a região n por cargas elétricas negativas. A junção funciona como uma barreira ao fluxo de elétrons entre as regiões p e n. Apenas quando uma voltagem suficientemente alta for aplicada ao semicondutor poderá ocorrer o fluxo de elétrons atravessando a junção. Quando um elétron se mover para o suficientemente perto de uma carga positiva da região p, ocorrerá que as duas cargas irão se "recombinar"³⁵.

Sempre que tiver lugar essa recombinação, um quantum de energia eletromagnética será emitido sob a forma de fóton, com uma frequência característica do material semicondutor (normalmente uma combinação de compostos de gálio, arsênico e fósforo. Conseqüentemente apenas fótons de uma estreita faixa de frequência, e como decorrência de uma estreita faixa de comprimento de onda podem ser emitidos por um determinado material. Obviamente LED's que emitem cores diferentes são manufacturados a partir de semicondutores de materiais diferentes e são excitados diferentemente³⁵.

- LASER

O acrônimo LASER vem de "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation", isto é, Amplificação de Luz por meio de Emissão Estimulada de Radiação. Trata-se de um equipamento para produzir um feixe de luz monocromática, onde as fases estão coerentes do ponto de vista temporal e espacial^{3,37,38}.

Quaisquer que sejam o tipo ou a aplicação, todos os lasers apresentam em comum o meio ativo, o mecanismo de excitação, um espelho de alta reflectância e um espelho de transmissão parcial³⁷.

O campo de radiação que normalmente estimula a absorção em um fenômeno luminescente pode também estimular a emissão. No caso de existirem três ou mais níveis eletrônicos energéticos, em certos casos pode ocorrer o que é chamado de inversão de população, onde um dos níveis de mais alta energia apresenta uma população mais alta que a do nível fundamental¹.

Quando se aplicar energia ao meio ativo de um laser, os elétrons serão promovidos para o nível de maior energia. Os elétrons decairão rapidamente desse nível para um nível meta-estável e intermediário de energia. Esse novo nível de energia apresenta um longo tempo de vida, em função do seu decaimento para o nível fundamental ser proibido pelas regras de seleção de spin. Dessa forma é possível bombear grandes quantidades de energia para o meio ativo, obtendo-se assim a inversão de população comentada^{1,37}.

Os lasers podem apresentar três ou mais níveis. Os lasers de quatro níveis, como por exemplo o laser Nd:YAG, apresentam sobre os lasers de três níveis, como o de rubi, a vantagem importante da inversão da população ser mais fácil de se obter e de se manter¹.

Uma vez obtida essa inversão, a ação do laser é iniciada por um elétron que espontaneamente retorne ao estado fundamental produzindo um fóton, o qual poderá estimular um átomo de nível meta-estável de energia para emitir um fóton do mesmo comprimento de onda, emissão estimulada^{1,37}.

Os fótons estimulados que se deslocarem paralelamente ao eixo maior da cavidade ótica do equipamento de laser continuarão a estimular a emissão coerente de novos fótons com o mesmo comprimento de onda. O feixe luminoso aumentará em intensidade até atingir a superfície parcialmente refletora da cavidade ótica. Uma pequena parte da luz coerente deixa o laser e o restante é refletido de volta para continuar o processo de emissão estimulada de fótons. A radiação do laser continuará a ser produzida enquanto se aplicar energia ao meio ativo do laser³⁷.

Sendo mantido o suprimento de energia ao meio ativo, será obtido um equilíbrio entre o número de elétrons promovidos ao estado meta-estável e o número de fótons emitidos, resultando em uma intensidade luminosa de saída do laser contínua³⁷.

Emissões pulsadas de laser são produzidas quando o meio de excitação for modulado, produzindo um pulso de radiação laser, cuja duração temporal é normalmente inferior a 0,25 s. A saída pulsada pode ser produzida bloqueando o feixe através de um espelho rotatório ou de um prisma³⁷.

Laser chaveado ("Q-switching" ou "Q-spoiling") é uma técnica empregada para produzir um pulso de alta intensidade. O laser chaveado é obtido usando um dispositivo que impeça a reflexão dos fótons atravessando nos dois sentidos o meio ativo. Isso produz uma população maior de elétrons no estado meta-estável. Em um instante pré-determinado a chave é desligada, permitindo que a ação do laser continue produzindo pulsos muito intensos de radiação de curta duração, da ordem de 10 to 250 nanosegundos³⁷.

Os meios ativos utilizados em lasers podem ser cristais sólidos como o rubi ou Nd:YAG, corantes líquidos, gases como CO₂ ou Hélio/Neônio, ou semicondutores como o GaAs. Conforme foi comentado o meio ativo contém átomos cujos elétrons apresentem um comportamento conforme descrito. A Tabela 1.2 apresenta os comprimentos de onda dos tipos mais comuns de laser, incluindo os lasers de argônio de luz azul e de luz verde empregados na presente tese. Os valores de comprimento de onda foram apresentados com precisão de 1 nm.

Os lasers hoje em dia apresentam uma número bastante grande de aplicações. No dia a dia eles são encontrados nos hospitais, para por exemplo incisões e cauterizações precisas. Outros exemplos incluem o emprego em discos compactos, CD's e em leitores óticos aplicadas em bancos, supermercados, livrarias,³⁸... Os lasers são também aplicados em uma série de equipamentos científicos, como por exemplo no monocromador duplo acoplado a um fotomultiplicador de GaAs utilizado na presente tese³⁹.

TABELA 1.2 - Comprimentos de Onda dos Tipos Mais Comuns de Laser

Tipo de Laser	Meio	Tipo de Radiação	Comprimento de Onda
Lasers a Gás Excimer	Fluoreto de Argônio	UV	193 nm
	Cloreto de Criptônio	UV	222 nm
	Fluoreto de Criptônio	UV	248 nm
	Cloreto de Xenônio	UV	308 nm
	Fluoreto de Xenônio	UV	351 nm
Lasers a Gás	Nitrogênio	UV	337 nm
	Hélio Cádmio	UV	325 nm
	Hélio Cádmio	Violeta	441 nm
	Argônio	Azul	458 nm
	Argônio	Verde	514 nm
	Criptônio	Azul	476 nm
	Criptônio	Verde	528 nm
	Criptônio	Amarelo	568 nm
	Criptônio	Vermelho	647 nm
	Xenônio	Branco	Múltiplo
	Hélio Neônio	Verde	543 nm
	Hélio Neônio	Amarelo	594 nm
	Hélio Neônio	Laranja	612 nm
	Hélio Neônio	Vermelho	633 nm
	Hélio Neônio	NIR	1152 nm
	Hélio Neônio	MIR	3390 nm
	Fluoreto de Hidrogênio	MIR	2700 nm
Dióxido de Carbono	FIR	10600 nm	
Lasers a Vapor de Metal	Vapor de Cobre	Verde	510 nm
	Vapor de Cobre	Amarelo	570 nm
	Vapor de Ouro	Vermelho	627 nm
	Duplo Nd:YAG	Verde	532 nm
	Neodímio: YAG	NIR	1064 nm
	Érbio: Vidro	MIR	1540 nm
	Érbio: YAG	MIR	2940 nm
	Hólmio: YLF	MIR	2060 nm
	Hólmio: YAG	MIR	2100 nm
	Cromo Safira (Rubi)	Vermelho	694 nm
	Titânio Safira	NIR	840-1100 nm
	Alexandrita	NIR	700-815 nm
Lasers de Corantes	Rodamina 6G	Visível	570-650 nm
	Cumarina C30	Verde	504 nm
Lasers de Semicondutores	Arseniato de Gálio (GaAs)	NIR	840 nm
	Arseniato Gálio Alumínio	Vis/NIR	670-830 nm

1.5 – Influência da Estrutura Pentacoordenada na Fotoluminescência dos Titanatos

Nesse contexto, se pode justificar a ênfase que a fotoluminescência tem recebido do meio acadêmico brasileiro e mundial. Diversos sistemas luminescentes têm sido estudados e dentre estes merecem destaque os complexos que consistem em um íon de metal de transição, de alta carga, sem elétrons d , chamados de complexos d^0 também⁴⁰. A coordenação desse íon central, isto é, o número de átomos de oxigênio mais próximos é usualmente 4 ou 6, em arranjos, respectivamente tetraédrico e octaédrico. Mais recentemente se tem notícia de coordenação com 5 átomos de oxigênio, quer sob a forma geométrica de uma pirâmide de base quadrada ou de duas pirâmides de uma mesma base trigonal.

Esses complexos têm a designação geral $(MO_n)^{p-}$, onde n representa o número de átomos de oxigênio e p o módulo da carga global do complexo. Os complexos $(TiO_4)^{4-}$, $(TiO_5)^{5-}$, $(TiO_6)^{8-}$, $(VO_4)^{3-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $(MnO_4)^{-}$, $(ZrO_6)^{8-}$, $(NbO_4)^{3-}$, $(MoO_4)^{2-}$, $(TaO_6)^{7-}$, $(TaO_4)^{3-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(WO_6)^{6-}$, etc... são alguns exemplos⁴⁰.

Desses, do ponto de vista de intensidade de luminescência e aplicabilidade do fósforo se destacariam $(WO_4)^{2-}$ e $(VO_4)^{3-}$. A respeito do complexo $(WO_4)^{2-}$, a luminescência do $CaWO_4$ tem sido conhecida de longo tempo e tem encontrado aplicações há muitas décadas.

A primeira grande contribuição para o estudo desses complexos vem do clássico livro de Kröger¹⁹, ainda bastante citado ainda hoje mais de 50 anos depois de sua publicação. É de Kröger a conclusão de que muitos desses complexos são eles mesmo responsáveis pela luminescência e não apenas hospedeiros ("host lattices"), conforme confirmado posteriormente por Blasse^{1,41}.

A contribuição desses dois pesquisadores, Kröger e Blasse para o estudo da luminescência dos complexos d^0 tem sido substancial, nos complexos d^0 , nos titanatos e como reflexo disso, eles são repetidamente citados no presente trabalho.

Os compostos contendo complexos d^0 apresentam, em seu estado fundamental ("ground state"), como relevantes para as transições de transferência de carga os orbitais 2p do oxigênio (orbitais cheios) e os orbitais do íon d^0 (orbitais vazios).

O titanato de estrôncio, $SrTiO_3$, que será particularmente estudado na presente tese, faz parte de uma classe de compostos conhecida como perovskitas que são compostos em sua maioria ternários de fórmula ABO_3 , para os quais os cátions A e B diferem consideravelmente em tamanho na estrutura do tipo perovskitas. A família das perovskitas inclui muitos titanatos usados em aplicações ferroelétricas, eletro-ópticas e microeletrônicas, tais como o $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $PbTiO_3$, etc... Tais compostos cristalizam de modo a apresentarem a célula unitária do tipo que na Figura 1.2 é apresentado⁴². Essa estrutura é denominada de estrutura perovskita, em função do nome do minério de $CaTiO_3$.

A Tabela 1.3 apresenta alguns dados da estrutura de titanatos sob a forma de perovskitas⁴³. O $SrTiO_3$ se destaca entre os demais, uma vez que é o único com simetria cúbica a temperatura ambiente.

Na forma cristalina, os compostos ABO_3 são tipicamente semicondutores de "gap" alto. A fotoluminescência de titanatos cristalinos é bastante conhecida, mas essa propriedade foi apenas recentemente identificada em titanatos amorfos sintetizados a baixa temperatura sob a forma de filmes finos e pós. O LIEC do departamento de química da UFSCar, como se verá posteriormente, tem sido bastante ativo nessa linha de pesquisa.

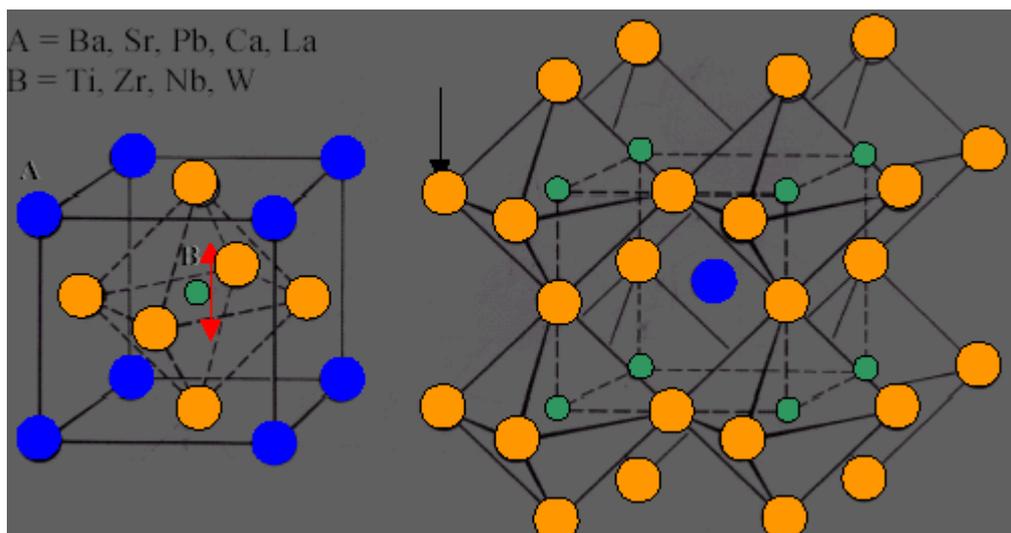


FIGURA 1.2 - Estrutura Perovskita⁴³ do tipo ABO₃.

TABELA 1.3 - Estrutura de Titanatos de Estrutura Perovskita. O asterisco colocado antes dos valores de parâmetro de rede denota uma célula unitária múltipla. (F) na última coluna indica que a temperatura de transição para a fase cúbica coincide com a temperatura de Curie.

Composto	Estrutura a 20°C			Temperatura de Transição para a Fase Cúbica (°C)
	Simetria	Parâmetros de Rede		
		a = b (Angstrom)	c / a	γ
BaTiO ₃	Tetragonal	3,992	1,010	120 (F)
SrTiO ₃	Cúbica	3,905		- 220
CaTiO ₃	Ortorrômbica	*3,827	0,999	90°40'
PbTiO ₃	Tetragonal	3,905	1,063	490 (F)
CdTiO ₃	Ortorrômbica	*3,791	1,004	91°10'

Já em 1973, um estudo sobre compostos de estrutura A₂BWO₆ foi apresentado por Blasse e Corsmit⁴⁴. Observou-se que a posição espectral da banda de transferência de carga depende fortemente da carga e do raio iônico dos cátions A circunvizinhos ao ânion do complexo d^0 , no caso (WO₆)⁶⁻. É de se esperar que quanto maior a carga a carga e menor o raio iônico, maior a posição energética da transferência de carga⁴⁴ e maior a temperatura de "quenching"¹, uma vez que os elétrons de valência do ânion serão estabilizados pelo forte campo devido aos cátions positivos. Dessa forma, nos compostos A₂BWO₆, a posição da borda de absorção ("absorption edge") aumenta de 300 nm para o Ca₂MgWO₆ para 304 nm do Sr₂MgWO₆ e para o Ba₂MgWO₆ o valor de 314 nm é obtido⁴⁴. Para o sistema A₂BaWO₆-U⁶⁺ a temperatura de "quenching" para o composto de Ca é de 310 K, diminuindo para 240 K no composto de Sr e 180 K para o composto de Ba. Os raios iônicos dos íons Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺, para o caso de número de coordenação 12 referente à estrutura de perovskita são de 1,34 Å^o, 1,44 Å^o e 1,61 Å^o, respectivamente⁴⁵.

Para os complexos d^0 de titânio, a exemplo do caso geral anteriormente apresentado, têm sido mais estudados os mecanismos de transferência de carga (C.T. – "charge transfer") do orbital 2p do oxigênio para o 3d do titânio.

Alguns estudos enveredam por outros caminhos, tendo se mostrado ineficientes esforços como os de Sihvonen⁴⁶, atribuindo importância excessiva à transição de fase do SrTiO₃ na temperatura de "quenching" da fotoluminescência desse composto.

A Figura 1.3 apresenta o esquema proposto por Leonelli e Brebner⁴⁷ para a fotoluminescência do SrTiO₃, a seguir detalhado. Foram colhidos dados da fotoluminescência resolvida no tempo de monocristais de SrTiO₃ a uma faixa de temperatura de 4,2 K a 50 K, excitados por laser de 3,62 eV (337 nm) de energia. Os autores atribuíram os resultados de emissão principalmente à aniquilamento de STE ("self-trapped excitons"). Alguns dos elétrons promovidos à banda de condução pela radiação UV excitante formam pequenos "polarons", mecanismo 3 da Figura 1.3. Os "polarons" interagem com os buracos aprisionados perto de defeitos ou impurezas dos cristais, mecanismo 1, e formam um estado intermediário: o STE (mecanismos 4 e 5). A recombinação dos STE's resulta na luminescência com lento decaimento observada pelos autores. Caso a excitação seja suficientemente alta, os buracos aprisionados se saturam e os STE's são formados diretamente, mecanismos 4 e 6, dando origem a um decaimento da fotoluminescência mais rápido

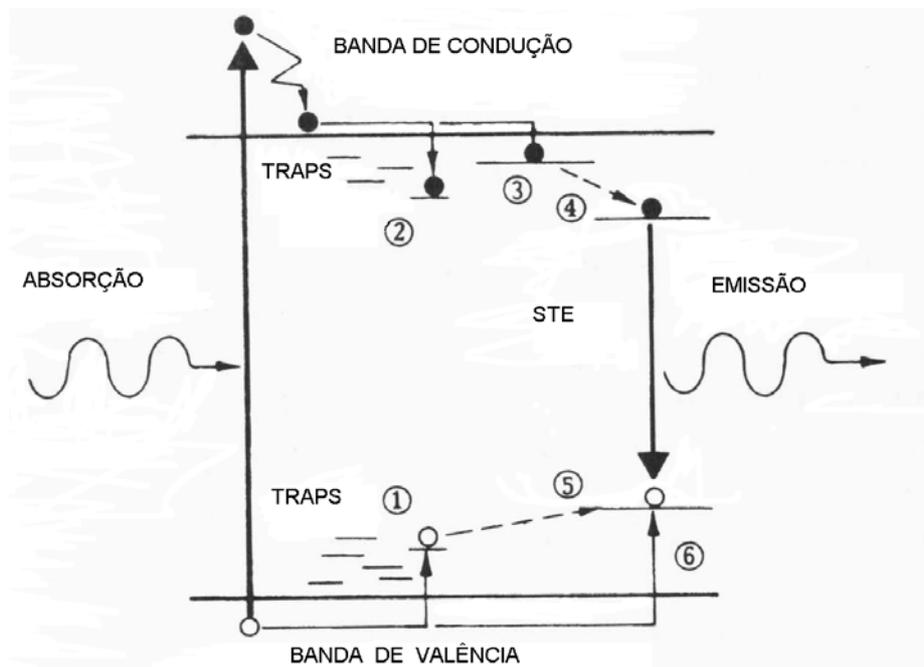


FIGURA 1.3 – Esquema proposto por Leonelli e Brebner⁴⁷ dos processos fotoluminescentes no SrTiO₃. 1 – captura do buraco; 2 – captura do elétron; 3 – formação de um pequeno "polaron"; 4 e 5 – formação retardada de um STE; 4 e 6 – formação direta de um STE.

O fato de complexos de Ti⁴⁺ apresentarem pronunciado "quenching" por concentração ("concentration quenching")^{1,41,48} torna ainda mais complexo o estudo da fotoluminescência desses materiais. Dessa forma o grau de localização ou

deslocalização dos mecanismos de transferência de carga, assim como a presença de defeitos como "self-trapped excitons" apresentam importante influência sobre as propriedades fotoluminescentes, nelas incluída a temperatura de "quenching"⁴⁹.

A fotoluminescência de compostos de titânio, quer tetracoordenados por oxigênio^{40,50}, quer pentacoordenados⁵¹⁻⁵⁶ ou hexacoordenados^{19,48,51,57-60} tem sido bastante estudada. O presente trabalho tem por objetivo, através de uma revisão da literatura, contribuir para o estudo da inter-relação entre o número de coordenação dos compostos de titânio e suas propriedades fotoluminescentes, principalmente o conceito de temperatura de "quenching".

A temperatura de "quenching" ("quenching temperature"), T_q , da fotoluminescência é definida de acordo com o critério de Kröger¹⁹. Para tanto é construída a curva de intensidade máxima da fotoluminescência contra a temperatura na qual a fotoluminescência desse composto foi medida. O valor de T_q corresponde ao ponto de interseção com a abcissa de uma reta que passe pelos pontos correspondentes a 80% e 20% do valor máximo da intensidade da fotoluminescência.

Visando a estudar esse efeito da coordenação de titânio se preferiu utilizar o modelo desenvolvido por Blasse para a temperatura de "quenching". Nesse modelo⁶¹, datado de 1968, foi possível correlacionar a temperatura de "quenching" de uma série de compostos de complexos d^0 com o pico da banda de excitação, E_{EXC} , expresso como número de onda em unidades de cm^{-1} . A Figura 1.4 reproduz os resultados apresentados na referência⁶¹.

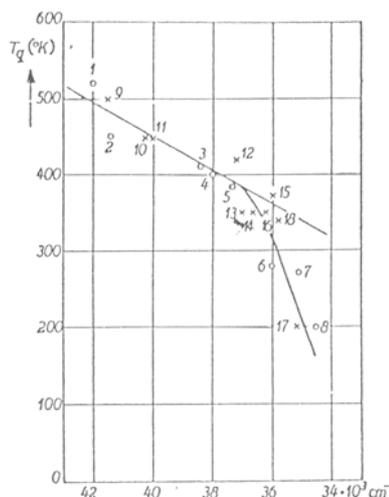


FIGURA 1.4 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários niobatos e antimoniatos ativados com Nb^{5+} versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos niobatos nesses materiais⁶¹. As cruzes indicam niobatos, enquanto que os pequenos círculos indicam antimoniatos ativados com Nb^{5+} . 1=Li₃SbO₄-Nb; 2=CaSb₂O₆-Nb; 3=LiSbO₃-Nb; 4=SrSb₂O₆-Nb; 5=BaSb₂O₆-Nb; 6=MgSb₂O₆-Nb; 7=Mg₄Sb₂O₉-Nb; 8=AlSbO₄-Nb; 9=Li₃NbO₄; 10=Mg₄Nb₂O₉; 11=AlNbO₄; 12=CaNb₂O₆; 13=MgNb₂O₆; 14=LiZnNbO₄; 15=CdNb₂O₆; 16=ZnNb₂O₆; 17=LiNbO₃; 18= Mg₅Nb₄O₁₅.

Pode ser observado que para compostos que apresentem um pico de excitação do niobato com número de onda superior a um valor crítico, no caso cerca de 36.000 cm^{-1} , o valor de T_q decrescia linearmente com o valor de E_{EXC} . Para

valores de E_{EXC} compreendidos entre 34.000 cm^{-1} e 36.000 cm^{-1} , o valor de T_q também diminuía linearmente com E_{EXC} , mas se obtendo um valor inferior ao que foi previsto pela equação de regressão linear anterior. Finalmente, para valores de E_{EXC} inferiores a cerca de 34.000 cm^{-1} , o composto não apresenta fotoluminescência. O fato de que niobatos puros e antimoniatos ativados com Nb^{5+} obedecerem a uma única e mesma relação parece indicar a ausência de "quenching" por concentração da fotoluminescência dos niobatos.

O modelo foi aplicado a tungstatos e teluratos ativados com W^{6+} em 1970⁶². Os resultados obtidos, reproduzidos na Figura 1.5, confirmam integralmente os resultados obtidos no estudo dos niobatos e antimoniatos ativados com Nb^{5+} . Semelhantemente ao caso anterior, tungstatos e teluratos ativados com W^{6+} também obedecem a uma única e mesma relação, indicando de maneira semelhante a ausência de "quenching" por concentração da fotoluminescência dos tungstatos.

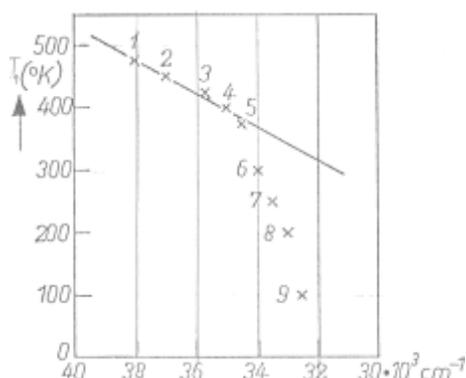


FIGURA 1.5 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários tungstatos e teluratos ativados com W^{6+} versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos tungstatos nesses materiais⁶². 1= Mg_3TeO_6-W ; 2= $MgWO_4$; 3= Lu_2TeO_6-W ; 4= Y_2TeO_6-W ; 5= Gd_2TeO_6-W ; 6= La_2TeO_6-W e Ca_3TeO_6-W ; 7= Sr_3WO_6 ; 8= Gd_2WO_6 ; 9= In_2TeO_6-W .

O modelo, subsidiando estudos de fotoluminescência em complexos d^0 , foi também citado em outros trabalhos^{63,64}.

O já citado pronunciado quenching por concentração dos complexos d^0 de Ti^{4+} obviamente torna mais complexo o estudo da fotoluminescência.

Alguns compostos de titânio diluídos, os quais seriam melhor caracterizados como compostos ativados por Ti^{4+} em outra rede hospedeira ("host lattice") apresentam de fato valores bastante altos de T_q . Como exemplo o composto $La_2MgSn_{0.99}Ti_{0.01}O_6$ apresenta um valor de 400 K para a temperatura de "quenching"⁶⁰.

Com o objetivo de estudar a influência do número de coordenação de oxigênio do Ti^{4+} sobre a temperatura de quenching, uma série de compostos de Ti^{4+} tetracoordenados por oxigênio (TiO_4), pentacoordenados por oxigênio (TiO_5), e hexacoordenados por oxigênio (TiO_6), são apresentados na Tabela 1.4. Em virtude do tamanho, a Tabela 1.4 foi subdividida para os três tipos de coordenação do titânio, hexacoordenados, pentacoordenados e tetracoordenados. Para cada composto são listadas informações sobre a sua estrutura, o método de preparação, os valores de T_q e E_{EXC} , assim como o tipo de coordenação do Ti^{4+} . Como para os compostos de titânio diluído a influência da rede hospedeira ("host lattice") é fundamental, se considerou que eles não deveriam constar do presente estudo.

Todos os compostos apresentados na Tabela 1.4 estão na forma cristalina e sob a forma "bulk". A palavra Síntese utilizada ao longo da Tabela tem o objetivo de apresentar o Método de Preparação utilizado. A abreviatura M.O. , que consta do item método de preparação se refere ao clássico método de mistura de óxidos. A abreviatura F.Z., que também consta desse item se refere a monocristais crescidos pelo método "Floating Zone", a partir de pós obtidos pelo método de mistura de óxidos. A abreviatura E.B. , que consta do item pico da banda excitação se refere ao fato de que o valor da energia do fóton, expressa em número de onda (10^3 cm^{-1}), foi estimada a partir dos valores da borda de absorção. Os números de referências apresentados ao lado de cada informação visa a dar maiores esclarecimentos específicos.

As Figuras 1.6, 1.7 e 1.8 apresentam as estruturas de compostos com coordenação TiO_5 , respectivamente $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, NaLaTiO_4 e $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Os dois primeiros ilustram a estrutura de pirâmide de base quadrada e o último a estrutura de bipirâmide trigonal⁶⁵⁻⁶⁷.

A Figura 1.9 apresenta a estrutura TiO_4 do composto Ba_2TiO_4 , notando-se a coordenação tetraédrica dos átomos de titânio⁶⁸.

Visando a tornar mais claros as informações da Tabela 1.4 os resultados nela apresentados foram colocados sob a forma da Figura 1.10.

Para a elaboração da Figura 1.10, os diversos compostos para os quais a literatura afirmava apresentarem T_q superior a 300 K foram considerados com um valor de T_q igual a 350 K. Para alguns poucos compostos foi feita a aproximação de que os valores de borda de absorção ("absorption edge") poderiam ser utilizados como os valores de E_{EXC} , aproximação justificada na literatura⁶¹. Para o composto $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, o valor de E_{EXC} foi estimado a partir do pico da curva de emissão e das curvas de emissão e excitação dos compostos $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ e $\text{Ba}_2\text{TiGe}_2\text{O}_8$, seus isomorfos⁵⁶. Finalmente, para o composto Ba_2TiO_4 , para o qual foi reportado que a 4,2 K apresentava uma emissão muito fraca⁵⁰, teve o seu valor de T_q estimado como sendo 50 K.

Os valores apresentados na Tabela 1.4 e na Figura 1.10 parecem indicar que a presença de titânio pentacoordenado por oxigênio em um composto está relacionada com altos valores de temperatura de quenching. Alguns autores consideram que o grupo titanila, Ti-O, representado pela ligação curta titânio-oxigênio seja o principal responsável pelos altos valores de T_q , relacionando a curta distância a uma localização maior da transferência de carga^{51,53-55,64,69,70}.

Trabalhos recentes de nosso laboratório^{39,71-75} reportaram a presença de fotoluminescência em titanatos amorfos, o que obviamente indica T_q superior a 300 K, ao mesmo tempo que indicam, através de espectroscopia por XANES e EXAFS a presença de titânio pentacoordenado nessas amostras⁷¹. Nesses titanatos amorfos foi também constatada a presença de NBO, de "non-bridging oxygen", oxigênio não ligado. Também em nossos laboratórios foram efetuados cálculos mecânico-quânticos teóricos que concluíram que a formação de titânio pentacoordenado em titanatos amorfos diminuiu a simetria do sistema e introduzem níveis eletrônicos deslocalizados, principalmente no HOMO (mais alto orbital molecular ocupado) e também no LUMO (mais baixo orbital molecular desocupado) desses titanatos, reduzindo dessa forma o "bandgap" e aumentando a resposta fotoluminescentes desses materiais^{71,76}.

A discussão em torno dos dois tipos de pentacoordenação, a pirâmide com base quadrada e a bipirâmide com base trigonal parece não ter a importância que o texto lhe parece conferir, a se guiar pela opinião já em 1967 expressa por Mumme e Wadsley⁷⁷ de que uma decisão sem ambigüidade entre esses dois tipos

de TiO_5 nem sempre é praticável ou significativa, e pode ser apenas uma questão de semântica.

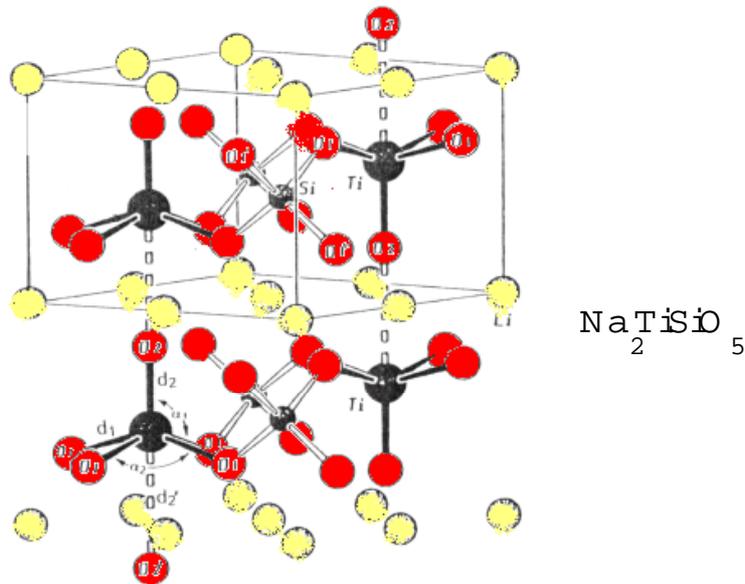


FIGURA 1.6 – Estrutura do composto $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, apresentando um exemplo da estruturas TiO_5 de pirâmide de base quadrada⁶⁵.

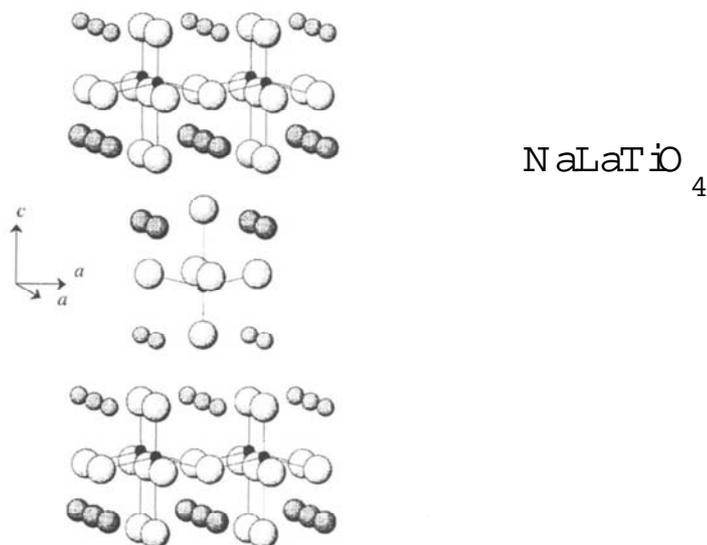


FIGURA 1.7 - Estruturas do composto NaLaTiO_4 com coordenação TiO_5 , com estrutura de pirâmide de base quadrada⁶⁶.

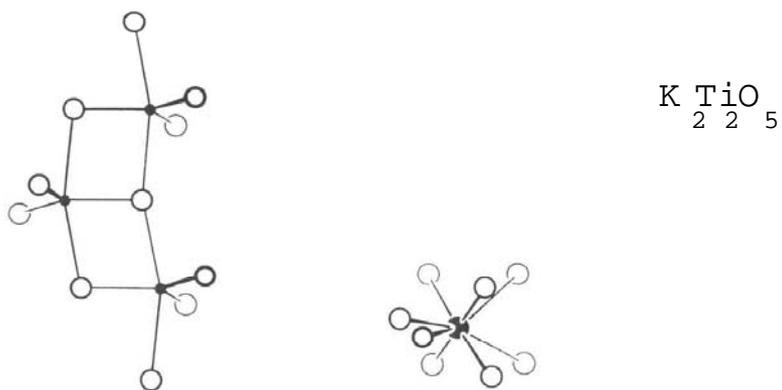


FIGURA 1.8 - Composto $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ com coordenação TiO_5 , apresentando a estrutura de bipirâmide trigonal distorcida⁶⁷. A pequena bola escura à esquerda apresenta a coordenação dos átomos de Ti e a bola maior escura à direita ilustra a coordenação dos átomos de K.

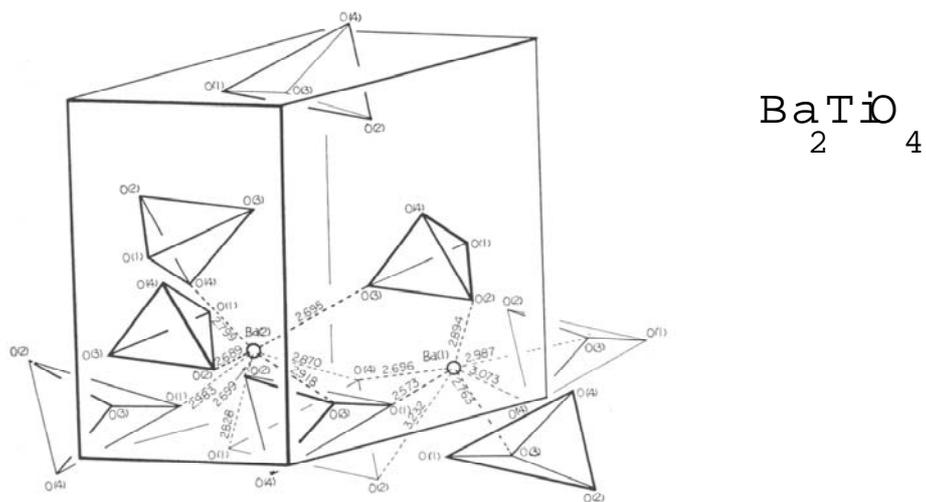


FIGURA 1.9 – Estrutura TiO_4 do composto Ba_2TiO_4 , apresentando os dois tipos de átomos de Ba⁶⁸. Os átomos de Ti não estão apresentados, mas se encontram nos centros dos tetraedros TiO_4 ilustrados.

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte A – Compostos de Titânio Hexacoordenados

Composto	Estrutura a Temperatura Ambiente	Síntese	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
TiO ₂ Rutilo	Estrutura rutilo tetragonal, grupo espacial P42 /mm. Octaedros TiO ₆ distorcidos ^{78,79} e em arranjo tridimensional ⁵¹ .	M.O. ⁸⁰	26.300 ⁵¹	20 ⁵¹
Li ₂ TiO ₃	Estrutura NaCl parcialmente ordenada. Monoclínico, grupo espacial C2/c. Os octaedros TiO ₆ compartilham arestas, formando um arranjo bidimensional ^{51,81-85} .	M.O. ⁸⁰	33.300 ⁵¹	250 ⁵¹
K _{1,8} Mg _{0,7} Ti _{7,1} O ₁₆ Holandita	Estrutura holandita tetragonal, grupo espacial I4/m, estrutura relacionada à do α -MnO ₂ . Os octaedros TiO ₆ compartilham vértices ou arestas com octaedros MgO ₆ e podem ser considerados como centros de defeitos ^{57,86-89} .	M.O. ⁵⁷	29.400 ⁵⁷	70 ⁵⁷
MgTiO ₃ Geikielita	Estrutura ilmenita romboédrica, grupo espacial R3. Coordenação TiO ₆ com octaedros bem distorcidos ^{43,81,90} .	M.O. ⁵⁷ M.O. ¹⁹	37.700 ⁵⁷ 32.200 ¹⁹	100 ⁵⁷
Mg ₂ TiO ₄ Qandilita	Estrutura espinélio inversa cúbica, grupo espacial Fd3m. Certo grau de ordenamento nos octaedros TiO ₆ pouco distorcidos ^{59,81,91-94} .	M.O. ¹⁹ M.O. ⁵⁹	34.500 ¹⁹ 37.200 ⁵⁹	250 ¹⁹ 240 ⁵⁹
MgTi ₂ O ₅ Karooita	Estrutura pseudobrookita ortorrômbica, grupo espacial Bbmm ^{78,93,95,96} ou Cmc ^{92,97} . Octaedros TiO ₆ pouco distorcidos.	M.O. ⁵⁷	33.300 ⁵⁷	100 ⁵⁷
SrTiO ₃ Tausonita	Estrutura perovskita cúbica, grupo espacial Pm3m. Octaedros TiO ₆ pouco distorcidos ^{81,98-101} . Poliedros de Ti em arranjo tridimensional ⁵¹ .	M.O. ⁵⁷	26.700 ⁵⁷	35 ⁵⁷
BaTiO ₃	Estrutura perovskita romboedral, grupo espacial R3m ^{98,100,102} . Octaedros TiO ₆ pouco distorcidos em arranjo tridimensional ⁵¹ .	M.O. ⁸⁰	29.400 ⁵¹	45 ⁵¹
BaTi(PO ₄) ₂	Estrutura yavapaaita. Monoclínico, grupo espacial C2/m ¹⁰³⁻¹⁰⁵ ou B ₂ /m ¹⁰⁶ . Apresenta tetraedros PO ₄ e octaedros TiO ₆ . Os oxigênios de um octaedro TiO ₆ pertencem a 6 diferentes grupos fosfatos. Longa distância Ti-Ti ^{48,103-106} .	M.O. ⁵⁹	29.900 ⁴⁸	Cerca de 100 ⁴⁸

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte A – Compostos de Titânio Hexacoordenados (Cont.)

Composto	Estrutura a Temperatura Ambiente	Síntese	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
$PbTiO_3$	Estrutura perovsqita tetragonal, grupo espacial $P4mm$ ^{43,100} ou $I4$ ⁸¹ . Octaedros TiO_6 pouco distorcidos em arranjo tridimensional ⁵¹ .	M.O. ⁵⁸	28.300 ⁵⁸	100 ⁵⁸
La_2MgTiO_6	Estrutura perovsqita ortorrômbica. Octaedros TiO_6 com um pouco de distorção ^{44,60,94,107} .	M.O. ⁶⁰	33.100 ⁶⁰	185 ⁶⁰
$La_2Ti_2O_7$	Estrutura pirocloro, isotípica com $Ca_2Nb_2O_7$, $Pr_2Ti_2O_7$, $Nd_2Ti_2O_7$ e $Sr_2Nb_2O_7$. Monoclínico, grupo espacial $Pna2$ ¹⁰⁸ ou $P21$ ⁸¹ . Deriva de perovsqitas ortorrômbicas deformadas. Octaedros TiO_6 distorcidos ^{57,109} .	M.O. ⁵⁷	37.000 ⁵⁷	120 ⁵⁷

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte B – Compostos de Titânio Pentacoordenados

Composto	Estrutura à Temperatura Ambiente	Síntese	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
Li_2TiSiO_5	Idem ao Na_2TiGeO_5 ^{51,65,110,111} . Referência ⁶⁵ é específica do Li_2TiSiO_5 , confirmando o isomorfismo com o Na_2TiGeO_5 e a estrutura tetragonal, grupo espacial $P4/nmn$.	M.O. ⁸⁰	40.000 ⁵¹	>300 ⁵¹
Na_2TiGeO_5	Tetragonal, grupo espacial $P4/nmn$. Octaedros TiO_6 têm o Ti deslocado, alternando distâncias Ti-O apiçais mais curtas e mais longas do que a distância média Ti-O equatorial. Ti é pentacoordenado, TiO_5 , sob a forma de pirâmide de base quadrada, com uma distância Ti-O menor e a outra maior que as outras quatro distâncias Ti-O ^{51,65,110,111} . É isomorfo do Na_2TiSiO_5 ¹¹⁰ e do Li_2TiGeO_5 ⁶⁵ .	M.O. ⁸⁰	39.200 ⁵¹	>300 ⁵¹
Na_2TiSiO_5	Idem ao Na_2TiGeO_5 ^{51,65,110,111} . Referência ¹¹⁰ é específica do Na_2TiSiO_5 , confirmando o isomorfismo com o Na_2TiGeO_5 e a estrutura tetragonal, grupo espacial $P4/nmn$.	M.O. ⁸⁰	40.000 ⁵¹	>300 ⁵¹

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte B – Compostos de Titânio Pentacoordenados (Continuação)

Composto	Estrutura à Temperatura Ambiente	Síntese	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
NaYTiO ₄	Originariamente se pensava que os compostos NaLnTiO ₄ (Ln=La,Ga,Y,Lu) eram de estrutura Ruddlesden-Popper derivada da estrutura K ₂ NiF ₄ . Nela os octaedros TiO ₆ eram pouco distorcidos ^{52,112,113} . Hoje já se tem elementos para classificar o NaYTiO ₄ , NaEuTiO ₄ e o NaGdTiO ₄ como ortorrômbico, grupo espacial Pbcm, e o NaLaTiO ₄ como tetragonal, grupo espacial P4/nmn ¹¹⁴ . Foi inicialmente proposto ^{51,69,115} e atualmente confirmado ⁸⁰ que as distâncias Ti-O apicais são mais curtas ou mais longas do que a distância média Ti-O equatorial, formando uma coordenação TiO ₅ , sob a forma de pirâmide de base quadrada, conforme fora inicialmente proposto. Nesses compostos a direção de menor distância Ti-O não está na direção da cadeia dos poliedros de coordenação Ti ⁵³ , os quais formam uma estrutura bidimensional ⁵¹ .	M.O. ⁸⁰	35.700 ⁵¹	250 ⁵¹
		M.O. ¹¹³	35.100 ⁵² E. B.	275 ⁵²
		F. Z. ¹¹⁶	36.000 ⁵³	275 ⁵³
NaLaTiO ₄	Idem NaYTiO ₄ ^{51-53,69,112-115} . Referência ⁶⁶ é específica para o NaLaTiO ₄ , confirmando o isomorfismo com o NaYTiO ₄ . Confirma classificação como tetragonal, grupo espacial P4/nmn.	M.O. ⁸⁰	35.100 ⁵¹	275 ⁵¹
		M.O. ¹¹³	34.500 ⁵² E. B.	250 ⁵²
NaLuTiO ₄	Idem NaYTiO ₄ ^{51-53,69,112-115} .	M.O. ¹¹³	35.700 ⁵² E. B.	300 ⁵²
NaGdTiO ₄	Idem NaYTiO ₄ ^{51-53,69,112-115} .	M.O. ¹¹³	35.100 ⁵² E. B.	275 ⁵²

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte B – Compostos de Titânio Pentacoordenados (Continuação)

Composto	Estrutura à Temperatura Ambiente	Síntese	E _{EXC} (cm ⁻¹)	T _q (K)
K ₂ Ti ₂ O ₅	Foi o primeiro composto de Ti pentacoordenado a ser divulgado em 1960 por Anderson e Wadsley. Estrutura monoclinica, grupo espacial C2/m. Foi reportado como estrutura de bipirâmide com base trigonal, com dois átomos de O próximos ao Ti ^{67,117} . Blasse ⁵¹ discordou dessa configuração, propondo a clássica estrutura de pirâmide de base quadrada, com apenas uma ligação Ti-O curta. Kudo ^{54,55} reiterou a estrutura original de Anderson e Wadsley, também defendida por outros autores ^{77,118} . Os poliedros TiO ₅ formam uma estrutura bi-dimensional ⁵¹ . A coordenação TiO ₅ foi confirmada recentemente em estudos de XANES e de EXAFS ¹¹⁹⁻¹²¹ . Farges et al. ¹²⁰ concluíram que suas análises de XANES e EXAFS são mais consistentes com a presença de TiO ₅ a partir de pirâmide de base quadrada do que do de bipirâmide com base trigonal.	M.O. ⁸⁰ M.O. ⁵⁴	35.700 ⁵¹ 35.900 ⁵⁴	>300 ⁵¹ >300 ⁵⁴
Cs ₂ Ti ₂ O ₅	Idem K ₂ Ti ₂ O ₅ ^{51,54,55,67,77,117-119} . Referência ⁵⁵ é específica para o Cs ₂ Ti ₂ O ₅ , confirmando o isomorfismo com o K ₂ Ti ₂ O ₅ .	M.O. ⁵⁵	37.000 ⁵⁵	>300 ⁵⁵

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte B – Compostos de Titânio Pentacoordenados (Continuação)

Composto	Estrutura à Temperatura Ambiente	Síntese	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
CaTiSiO ₅ Esfena ou titanita	Monoclínico, grupo espacial P2 ₁ /c. Os tetraedros de coordenação SiO ₄ são bastante regulares, enquanto que os octaedros TiO ₆ são bastante distorcidos, apresentando mais uma vez um O apical de menor distância e os demais O a distâncias maiores. Ou seja a titanita apresentou a configuração TiO ₅ , sob a forma de pirâmide de base quadrada, com uma ligação apical Ti-O mais curta e outra mais longa. Apresenta a ligação Ti-O mais curta na direção da cadeia de poliedros. No entanto, as propriedades luminescentes do CaTiSiO ₅ são bastante próximas das do Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ (fresnoita) ^{53, 116,122-124} . A titanita começa a apresentar a temperaturas acima de 487 K um polimorfo de alta temperatura, de estrutura monoclínica, grupo espacial C2/c, no qual o átomo de Ti se desloca para o centro do octaedro TiO ₆ , passando então a ter uma coordenação TiO ₆ ¹²⁵ . Estudos de EXAFS concluíram pela coordenação TiO ₆ na titanita ^{119,120} .	F. Z. ¹¹⁶	34.000 ⁵³	>300 ⁵³
Sr ₂ TiSi ₂ O ₈	Idem Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ ^{51,53,54,69,110,126} . Referência ⁵⁶ é específica para o Sr ₂ TiSi ₂ O ₈ , confirma a estrutura tetragonal e o isomorfismo com o Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ . Estudos de XANES confirmaram a coordenação TiO ₅ , com a geometria de pirâmide de base quadrada ¹¹⁹ .	M.O. ⁵⁶	34.800 ⁵⁶ valor estimado	330 ⁵⁶

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte B – Compostos de Titânio Pentacoordenados (Continuação)

Composto	Estrutura à Temperatura Ambiente	Síntese	E _{EXC} (cm ⁻¹)	T _q (K)
Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ Fresnoita	Tetragonal, grupo espacial P4bm. A estrutura é construída a partir do grupo [Si ₂ O ₇] ⁶⁻ ligados a pirâmides de base quadrada TiO ₅ , produzindo placas paralelas a {001}. Essas placas são mantidas unidas pelos grandes íons Ba ²⁺ . A fresnoita apresenta uma pirâmide de base quadrada com quatro oxigênios a cerca de 2A° do Ti e o quinto a apenas 1.66A° na direção do eixo <i>c</i> do cristal, assim formando uma pirâmide de base Quadrada bastante comprimida ^{51,53,54,56,69,110,126} . Estudos de XANES confirmaram a coordenação TiO ₅ , com a geometria de pirâmide de base quadrada para a fresnoita, Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ , e para os seus isomorfos Ba ₂ TiGe ₂ O ₈ e Sr ₂ TiSi ₂ O ₈ ¹¹⁹ .	M.O. ⁵⁶ F. Z. ¹¹⁶	40.200 ⁵⁶ 36.000 ⁵³	470 ⁵⁶ >300 ⁵³
Ba ₂ TiGe ₂ O ₈	Idem Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ ^{51,53,54,69,110,126} . Referência ⁵⁶ é específica para o Ba ₂ TiGe ₂ O ₈ e confirma a estrutura tetragonal e o isomorfismo com o Ba ₂ TiSi ₂ O ₈ . Estudos de XANES confirmaram a coordenação TiO ₅ , com a geometria de pirâmide de base quadrada ¹¹⁹ .	M.O. ⁵⁶	38.800 ⁵⁶	365 ⁵⁶

TABELA 1.4 – Influência do Número de Coordenação do Titânio sobre a Temperatura de Quenching dos Titanatos. Parte C – Compostos de Titânio Tetracoordenados

Composto e Coordenação do Titânio	Estrutura a Temperatura Ambiente	Método de Preparação	E_{EXC} (cm^{-1})	T_q (K)
Ba ₂ TiO ₄ Ortotitanato de bário	Um dos raros compostos como tetraedro de titânio TiO ₄ . Tetraedros TiO ₄ não compartilham átomos de oxigênio ⁵⁰ . Há duas variedades alotrópicas de Ba ₂ TiO ₄ . Uma, β-Ba ₂ TiO ₄ , é monoclinica, grupo espacial P2 ₁ n, e que apresenta a estrutura β-K ₂ SO ₄ , descrita por Bland ^{127,128} e posteriormente por Wu et al. ⁶⁸ . A estrutura apresenta tetraedros TiO ₄ quase regulares e dois tipos de íons Ba ²⁺ . A outra variedade é o α'-Ba ₂ TiO ₄ , que é ortorrômbico, grupo espacial P2 ₁ nb, (arranjo não padrão do grupo espacial Pna2 ₁). Também apresenta tetraedros TiO ₄ discretos e quase regulares e também dois tipos de íons Ba ²⁺ . Tanto o β-Ba ₂ TiO ₄ quanto o α'-Ba ₂ TiO ₄ tiveram o titânio tetracoordenado TiO ₄ confirmado por meio de análises EXAFS ¹²⁰ .	M.O. ⁵⁰	31,0 ⁵⁰	Pouco acima de 4,2 ⁵⁰

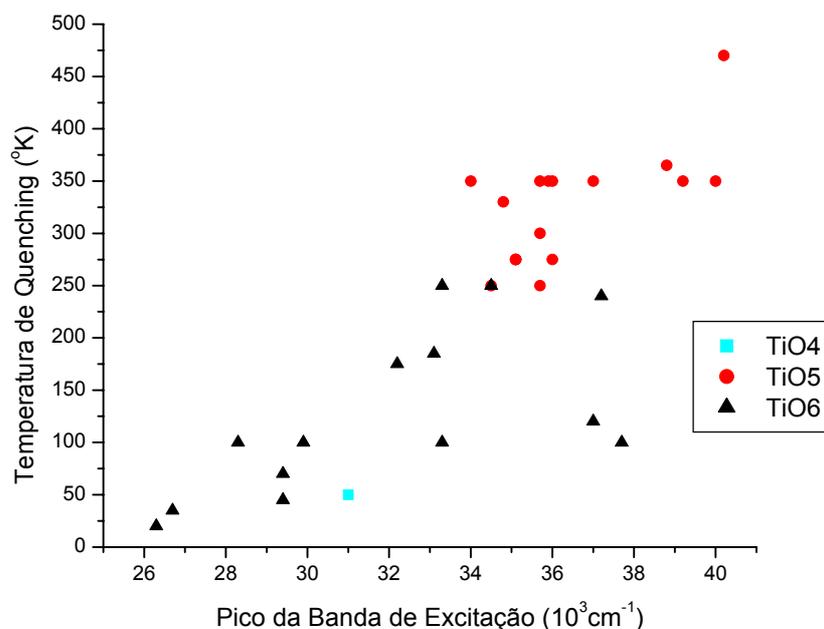


FIGURA 1.10 – Temperatura de "quenching" (T_q) de vários titanatos inorgânicos versus o número de onda referente ao máximo da banda de excitação correspondente aos grupos titanatos nesses materiais. TiO4 representa o titânio tetra coordenado por íons oxigênio. TiO5 representa o titânio pentacoordenado por íons oxigênio. TiO6 representa o titânio hexacoordenado por íons oxigênio.

1.6 – Objetivo

O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito de dopantes, Al, Y, Cr, Nb e V, sobre as propriedades fotoluminescentes de filmes e de pós de titanato de estrôncio amorfo. Para tanto foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X, espectroscopia de UV/Visível e levantamento de espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente de amostras de titanato de estrôncio, preparadas pelo método Pechini.

2 - MÉTODOS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A parte experimental da tese cobre os equipamentos utilizados, bem como uma descrição bastante sucinta da forma como esses equipamentos foram operados para a obtenção dos resultados experimentais.

Não será apresentado um levantamento abrangente das diversas técnicas de deposição utilizadas para a preparação de filmes finos, uma vez que trabalhos recentes do LIEC já cobriram esse tópico^{42,129}.

A apresentação segue, a grosso modo, a ordem cronológica de execução desses experimentos.

2.1 - Preparo de Solução de Citrato de Titânio

Os filmes finos foram preparados a partir do método Pechini, também denominado de método dos precursores poliméricos. O primeiro passo para a produção das resinas poliméricas. e a da produção da resina de citrato de titânio. A rotina para a produção de resina de citrato de titânio está a seguir detalhada.

Utilizar um béquer de dois litros. Nele adicionar 1000 mL de água destilada. Foi empregado o destilador QUIMIS, modelo 341.25 de fabricação brasileira. Controlar a temperatura em cerca de 60°C e manter o sistema homogêneo, agitando, utilizando uma placa aquecedora dotada de agitador magnético. Foram usadas as placas Corning, E.E.U.U., modelo PC-420 e Fisaton, Brasil, modelo 752A.

Pesar em balança de precisão isopropóxido de titânio. Foram utilizadas as balanças OHAUS modelo AS200, de 0,1mg de precisão, de procedência dos Estados Unidos e MARTE, modelo AL500, de 1mg de precisão, de procedência brasileira. O isopropóxido de titânio utilizado é fornecido pela Aldrich, USA, com 97% de pureza.

A partir da pureza do isopropóxido de titânio registrada pelo fornecedor, 97% no caso, e do peso molecular do produto, de 284,25 g, pode-se calcular o número de moles de isopropóxido de titânio. Uma vez definido o número de moles de isopropóxido de titânio, se calcula a massa de ácido cítrico a ser adicionada. Utilizaremos a relação molar ácido cítrico: titânio de 3,0:1,0. Para esse objetivo, tanto poderá ser usado o ácido cítrico anidro, quanto o ácido cítrico hidratado. Os principais fornecedores de ácido cítrico são a Synth, Brasil, pureza 99,5% , para o ácido cítrico anidro e a Merck, Alemanha, pureza 99,5% para o ácido cítrico monohidratado. Para o cálculo da massa de ácido cítrico a ser adicionada, os valores de pesos moleculares a serem usados são de 192,13 g para o ácido anidro e de 210,14 g para o ácido monohidratado. Nesse cálculo, levar também em consideração a pureza dos reagentes, de no caso 99,5% para os dois reagentes.

Adicionar o ácido cítrico ao béquer, mantendo-se a agitação magnética. Não é crítica a velocidade de dissolução do ácido cítrico. Aquecer o conteúdo do béquer para atingir e manter a faixa de temperatura de 80°C a 90°C.

Adicionar o isopropóxido de titânio, na quantidade previamente definida. Colocar um máximo de 10 mL de cada vez. Após cada adição aguardar a sua dissolução completa antes de se proceder à próxima adição.

Ao final do processo a dissolução completa não mais ocorre e assim não mais se obtém uma solução completamente límpida. Após o final da adição do isopropóxido de titânio, é pois normal que a solução fique levemente turva.

Manter a agitação, mas sem aquecimento, do béquer, por um período da ordem de 2 a 4 dias, em virtude de que a dissolução do titânio por meio da sua complexação pelo ácido cítrico é uma reação razoavelmente lenta.

Após esse período de tempo filtrar a solução. A presença de cor levemente amarelada indica algum envelhecimento do reagente isopropóxido de titânio, mas isso é tolerado. A filtração irá alterar a concentração dos íons titânio em solução, mas essa concentração será posteriormente determinada por meio de gravimetria. A determinação da concentração de titânio por gravimetria será, pois, a última etapa da preparação da solução de citrato de titânio.

2.2- Determinação de Concentração de Titânio em Citrato de Titânio por Gravimetria

A determinação da concentração de titânio da solução de citrato de titânio por gravimetria é feita em paralelo em três cadinhos de volume útil superior a 10 mL. Inicialmente os cadinhos são limpos e tarados por meio de aquecimento em forno com atmosfera de ar a 1000°C, por um período de tempo superior a 1 hora. Os cadinhos de pequena capacidade empregados são de fabricação interna do LIEC e os fornos são de fabricação nacional da EDG Equipamentos, modelos EDGCON 3P e 5P.

A seguir, os cadinhos são resfriados, de modo tal a impedir a saturação por água. Pode-se, por exemplo, resfriar os cadinhos no forno até cerca de 300°C e de 300°C até a temperatura ambiente, resfriar em dessecador. Os cadinhos são pesados em balança de precisão mínima de 0,001 g.

Adicionar a cada cadinho 5 mL da solução de citrato de titânio a ter a sua concentração pesquisada. Pesar novamente em balança de precisão.

Após o aquecimento controlado dos cadinhos com solução de citrato de titânio, será possível se obter o peso do sólido contido em cada cadinho, após ter sido submetido ao mesmo tratamento térmico inicial.

A partir de todos esses, pesos e utilizando sempre a média de três ensaios se torna possível determinar a densidade da solução de citrato de titânio e se calcular a concentração em moles de titânio por mililitro de solução e moles de titânio por grama de solução, a partir da hipótese de se considerar o material tratado a 1000°C como TiO₂ puro.

Amostra do pó tratado termicamente a 1000°C foi caracterizado por Difração de Raios-X, com o objetivo de confirmar de que se trata de TiO₂ cristalino. A Figura 2.1 apresenta o difratograma do material obtido a partir da calcinação da solução de citrato de titânio, confirmando a presença de TiO₂ apenas.

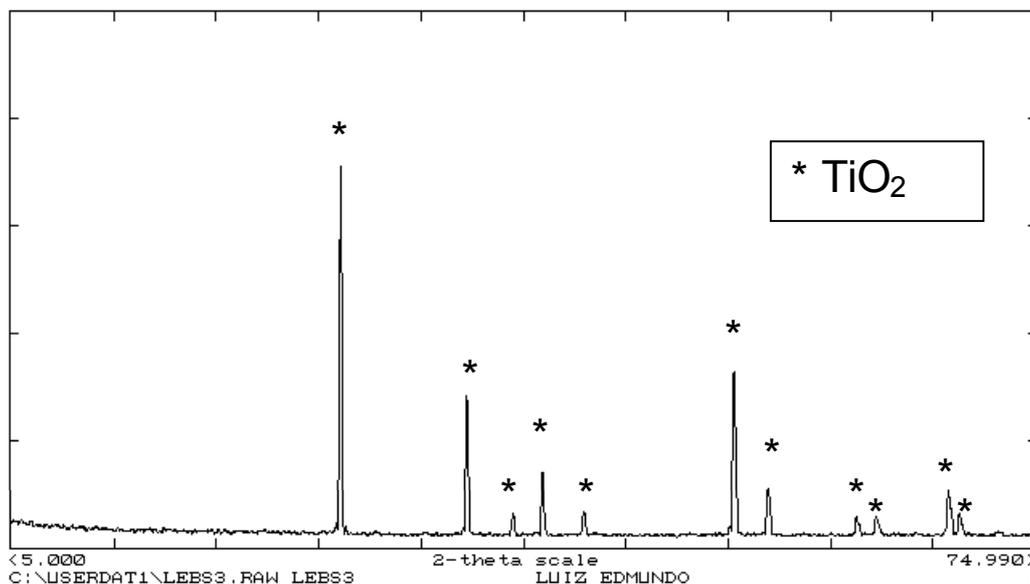


FIGURA 2.1 - Difratoograma do material calcinado obtido a partir da solução de citrato de titânio obtida, confirmando a presença de TiO_2 apenas.

2.3- Preparo de Solução de Citrato de Vanádio V

Alguns filmes finos de SrTiO_3 dopados com vanádio foram preparados. Preferiu-se, em vez de se adicionar o sal de vanádio à resina precursora polimérica, se preparar uma solução de citrato de vanádio V e se adicionar essa solução de citrato à resina precursora polimérica. Para a produção de uma resina de SrTiO_3 não dopado não é aconselhável que a introdução de estrôncio se dê por meio de uma solução de citrato, de modo a se ter a mistura de citrato de titânio com citrato de estrôncio. Essa mistura não é aconselhável para a produção da resina, uma vez não ocorrerá uma dissociação completa dos citratos e se terá uma distância média entre os íons Sr^{2+} e Ti^{4+} muito superior a que se observará quando o estrôncio é introduzido sob a forma de carbonato, por exemplo. Isto é, a mistura de citratos tenderá a uma diminuição da homogeneização dos íons metálicos.

No entanto, no caso de adição de um dopante, a um nível da ordem de 2%, esse efeito não é significativo, possibilitando dessa forma a dopagem por meio de citratos, como o caso do V^{+5} , do Cr^{+3} e do Cr^{+6} .

Com esse efeito se partiu de cerca de 1 g de pentóxido de vanádio V, da Riedel de Haën, Alemanha, pureza 99,5%. Sabe-se que 1 mol de V_2O_5 produzirá dois moles de vanádio. Dessa forma, em função do peso molecular do V_2O_5 , 181,879 g, e da pureza desse reagente, no caso atual de 99,5%, se pode calcular a concentração do V_2O_5 na solução.

A relação molar ácido cítrico / vanádio será mantida igual a 3,0, calculando-se estequiometricamente o peso de ácido cítrico, seja ele monohidratado ou anidro, a ser adicionado posteriormente.

A solução contendo o pentóxido de vanádio V em água é aquecida com placa aquecedora munida de agitador magnético. Controlar a temperatura a pelo menos 60°C a 70°C.

Em seguida adicionar toda a massa calculada de ácido cítrico. Não há necessidade de adição lenta do ácido. Continuar aquecendo e agitando a solução. Inicialmente a solução apresentará um depósito no fundo, da cor ocre do V_2O_5 . A solução, com a agitação e o aquecimento vai-se tornando mais límpida. A cor amarela se torna mais escura. Posteriormente a cor se transforma em verde. Mais tarde o verde se vai mudando para verde azulado e o material vai sendo dissolvido. Ao final a solução é límpida e de coloração azul.

Através da pesagem em balança de precisão de um volume conhecido da solução, medida em balão volumétrico, será calculada a densidade da amostra e assim será possível se reportar a concentração da solução de citrato de vanádio em moles de vanádio por mililitro e em moles de vanádio por grama de solução.

2.4 - Preparo de Solução de Citrato de Cromo III

De maneira análoga, também foram preparados alguns filmes finos de $SrTiO_3$ dopados com cromo III. Preferiu-se, em vez de se adicionar o sal de cromo III à resina precursora polimérica, se preparar uma solução de citrato de cromo III e se adicionar essa solução de citrato à resina precursora polimérica.

Pesa-se em um béquer cerca de 1 g de acetato hidróxido de cromo III, o qual apresenta a fórmula $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2$, em balança analítica com precisão de pelo menos 1 mg. Foi utilizado o acetato hidróxido de cromo III da Aldrich, USA, de 92,8% de pureza, mas quimicamente puro. Sabe-se que 1 mol de $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2$ produzirá três moles de cromo III. Em função do peso molecular de 603,3077 g do $(CH_3CO_2)_7Cr_3(OH)_2$, e da pureza desse reagente, no caso atual de 92,8% se pode calcular a concentração, em moles de Cromo III, da solução. Essa fonte de cromo III é bem mais vantajosa que outros sais de cromo III, de composição mais simples como o $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, o qual, no entanto apresenta dois grandes inconvenientes, o fato de ser higroscópico e o de apresentar um ponto de fusão inferior a 80°C.

A relação molar Ácido Cítrico / Vanádio será mantida igual a 3,0, calculando-se estequiometricamente o peso de ácido cítrico, seja ele monohidratado ou anidro, a ser adicionado posteriormente.

Adicionar água destilada ao béquer contendo o sal de cromo III. Aquecer com placa aquecedora munida de agitador magnético. Controlar a

temperatura a pelo menos 60°C a 70°C. Adicionar toda a massa de ácido cítrico. Não há necessidade de adição lenta do ácido. Continuar aquecendo e agitando a solução. Com a continuação do aquecimento e da agitação, todo o material será dissolvido e a solução será límpida e de coloração esverdeada.

Após se resfriar a solução, através da pesagem em balança de precisão de um volume conhecido da solução, medida em balão volumétrico, será calculada a densidade da amostra e assim será possível se reportar a concentração da solução de citrato de cromo III em moles de cromo III por mililitro e em moles de cromo III por grama de solução.

2.5- Preparo de Solução de Citrato de Cromo VI

Foi produzida a resina de SrCrO_4 . Para a sua produção foi adicionado SrCO_3 à solução de citrato de cromo VI, produzida conforme a seguir.

Coloca-se em um béquer cerca de 2 g de óxido de cromo VI, CrO_3 , pesado em balança analítica com precisão de pelo menos 1 mg. Foi utilizado o óxido de cromo VI da Aldrich, USA, de 99,9% de pureza. Sabe-se que 1 mol de CrO_3 produzirá um mol de cromo VI, cujo peso molecular é de 99,99 g e que a pureza desse reagente é, no caso atual 99,9%. Dessa forma, se pode calcular a concentração, em cromo III, da solução.

A relação molar Ácido Cítrico / Cromo VI será mantida igual a 3,0, calculando-se estequiometricamente o peso de ácido cítrico, seja ele monohidratado ou anidro, a ser adicionado posteriormente.

Adicionar água destilada ao béquer contendo o CrO_3 . Aquecer com placa aquecedora munida de agitador magnético. Controlar a temperatura a pelo menos 60°C a 70°C. Adicionar toda a massa anteriormente calculada de ácido cítrico. Não há necessidade de adição lenta do ácido. Continuar aquecendo e agitando a solução. Com a continuação do aquecimento e da agitação, todo o material será dissolvido e a solução será límpida e de coloração azul escura.

Após se resfriar a solução, através da pesagem em balança de precisão de um volume conhecido da solução, medida em balão volumétrico, será calculada a densidade da amostra e assim será possível se reportar a concentração da solução de citrato de cromo VI em moles de cromo VI por mililitro e em moles de cromo VI por grama de solução.

2.6– Preparação de Resina Pechini

No desenvolvimento do meu trabalho, diversas resinas foram produzidas, quase todas do tipo $\text{SrD}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Isso indica, pois, que os dopantes, D, do titanato de estrôncio foram introduzidos no lugar do titânio, mantendo-se a relação molar $\text{Sr}/(\text{Ti}+\text{D})$ constante e igual a 1,00. O valor de x no presente

estudo variou de 0 a 0,04. O dopante D representa um elemento químico escolhido entre os da lista a seguir: Cr, Al, Y, Nb ou V. A resina de SrCrO₄ foi também preparada.

Como exemplo será apresentado o caso da resina SrY_{0,02}Ti_{0,98}O₃.

Pesar em um béquer cerca de 100 g de solução de citrato de titânio em uma balança analítica com precisão de pelo menos 1 mg. Como a concentração da solução de citrato de titânio é conhecida, pode-se calcular o número de moles de titânio presentes no béquer.

Aquecer o béquer em uma placa aquecedora munida de agitador magnético. Por meio de um termômetro, controlar a temperatura na faixa de 60°C a 70°C. Calcular a quantidade de estrôncio estequiometricamente para se obter uma quantidade de moles de cada metal presente na resina proporcionalmente à fórmula que se pretende obter, no caso SrY_{0,02}Ti_{0,98}O₃.

Analogamente, calcular estequiometricamente a quantidade de dopante, ítrio no caso, para se obter uma quantidade de moles de cada metal presente na resina proporcionalmente à fórmula que se pretende obter, no caso SrY_{0,02}Ti_{0,98}O₃.

Visando a manter a relação molar Ácido Cítrico / Soma dos Metais igual a 3,0, será calculado o aporte adicional de ácido cítrico necessário. Para tanto, inicialmente é calculado o número total de moles de metal presente, correspondente, no caso, à soma do número de moles de Ti, Sr e Y. A soma do número total de moles de ácido cítrico presentes na solução final é obtida somando-se o já adicionado via solução de citrato de titânio com o ácido cítrico a ser adicionado posteriormente. No caso atual, tanto o estrôncio quanto o ítrio serão adicionados através de compostos isentos de ácido cítrico. Para o cálculo do peso de ácido cítrico a ser adicionado deve-se levar em conta se o ácido cítrico é anidro ou monohidratado.

O ácido cítrico suplementar, a ser adicionado, pode ser introduzido no béquer rapidamente. Não há necessidade de uma adição lenta. Manter a temperatura na faixa de 60°C a 70°C. A solução se manterá límpida e incolor.

A adição de estrôncio será efetuada através do sal SrCO₃, cujo peso molecular é de 147,628 g. O carbonato de estrôncio usado é da Riedel de Haën, Alemanha, pureza 97%. O peso de carbonato de estrôncio a ser adicionado é calculado levando-se em consideração o número de moles de Ti, a relação Sr/Ti prevista na fórmula, no caso 1,00/0,98, os pesos moleculares dos sais e as purezas dos reagentes.

A adição do carbonato de estrôncio será efetuada lentamente com a espátula, adicionando-se uma pequena quantidade do sal contido na espátula de cada vez e se aguardando a sua completa dissolução, antes que seja efetuada nova adição. Ao final da adição do SrCO₃ a solução continuará límpida e incolor.

A adição do dopante poderá ser feita ou através de solução de citrato, como no caso do V⁺⁵, Cr⁺⁵ ou Cr⁺⁶ ou poderá ser feita pela adição de um sal. No caso atual, a adição de ítrio será efetuada através do sal Y₂(CO₃)₃, cujo peso molecular é de 359,836 g. O carbonato de ítrio usado é da Aldrich, USA, pureza 99,9%.

Um mol de Y₂(CO₃)₃ corresponde a dois moles de Y. Isso deve ser levado em consideração para o peso de carbonato de ítrio a ser adicionado, além

da fórmula prevista, dos pesos moleculares e as purezas dos reagentes envolvidos. Como a fórmula prevista, no caso atual, é $\text{SrY}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$, a relação molar Sr/Y é de 1,00/0,02.

De maneira análoga ao estrôncio, a adição do carbonato de ítrio será efetuada lentamente com a espátula, como descrito no anteriormente. Ao final da adição do carbonato de ítrio, a solução continuará límpida e incolor.

O próximo passo agora, é o de se adicionar etileno glicol à solução. A massa dessa adição será calculada de modo a que atinja a relação ponderal ácido cítrico: etileno glicol igual a 60:40. Adicionar o etileno glicol à solução. Ela se manterá límpida e incolor

Controlando com o termômetro, subir a temperatura para a faixa $80^\circ\text{C} - 90^\circ\text{C}$. Continuar agitando e manter a solução a essa temperatura com dois objetivos, permitir a formação do polímero entre ácido acético e etileno glicol e reduzir o volume da resina de modo a adequar a sua faixa de viscosidade. A solução continuará límpida e incolor.

Principalmente ao final do processo se deve tomar cuidado especial para que a resina não fique muito viscosa, nem se degrade termicamente.

NOTA 1: O aporte de nióbio foi feito através do complexo amoniacal, $\text{NH}_4\text{H}_2[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, o qual apresenta um peso molecular de 447,065 g, fornecido pela CBMM, Brasil, pureza de 99,9%.

NOTA 2: O aporte de alumínio foi feito pelo nitrato de alumínio, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, o qual apresenta um peso molecular de 375,13 g, fornecido pela Merck, Alemanha, pureza superior a 99%.

NOTA 3: A dopagem do SrTiO_3 com cromo foi efetuada, usando-se a solução de citrato de cromo III.

NOTA 4: A dopagem do SrTiO_3 com vanádio foi efetuada, usando-se a solução de citrato de vanádio V.

NOTA 5: A resina de SrCrO_4 foi produzida a partir de SrCO_3 e da solução de citrato de cromo VI.

NOTA 6: Dependendo do dopante utilizado, a solução de resina manterá a cor devida ao dopante, conservando no entanto a sua limpidez.

NOTA 7: Durante o preparo da resina, ou mesmo por ocasião da redução final do seu volume, necessária para o acerto da viscosidade, pode ocorrer turvação ou até mesmo precipitação na amostra. Esse problema precisa ser corrigido, uma vez que a resina não pode ser filtrada, pelo fato de que isso comprometeria a estequiometria do filme ou pó a ser produzido.

A correção desse problema pode ser feita, ou através do aumento da relação molar ácido cítrico: metal para valores superiores a 3,0 (valor que não foi modificado durante a descrição desse padrão) ou modificando o pH da solução. Nesse último caso se utiliza ou uma solução de NH_4OH para aumentar o pH ou uma solução de HNO_3 para diminuir o pH.

O hidróxido de amônia, NH_4OH , utilizado é da Mallinckrodt, México, com 29,2% em NH_3 . O ácido nítrico, HNO_3 , utilizado é da Synth, Brasil, com 64-66% em HNO_3 . Apesar desses valores aparentemente baixos, ambos os reagentes são considerados quimicamente puros, praticamente isentos de impurezas prejudiciais ao processo. O papel indicador de pH é o modelo Universalinkikator pH 0-14 da Merck, Alemanha.

Durante a preparação da resina $\text{SrNb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$ se fez necessária a adição de NH_4OH até pH 4 para se remover a turbidez da resina. A adição ocorreu duas vezes, uma durante a preparação da resina e outra por ocasião da redução final de volume.

2.7 - Medição da Viscosidade da Resina

No presente trabalho foi utilizada a faixa de viscosidade de 12 a 15 mPa.s para a deposição de filmes finos, tanto pelo método de “dip-coating” quanto pelo método de “spin-coating”.

Com o objetivo de se medir a viscosidade da resina obtida pelo método Pechini, será utilizado o reômetro programável da Brookfield, USA, modelo DV- III. A ele estão acoplados um microcomputador munido de controle de voltagem e um banho térmico controlador de temperatura, modelo TC 500, da própria Brookfield, utilizado para a estabilização da temperatura da amostra em 25°C .

A operação do reômetro é apoiada pelo software RHEOWIN, desenvolvido pelo fabricante do equipamento e já disponível no microcomputador de apoio.

Em função da faixa de viscosidade a ser medida, o “spindle” deve ser escolhido. No caso atual se utiliza normalmente o “spindle” SC4-18.

Assim, usando-se o “spindle” SC4-18, de acordo com as instruções do equipamento, se deve medir em proveta 8 mL da amostra a ser testada e colocar o líquido no porta-amostras. O porta-amostras é introduzido no reômetro. Antes de se proceder ao experimento se deve aguardar até que a temperatura do banho atinja 25°C .

O reômetro iniciará a medição da viscosidade. Aparecerá na tela do microcomputador uma tabela com os registros de: o número da medida, o valor de rpm, de torque, da viscosidade instantânea, da tensão de cisalhamento (“shear stress”) e da taxa de cisalhamento (“shear rate”). Ao final estará disponível uma matriz com essas medidas para um número pré-determinado de pontos experimentais.

O software RHEOWIN permite que seja utilizada uma série de modelos para interpretação dos dados de reometria. Estão disponíveis na versão atual do software os modelos: Bingham, Casson, NCA/CMA Casson, IPC Paste, Power Law e Best Fit.

O modelo Bingham, descrito pela equação (2.1), tem-se mostrado o mais eficiente:

$$p = p_o + \eta D \quad (2.1)$$

Onde:

p = Tensão de cisalhamento, “shear stress” (N/m^2)

p_o = Tensão residual, “yield stress” (N/m^2)

η = Viscosidade plástica, “plastic viscosity” (mPa.s)

D = Taxa de cisalhamento, “shear rate” (s^{-1})

Os valores otimizados dos parâmetros p_0 e η do modelo são apresentados na tela. O valor de μ é reportado como a viscosidade. A unidade atualmente utilizada é a de mPa.s (milipascal x segundo), a qual era antigamente denominada de cP (centipoise). A divisão de valores de p , tensão de cisalhamento em N/m^2 , por valores de D , taxa de cisalhamento em s^{-1} diretamente daria valores em $(N/m^2).(s)$, isto é Pa.s. No entanto, a prática é a de reportar não em Pa.s, mas em mPa.s.

Podem ocorrer casos, principalmente quando a viscosidade é bastante superior a 10 mPa.s, em que o número de dados obtidos não permite que o computador utilize o modelo de Bingham e obtenha, dessa forma, as melhores estimativas para os parâmetros p_0 e η . Nesse caso se pode sugerir, utilizar o modelo Bingham simplificado, através do uso da equação (2.2):

$$\eta = 1000 \Delta p / \Delta D \quad (2.2)$$

Onde

η = Viscosidade plástica, "plastic viscosity" (mPa.s)

Δp = Diferença entre o maior e o menor valores disponíveis de p (N/m^2)

ΔD = Diferença entre o maior e menor valores disponíveis de D (s^{-1})

A Figura 2.2 apresenta um dos reogramas obtidos para a medição das viscosidades das resinas Pechini. Nesse exemplo foi apresentada a resina de $SrV_{0,02}Ti_{0,98}O_3$. A equação de correlação, obtida pelo método dos mínimos quadrados, já inserido no software RHEOWIN foi a da equação (2.3):

$$p = -0,01275 + 13,74 D \quad (2.3)$$

Os valores de p_0 , tensão residual, são normalmente bem baixos, como no exemplo apresentado. Desta forma, se pode considerar as resinas Pechini como fluidos basicamente Newtonianos.

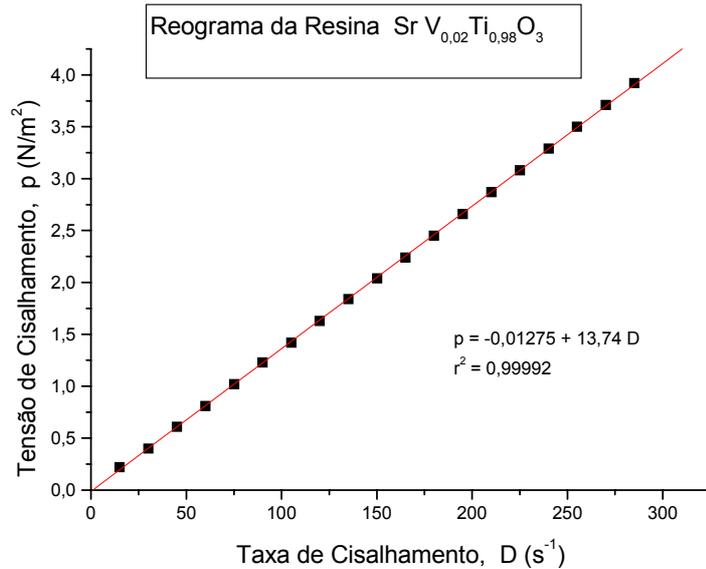


FIGURA 2.2 – Reograma da Resina Pechini SrV_{0,02}Ti_{0,98}O₃ .

2.8 - Acerto da Viscosidade de Resinas Pechini

A viscosidade alvo das resinas Pechini, tanto para deposição por “spin-coating”, quanto por “dip-coating” se situa numa faixa algo ampla, variando dentro de 5 a 20 mPa.s. O controle da viscosidade se torna necessário para controlar a espessura dos filmes produzidos, melhorando a repetibilidade dos valores de espessura. No caso específico da minha tese se optou pela faixa razoavelmente estreita de 12 a 15 mPa.s, a qual foi mantida , tanto para deposições por “spin-coating”, quanto para deposições por “dip-coating”.

O modelo utilizado para esse acerto de viscosidade de resinas tem a sua origem no modelo da correlação linear entre o logaritmo da viscosidade com a composição, presente em diversos modelos da literatura. Esse modelo foi apresentado na 25^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, SBC, em maio de 2002 em Poços de Calda, MG¹³⁰ e no XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, realizado em novembro de 2002 em Natal, RN¹³¹.

No caso específico do modelo matemático de otimização de misturas de carvão da CSN, se utilizava uma equação (2.4), devida a Miyazu, da Nippon Steel Corporation¹³²:

$$\log ddpm = \sum x_i \log ddpm_i \quad (2.4)$$

Onde:

$\log ddpm$ = logaritmo decimal do número máximo de rotações do dial de um plastômetro Gieseler, por ocasião da análise de uma mistura de diversos

carvões. (Vem a ser um valor 100 maior que as rotações por minuto de um plastômetro para medir a fluidez de carvões na faixa de 300 a 500°C.)

x_i = fração ponderal do carvão i , um dos carvões pertencentes à mistura.

$\log ddpm_i$ = logaritmo decimal do número máximo de rotações do dial de um plastômetro Gieseler, por ocasião da análise do carvão i .

No caso de uma mistura com dois carvões, A e B, a equação (2.4) se simplifica para a equação (2.5):

$$\log ddpm = x_A \log ddpm_A + x_B \log ddpm_B \quad (2.5)$$

A literatura¹³³ apresenta diversos modelos de previsão da viscosidade de uma mistura binária de líquidos (η_m) a partir da viscosidade de seus componentes (η_A e η_B). Os principais modelos apresentados são os de Kendall-Monroe, Tamura-Kurata e Taylor, além do modelo de Olney e Carlson, abaixo apresentado pela equação (2.6):

$$\eta_m = (\eta_A)^a (\eta_B)^b \quad (2.6)$$

Aplicando-se logaritmo à equação acima, se pode comprovar que o modelo de Olney e Carlson coincide com o modelo de Miyazu, compare as equações (2.5) e (2.6).

$$\log \eta_m = a \log \eta_A + b \log \eta_B \quad (2.7)$$

Por outro lado, o Catalog 2000¹³⁴ das duas empresas alemãs fornecedoras de produtos químicos para P&D, Gellest e ABCR, apresenta um ábaco para a previsão da viscosidade cinemática de uma mistura de dois silicões líquidos. Nesse ábaco, o logaritmo da viscosidade cinemática é linear contra a fração volumétrica do componente. Facilmente se pode comprovar que isso corresponde a uma relação do tipo Miyazu para a viscosidade cinemática dos silicões líquidos. Como as resinas Pechini diluídas, com viscosidade na faixa de 1 a 20 mPa.s apresentam densidades próximas à da água, se pode concluir que o ábaco Gellest-ABCR para silicões corrobora com o modelo Miyazu.

Visando trazer para a área do LIEC essa modelagem da área de Coqueria, considere que a equação de Miyazu poderia ser extrapolada para a área de resinas Pechini, para o problema específico de se diluir uma resina com viscosidade excessiva até à viscosidade alvo através de água.

Assim, podemos considerar um modelo no qual misturaremos dois líquidos, a resina apresentando viscosidade excessiva e água. A mistura será tal que a sua viscosidade prevista coincidirá com a viscosidade alvo. Para tanto podemos considerar que a fração volumétrica, (não mais ponderal), da resina com viscosidade excessiva é x . Obviamente a fração volumétrica da água de diluição será $(1-x)$. A temperatura padrão escolhida para a medição das viscosidades é de 25°C.

Dessa maneira, a equação de Miyazu foi mudada para a equação (2.8):

$$\ln M = x \ln \eta + (1 - x) \ln \eta_H \quad (2.8)$$

Onde

$\ln M$ = Logaritmo neperiano do valor meta da viscosidade, expressa em mPa.s . No caso de uma faixa, M será a média geométrica entre o limite superior e o limite inferior da faixa.

x = fração volumétrica representada pela resina de viscosidade excessiva numa mistura com água de modo a que a viscosidade final atinja o valor alvo pretendido.

$\ln \eta$ = logaritmo neperiano do valor atual da viscosidade da resina com viscosidade excessiva, expressa em mPa.s

$\ln \eta_H$ = logaritmo neperiano da viscosidade da água a ser usada como diluente, expressa em mPa.s

O valor de η_H , viscosidade da água a 25°C é de 0,89 mPa.s, valor retirado do Perry Handbook of Chemical Engineer¹³³.

Assim teremos:

$$\begin{aligned} \ln M &= x \ln \eta + (1 - x) (-0,11653) \\ x &= (\ln M + 0,11653) / (\ln \eta + 0,11653) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Essa equação (2.9) define que percentual em volume da resina, de viscosidade superior à meta, deve ter numa mistura com água, para que seja atingida a viscosidade alvo.

Seja V o volume em mililitros da resina de viscosidade excessiva. O volume total de solução necessário para que a fração volumétrica correspondente a essa a quantidade de resina muito viscosa seja x será calculado como (V/x) . Conseqüentemente a quantidade necessária de água de diluição, α , para o atingimento da meta de viscosidade é dada pela equação (2.10):

$$\alpha = (V/x) - V \quad (2.10)$$

Essa última equação (2.10) foi aplicada em vários casos com resultados sofríveis. As viscosidades posteriormente obtidas se encontravam aleatoriamente maiores ou menores que as viscosidades previstas.

Levando-se em consideração que acertar a viscosidade de uma resina mais viscosa que o desejado é bem mais fácil do que acertar a viscosidade de uma resina menos viscosa que o que se deseja, se preferiu alterar a equação do modelo para minimizar o risco de se errar para menos na previsão da viscosidade. Dessa forma se preferiu , ao invés da adição de α mililitros, adicionar a metade desse valor, A mililitros. O valor da nova adição A , é dada pela equação (2.11):

$$\begin{aligned} A &= [(V/x) - V] / 2 \\ A &= (V/2) [(1/x) - 1] \end{aligned} \quad (2.11)$$

Entrando com a equação (2.9) na equação (2.11) e elaborando teremos a equação (2.12):

$$A = (V/2) (\ln \mu - \ln M) / (0,11653 + \ln M) \quad (2.12)$$

No caso particular da presente tese, onde se objetiva M na faixa de 12 a 15 mPa.s, podemos substituir M na equação (2.12) pela média geométrica entre o limite superior e o limite inferior da faixa.

$$\text{Assim: } M = (12 \times 15)^{1/2}$$

$$\text{Donde: } \ln M = 2,59648$$

Substituindo $\ln M$ na equação (2.12) pelo seu valor, no caso particular, de 2,59648, teremos, após manipulações algébricas, a equação (2.13).

$$A = V (\ln \mu - 2,59648) / (5,42602) \quad (2.13)$$

Uma vez tendo sido desenvolvida a equação (2.13), ela foi aplicada com o objetivo de diminuir o número de determinações de viscosidades em resinas Pechini até obter a resina na faixa previamente estabelecida de 12 a 15 mPa.s.

A Tabela 2.1 apresenta os resultados obtidos após a implementação desse modelo. Observe-se que o modelo é apenas eficaz quando se pretende reduzir a viscosidade da resina. Nessa tabela, η_1 representa a primeira viscosidade medida, η_2 a segunda medição da viscosidade da resina após a adição de água prevista pela equação (2.13) e assim consecutivamente. Em alguns casos, mesmo tendo sido alcançada a faixa de viscosidade prevista, se preferiu um novo acerto para obter um valor mais central da faixa. Pode-se verificar que, a menos da resina $\text{SrV}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_3$, quando problemas no reômetro impediram a aplicação correta do modelo, a sua aplicação nunca produziu uma resina de viscosidade menor que o limite inferior da faixa.

TABELA 2.1 – Resultados da Aplicação do Modelo de Ajuste da Viscosidade de Resinas Pechini

Resina	Valores determinados de viscosidade (mPa.s)
SrCrO_4	$\eta_1=1,74 \quad \eta_2=2,79 \quad \eta_3=10,82 \quad \eta_4=22,1 \quad \eta_5=14,2$
$\text{SrNb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$	$\eta_1=1,79 \quad \eta_2=15,5 \quad \eta_3=13,7$
$\text{SrNb}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$	$\eta_1=11,1 \quad \eta_2=19,7 \quad \eta_3=14,8$
SrTiO_3	$\eta_1=30,6 \quad \eta_2=15,3 \quad \eta_3=13,9$
$\text{SrCr}_{0,005}\text{Ti}_{0,995}\text{O}_3$	$\eta_1=55,6 \quad \eta_2=14,8 \quad \eta_3=13,8$
$\text{SrCr}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_3$	$\eta_1=30,6 \quad \eta_2=15,0 \quad \eta_3=13,9$
$\text{SrCr}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$	$\eta_1=101 \quad \eta_2=13,9$
$\text{SrCr}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}\text{O}_3$	$\eta_1=20,2 \quad \eta_2=15,5 \quad \eta_3=14,2 \quad \eta_4=13,5$
$\text{SrV}_{0,005}\text{Ti}_{0,995}\text{O}_3$	$\eta_1=39,4 \quad \eta_2=15,7 \quad \eta_3=14,0 \quad \eta_4=13,6$
$\text{SrV}_{0,01}\text{Ti}_{0,99}\text{O}_3(*)$	$\eta_1=330 \quad \eta_2=102 \quad \eta_3=5,89 \quad \eta_4=61,6 \quad \eta_5=15,7$ $\eta_6=13,9$
$\text{SrV}_{0,02}\text{Ti}_{0,98}\text{O}_3$	$\eta_1=244 \quad \eta_2=19,2 \quad \eta_3=15,2 \quad \eta_4=13,7$
$\text{SrV}_{0,04}\text{Ti}_{0,96}\text{O}_3$	$\eta_1=166 \quad \eta_2=13,9$

(*) Ocorreram problemas no reômetro e houve má homogeneização na amostra

Os valores da tabela indicam que já se alcançou algum progresso no sentido de diminuir o número de determinações de viscosidade necessário para enquadrar as resinas Pechini, quando excessivamente viscosas. Faz-se necessário, no entanto, melhorar o procedimento atual para facilitar a adequação de resinas que se apresentem excessivamente fluidas.

Nota 1) Ao se diluir a resina para diminuir a viscosidade, adicionar a quantidade calculada de água à resina. Adicionar à resina os A mL de água. Utilizar água destilada. Homogeneizar com cuidado a mistura da água com a resina viscosa. Sugere-se o uso de agitador magnético, mas sem que a placa esteja aquecida. Observar o desaparecimento gradual da heterogeneidade entre as duas fases, olhando de frente para o béquer que está sendo agitado. Uma homogeneização inadequada gerará uma amostra heterogênea, cujo valor medido de viscosidade não será representativo, nem reprodutível.

2.9 - Preparação do Substrato

A limpeza do substrato é condição imprescindível para uma boa deposição de filmes. A placa de substrato deve ser dividida em pedaços da ordem de 1,0 a 1,5 cm, normalmente na forma de quadrados. A divisão é feita utilizando-se régua e estilete com ponta de diamante.

A próxima etapa, no caso optativa, consiste em submeter os pedaços já cortados de substrato a uma limpeza ultra-sônica. Usar uma solução de detergente em água e um tempo de limpeza de 3 a 10 minutos.

A seguir o substrato é imerso em solução de sulfocrômica, colocada em béquer. A amostra é manuseada por meio de uma pinça, tomando-se o cuidado de se evitar arranhões.

O substrato é lavada em água destilada, preferencialmente se utilizando de uma picete. A pinça deverá também ser lavada para evitar corrosão e contaminação.

Finalmente o substrato é seco para a remoção da água. Normalmente isso tem sido feito por meio de um secador de cabelos. Bons resultados têm sido obtidos com o uso de um forte jato de ar comprimido, que varre com mais facilidade as gotas de água, sem que haja concentração de soluto localizada, devido à evaporação. A limpeza do ar comprimido do LIEC parece ser suficiente para possibilitar essa sua aplicação.

Avaliar a limpeza do substrato por meio de exame visual. O brilho especular deve estar evidente e não são toleradas manchas.

NOTA 1: Apesar da tendência da substituição de sulfocrômica por sulfonítrica, a experiência preliminar do LIEC aponta no sentido da manutenção do uso da sulfocrômica para o caso específico de limpeza de substratos.

NOTA 2: No caso de substrato de ITO, a etapa de limpeza ultra-sônica é fundamental. É utilizado um banho com o detergente EXTRAN a uma concentração em volume de 5% em água. Nesse caso é TERMINANTEMENTE PROIBIDO o uso de sulfocrômica e de sulfonítrica.

2.10 - Deposição de Resina por "Dip-Coating"

O método de "dip-coating" se refere ao método de deposição de um filme de resina através do mergulhamento de um substrato em uma solução de resina, apresentando viscosidade dentro de uma faixa previamente selecionada. As condições de mergulhamento e de retirada do substrato da solução são padronizadas.

Coloca-se em um béquer de diâmetro um pouco maior que o do substrato uma quantidade de resina suficiente para garantir o seu recobrimento. O substrato deverá estar perfeitamente limpo, atendendo ao procedimento de preparação do substrato.

A resina deverá apresentar viscosidade, medida a 25°C, dentro da faixa pré-estabelecida. No caso meu particular a faixa, a 25°C, era de 12 a 15 mPa.s.

A deposição de resina Pechini por "dip-coating" é feita no LIEC utilizando-se o equipamento DIP-COAT fabricado pela CONSTRUMAQ, Brasil. O equipamento se encontra dentro de uma capela modelo TROX TECHNIK, fabricada pela ONDA Comercial Científica Limitada. Ela dispõe de ventilador, iluminação e lâmpada germicida, assim como de manômetro para a indicação da pressão no interior da capela.

O substrato é fixado no aparelho DIP-COAT por meio de uma pinça de ponta fina, com as pontas recobertas por meio de fita Teflon, para não arranhar o substrato. É conveniente marcar um dos dois lados do substrato, exatamente o lado onde NÃO será depositado o filme, para facilitar o reconhecimento posterior da superfície que recebeu o filme. A marca deve ser de tal modo feita que ela resista ao tratamento térmico posterior, por exemplo, por marca de metal sobre um substrato de vidro.

A velocidade de mergulho da amostra na solução de resina não é crítica, podendo ser usada a mais alta disponível do equipamento. É importante que a amostra não mergulhe totalmente dentro da resina, o que acarretaria o molhamento da pinça e uma possível contaminação de uma amostra posterior. Não há necessidade de se aguardar nenhum tempo para proceder à remoção do substrato da solução de resina.

A velocidade de retirada da amostra é crítica e foi mantida constante através de ajuste no equipamento. Medida por meio de cronômetro apresentou o valor de 4,5 mm/min para essa velocidade.

É conveniente limpar o lado previamente marcado da resina, de modo que o filme fique apenas sobre uma das faces do substrato. Utilizar para isso cotonete ou papel higiênico umedecidos. Obviamente, NUNCA TOCAR A FACE DO SUBSTRATO COM OS DEDOS.

Uma pequena quantidade de resina na face oposta pode causar uma aderência indesejada do substrato à folha de alumínio que normalmente recobre a placa aquecida, durante a etapa inicial de tratamento térmico da resina. Ao se tentar retirar o substrato aderido à folha de alumínio, pode ocorrer o risco de riscá-lo com a pinça. Também essa deposição indesejada pode interferir no caso de substratos transparentes.

Após a deposição, colocar o substrato, já com o filme de resina, sobre uma chapa aquecida para iniciar o Tratamento Térmico da Resina.

NOTA 1: O parâmetro mais importante para o controle da espessura do filme é o da velocidade de retirada do substrato da solução de resina. Quanto mais rápida for a retirada, menor será a espessura do filme. Obviamente, a influência da viscosidade da resina já foi levada em conta pela obrigatoriedade dela se encaixar numa faixa pré-determinada.

NOTA 2: Substratos como os de silício e de platina-silício apresentam apenas uma face pré-tratada. Dessa maneira, naturalmente não tem sentido, nesse caso, se marcar a face sobre a qual o filme deverá ser depositado.

NOTA 3: Caso seja necessário produzir filmes de maior espessura, torna-se imperativa a deposição de sucessivas camadas. Estudo do LIEC¹³⁵ estudou o mecanismo de trincamento de filmes finos depositados por “dip-coating” e definiu o limite de 150 nm como o limite máximo de espessura como relação à segurança quanto ao trincamento.

2.11 - Deposição de Resina por “Spin-Coating”

O método de “spin-coating” se refere ao método de deposição de um filme através da adição de gotas ao substrato, seguida de rotação deste a uma velocidade controlada, durante um tempo pré-determinado. A exemplo do método de deposição por “dip-coating”, a viscosidade da resina deve se encontrar dentro de uma faixa previamente selecionada.

A deposição da resina Pechini por “spin-coating” é feita no LIEC utilizando-se o equipamento SPIN-COATER modelo KW-4B, da CHEMAT TECHNOLOGY, E.E.U.U.. O SPIN-COATER se encontra no interior de uma capela QUIMIS, Brasil, de fluxo laminar, provida de lâmpada UV para esterilização (não necessária), de iluminação por lâmpadas fosforescente e de exaustão. Um manômetro indica a pressão no interior da capela.

A limpeza desse equipamento é fundamental. Com esse objetivo, a bacia de deposição do SPIN-COATER é sempre revestida com alumínio e papel.

O substrato sobre o qual será depositada a resina, tem o seu centro posicionado sobre o orifício existente no rotor do SPIN-COATER, localizado no centro da bacia de deposição. Esse orifício está conectado a uma bomba de vácuo, a qual permite a aderência do substrato ao rotor.

O equipamento permite regular os intervalos de tempo de atuação dos dois estágios de rotação. O Timer I indica o tempo de pré-rotação, durante o qual o substrato será submetido a uma rotação mais baixa, da ordem de 1000 rpm. O Timer II registra o tempo durante o qual o substrato será submetido ao valor de rpm escolhido.

Também é possível regular os valores de rpm dos dois estágios de rotação, por meio dos botões Speed I e Speed II. Após alguns ensaios experimentais, se optou, nas deposições por mim efetuadas, pelas condições de ajuste Timer I: 3 s, Timer II: 30 s, Speed I: 1000 rpm e Speed II: 6000 rpm.

Normalmente, antes da deposição se checa as condições. Um dial apresentará o valor da rpm do substrato dividida por 1000. Se o valor for, por

exemplo, 5.87, isso significa que a velocidade angular é de 5870 rpm. A regulagem da velocidade angular durante o período de pré-rotação não é importante e normalmente não é feita. A regulagem da velocidade angular referente ao período do Timer II é fundamental e deve ser efetuada.

Dependendo do substrato, é interessante se fazer uma marca na face oposta à que será submetida à deposição, para facilitar o reconhecimento posterior da superfície que recebeu o filme. A marca deve ser de tal modo feita, que ela resista ao tratamento térmico posterior, por exemplo, por meio de metal sobre um substrato de vidro.

Ao ser efetuada a deposição da resina, ela deverá apresentar a viscosidade dentro de uma faixa pré-estabelecida (no meu caso foi de 12 a 15 mPa.s). A adição da resina ao substrato deverá ser feita através do menor volume possível que garanta o molhamento total do substrato, ANTES QUE ELE SEJA SUBMETIDO À ROTAÇÃO. Isso se consegue utilizando-se conta-gotas ou pelo uso de micropipetas. Caso se utilize uma gota, ela se situará no centro geométrico do substrato. Com duas gotas, depositá-las numa das diagonais do substrato.

Após a(s) gota(s) ter(em) sido espalhada(s), ligar a bomba de vácuo e fazer girar o SPIN-COATER. O substrato será submetido a uma rotação à rpm pré-estabelecida, durante o tempo pré-selecionado.

Remover, com papel higiênico ou cotonete, a solução que por acaso tenha alcançado a face do substrato oposta à que recebeu a deposição. Uma pequena quantidade de resina na face oposta pode causar uma aderência indesejada do substrato à folha de alumínio que normalmente recobre a placa aquecida, durante a etapa inicial de tratamento térmico da resina. Ao se tentar retirar o substrato aderido à folha de alumínio, pode ocorrer o risco de riscá-lo com a pinça. Também essa deposição indesejada pode interferir no caso de substratos transparentes.

Finalmente, colocar o substrato sobre a placa aquecida, para se iniciar o processo de tratamento térmico do filme.

NOTA 1: É possível se proceder a mais de uma deposição de resina antes da amostra ser conduzida ao forno de tratamento térmico. Nesse caso, a amostra antes de ser submetida a nova(s) deposição(ões), deve ter sido levada à chapa quente para a remoção de solventes. No meu caso, a chapa teve o seu controle de aquecimento na posição de 150°C e o tempo de permanência foi de 20 minutos.

NOTA 2: A fórmula de Brinker, equação (2.14), relaciona a espessura final de um substrato recoberto com uma espessura inicial de um líquido, de densidade e viscosidade conhecidas. O líquido é submetido, durante um determinado período de tempo, a uma rotação com velocidade angular constante. A fórmula de Brinker, equação (2.14), explica a necessidade de padronização dos principais fatores para a melhor reprodutibilidade da espessura final dos filmes.

Assim, temos:

$$h(t) = h_0 [1 + (4\rho\omega^2 h_0^2 t / 3\eta)]^{-1/2} \quad (2.14)$$

Onde:

$h(t)$ = Espessura final do filme

- h_0 = Espessura inicial do filme
 ρ = Densidade do líquido
 ω = Velocidade angular
 t = Tempo de rotação
 η = Viscosidade do líquido

2.12 - Tratamento Térmico dos Filmes

O tratamento térmico dos filmes é importante para a definição da sua microestrutura. A padronização do processo de tratamento térmico levará, como consequência, à uma diminuição das oscilações dos resultados das propriedades dos filmes.

O tratamento térmico dos filmes de resina se inicia pela colocação desses filmes sobre placas aquecedoras. No meu caso se utilizou 150°C como a temperatura nominal da placa e o tempo de aquecimento como 20 minutos. A placa aquecedora FISATON modelo 501, Brasil, se mostrou satisfatória.

Caso seja necessário, antes de se proceder ao aquecimento no forno, depositar mais de uma camada sobre o substrato, ele sempre deverá ter o solvente da resina eliminado pela placa aquecedora antes que seja efetuada a deposição da próxima camada.

O tratamento térmico do filme prossegue com o seu aquecimento em forno. Esse aquecimento é normalmente feito ou em atmosfera de oxigênio ou em atmosfera de ar ambiente.

No caso de aquecimento em ar atmosférico, é mais comumente utilizado um forno de um dos modelos EDGCON 3P ou 5P da EDG Equipamentos, Brasil. Utiliza-se normalmente um aquecimento estático, em forno não totalmente vedado, como os acima citados, mas sem o fluxo de gás algum. Trata-se de um forno com câmara paralelepípedica permitindo o controle de três ciclos térmicos através dos parâmetros de taxa de aquecimento, temperatura de patamar e tempo de permanência no patamar. As amostras são colocadas no forno com o cuidado de se manter a identificação.

No caso do aquecimento em atmosfera de oxigênio, se utiliza fornos tubo, dos modelos EDGCON 5P da EDG Equipamentos, Brasil ou FE50RP, da FLYEVER, Brasil. As amostras, nesse caso são colocadas em cadinhos do tipo naveta, os quais são posicionados no centro dos tubos de mulita dos fornos. Os tubos de mulita ou apresentam apenas uma extremidade aberta ou duas. A vedação da extremidade aberta é feita por uma rolha de Teflon envolta em fita de Teflon. A rolha é perfurada, permitindo a entrada de um ou dois tubos de mulita, dependendo do número de extremidades a serem vedadas. Esses tubos trazem o oxigênio e o purgam do tubo. As tubulações de mulita são conectadas a tubos plástico e devem ser de pequeno comprimento para evitar que elas apliquem um torque excessivo às rolhas de Teflon e dificultem a vedação do forno. Um borbulhador é utilizado ao final do sistema de purgação do forno para se verificar a ausência de vazamentos. Utiliza-se normalmente uma vazão de oxigênio da

ordem de 1 litro por minuto. Essa vazão é normalmente medida no fluxômetro da White Martins, calibrado para operação nas condições de 3,5 kgf/cm² de pressão, a uma temperatura de 21°C.

A temperatura de tratamento térmico é função do substrato utilizado e obviamente do escopo do trabalho. No trabalho por mim executado, a maioria dos filmes foi submetida a tratamento térmico estático em ar atmosférico, à temperatura de 300°C, com uma velocidade de aquecimento de 1°C/minuto.

NOTA: Visando à manutenção da limpeza dos filmes, está terminantemente vedado que pós sejam tratados termicamente em fornos reservados aos filmes finos.

2.13 - Tratamento Térmico de Resinas para a Obtenção de Pós Cerâmicos

No método Pechini são obtidas resinas contendo cátions metálicos, obtidas pela complexação desses cátions por meio de ácido cítrico, seguida de polimerização com o uso de etileno glicol. O tratamento térmico dessas resinas até a temperatura da ordem de 700°C produzirá, em função dos cátions usados, óxidos mistos, do tipo ABO_x.

O primeiro passo desse tratamento térmico é a eliminação de água por evaporação. O segundo a pirólise do polímero, acompanhada de combustão. Com isso se elimina a matéria orgânica para que no último estágio se atue basicamente sobre a temperatura para se obter o material no grau de cristalização desejado.

Assim, após a evaporação da água em um béquer contendo a resina, esse béquer é normalmente mantido em placa de aquecimento. Percebe-se o início das reações de pirólise do polímero, traduzidas pelo aumento da viscosidade, enegrecimento do material, formação de bolhas, etc...

Normalmente o béquer é retirado da placa de aquecimento logo após o início das reações de pirólise. Diz-se que o “puff” está começando a ser formado no béquer. Essa formação de “puff” normalmente é continuada pela introdução do béquer dentro de um forno a uma temperatura na faixa de 250 a 350°C.

Esse processo apresenta três inconvenientes visíveis: demora no tempo que se espera para que esteja disponível o único forno do LIEC reservado para esse fim (isso pode demorar alguns dias), sujeira nas vizinhanças desse forno (possibilidade de contaminação) e enorme dificuldade para a limpeza posterior desses béqueres.

O LIEC tem sido bastante atuante na Linha de Pesquisa de Estudo da Fotoluminescência à Temperatura Ambiente de Compostos do Tipo da Perovsquita Amorfo. Dessa forma, tem sido bastante freqüente a necessidade de se obter compostos do tipo perovsquita, praticamente isentos de matéria orgânica e apresentando caráter amorfo. No meu caso específico, titanato de estrôncio amorfo, praticamente isento de matéria orgânica.

O uso da rota clássica, que passa pela obtenção de um “puff” a 300°C em ar pela colocação de um bquer com esse material no único forno disponível, seguida da combustão em forno tubo através de fluxo de ar a 300°C se mostrou bastante inadequado. Tempos de queima em oxigênio superiores a 75 horas têm-se mostrado em muitos casos insuficientes.

Foi discutida dentro do LIEC a hipótese de que a formação de “puff” em atmosfera de oxigênio poderia produzir uma estrutura porosa no polímero pirolisado mais aberta do que aquela produzida pela rota clássica do “puff” produzido em ar. No entanto, alertou-se sobre o risco de que a formação do “puff” em oxigênio poderia induzir o risco de descontroles térmicos localizados, em função da alta exotermicidade da reação de combustão do polímero com o ar, gerando pontos quentes localizados. Nesses pontos quentes a cinética da queima seria aumentada localizadamente, aumentando ainda mais a temperatura e gerando assim regiões com alto grau de cristalinidade.

Com esse objetivo foi feita a formação de “puff” em atmosfera de oxigênio a 350°C por 48 horas. O material exposto a esse tratamento, resina de titanato de estrôncio não dopado, foi caracterizado por meio de difração de raios-X. Foi constatado, Figura 2.3, que o caráter amorfo foi ainda mantido.

No entanto, apesar disso se preferiu optar para que a formação do “puff” fosse efetuada em dois estágios, uma pré-queima em oxigênio a cerca de 280°C por 24 horas, seguida de combustão em oxigênio a 350°C. Assim, a eliminação da maioria do carbono ocorreria a temperatura mais baixa, minimizando o risco de descontrole térmico e perda do caráter amorfo.

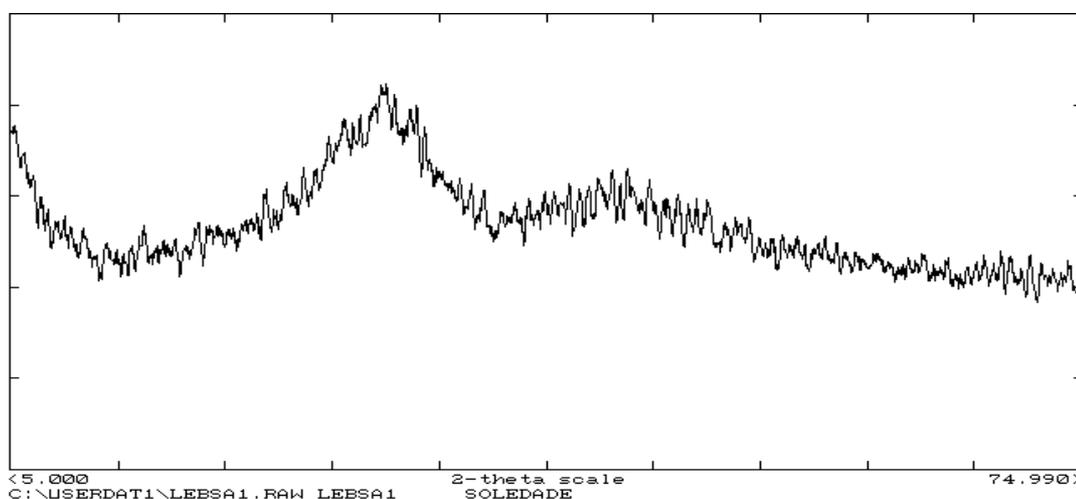


FIGURA 2.3 – Difratograma de raio-X, evidenciando o caráter amorfo do pó de titanato de estrôncio

Os tratamentos térmicos para a obtenção de pós cerâmicos, em meu trabalho foram executados no forno F do LIEC, um forno tubular, modelo FE50RP, da FLYEVER Equipamentos, Brasil. Inicialmente ele foi calibrado, para comparar a temperatura de centro de forno obtida contra o valor do set-point de temperatura escolhido, apresentando resultados satisfatórios.

Também foi feito um levantamento do perfil térmico ao longo do forno. Com esse objetivo, para uma temperatura máxima de 350°C, situada bastante próximo do centro do tubo, a temperatura puntual seria de 350°C + E, variando com a posição ao longo do tubo. Assim, equação (2.15), podemos definir E (°C), como:

$$E = T_p - T_M \quad (2.15)$$

Onde:

E = Erro na temperatura, devido à posição no forno, °C.

T_p = Temperatura na posição P, °C.

T_M = Temperatura máxima do forno, °C.

Foi arbitrado que para os pontos à esquerda do centro do forno, P é menor do que zero, no valor da distância do ponto ao centro do forno. Para a direita do centro do forno, P é maior do que zero, com a mesma definição do seu módulo.

Com as medições de temperatura efetuadas, foi obtida, e apresentada na Figura 2.4, a equação (2.16), equação de correlação, com um r^2 de 0,9996

$$E = -2,422 - 1,302 P - 0,560 P^2 \quad (2.16)$$

Onde:

P = Distância do ponto ao centro do forno (cm). $P < 0$ para os pontos à esquerda e $P > 0$ para os pontos à direita do centro do forno.

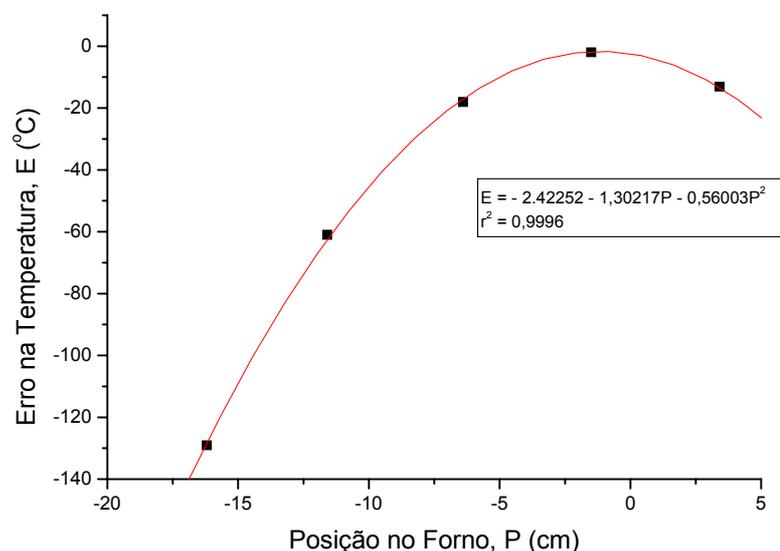


FIGURA 2.4 - Perfil das temperaturas ao longo do Forno F do LIEC.

Assim se desenvolveu o presente método apresentado a seguir. Duas amostras são colocadas no forno, ambas em navetas de cerca de 10 cm de comprimento. Enquanto uma amostra é posicionada no centro do forno e é assim tratada com oxigênio a 350°C, a outra apresenta o seu centro a cerca de 10cm do centro do forno. Para $P = -10$ cm na equação acima, $E = -71$ °C. Com isso, ela

sofre um pré-tratamento em oxigênio a cerca de 280°C, vide Figura 2.4. Dessa forma, o “puff” é formado a cerca de 280°C e duas amostras são tratadas com oxigênio ao mesmo tempo.

Normalmente se utiliza uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto e um tempo de permanência de 24 horas. A amostra pré-tratada estará submetida a cerca de 280°C e a amostra tratada a 350°C. Com isso o tempo necessário de tratamento térmico caiu para 24 horas.

Aquecer, em bécquer graduado, 10 mL de resina a ser transformada em “puff”, pré-tratada termicamente, em placa de aquecimento.

1) Colocar sobre a resina um cadinho cerâmico em forma de naveta, de dimensões aproximadas 100x30x10 mm, para ser pré-aquecido.

2) Interromper o aquecimento do bécquer quando o volume da resina no interior do bécquer cair para 5 mL. Verter a resina no cadinho naveta cerâmico pré-aquecido.

3) Uma certa quantidade da resina se evaporará imediatamente, conforme pode ser observado. Continuar o aquecimento do cadinho contendo a resina. A evaporação da resina visível cessará em breve, iniciando-se a pirólise do polímero. Pode ser observado o rápido aumento da viscosidade da resina, enquanto continua a emissão de gases. Os gases, percolando um líquido de viscosidade alta dá origem à formação de bolhas, com o aumento do nível da fase líquida no cadinho. Normalmente a quantidade colocada no cadinho especificado não dá origem a vazamentos, mas o operador deve estar atento à necessidade de remover momentaneamente o cadinho por meio de uma pinça. O material sofre também enegrecimento, principalmente o material do fundo do cadinho. Com o passar do tempo, a formação de bolhas começa a diminuir.

4) Nesse ponto remover o cadinho contendo a resina em processo de formação de “puff”. Resfriar, tomando o cuidado de não danificar o cadinho por choque térmico.

5) O chamado forno F do sala de fornos para pós do LIEC, um modelo FE50RP da FLYEVER Equipamentos se mostrou adequado para o pré-tratamento térmico e para o tratamento térmico. Todas essas atividades foram efetuadas no mesmo forno, com o objetivo de minimizar erros devidos a variações de temperatura. Esse forno tubo é munido de um tubo de mulita, de 530 mm de altura e 50 mm de diâmetro, apresentando as duas extremidades abertas. Duas rolhas de TEFLON foram posicionadas nas duas aberturas. As duas apresentam orifício central, que foram ocupados por tubos de mulita da ordem de 10 mm de diâmetro. Esses tubos de mulita apresentam altura inferior a 200 mm, com o objetivo de não fornecer um torque excessivo que facilite vazamentos no forno. Um dos tubos está ligado à alimentação de oxigênio e outro à saída dos gases, por meio de tubulações flexíveis. O tubo de saída está conectado a um borbulhador para se visualizar a ausência de vazamentos.

6) Normalmente duas amostras são colocadas no interior do forno tubo. A amostra a receber o tratamento térmico se posiciona no centro do forno e uma segunda amostra, a receber o pré-tratamento está a uma distância maior da extremidade de carregamento do forno do que a outra.

7) Para seguir o procedimento desenvolvido, utilizar uma haste metálica, com punho de madeira. Marcar com caneta hidrográfica sobre a haste

um comprimento, L, equivalente à distância entre a abertura de carregamento do tubo e a extremidade mais próxima do cadinho, quando posicionado de modo a que o centro do cadinho coincida com o centro do forno. O valor de L é calculado de acordo com a equação (2.17):

$$L = f + 0,5w - 0,5b \quad (2.17)$$

Onde:

L = Distância entre a abertura de carregamento do tubo e o final do cadinho situado no centro do forno. Essa mesma distância é marcada sobre a haste metálica, mm.

f = Distância entre a abertura de carregamento do tubo e a parede externa do forno, mm.

w = largura do forno, mm.

b = comprimento do cadinho, mm.

8) Colocar o cadinho que receberá o pré-tratamento térmico, de modo que a sua extremidade mais próxima da abertura de carregamento do tubo se encontre a uma distância, L, como descrito anteriormente.

9) Colocar o segundo cadinho, o qual receberá o tratamento térmico de modo que as duas extremidades dos cadinhos se toquem.

10) Dessa forma, de acordo com os estudos de distribuição de temperatura do forno, uma amostra estará sendo pré-tratada a 280°C e a outra tratada a 350°C.

11) Conectar ao forno tubo o sistema para permitir o fluxo de oxigênio. O sistema, descrito no item 6, contém as rolhas de teflon, as hastes de mulita de cerca de 10 mm de diâmetro, as tubulações plásticas e o borbulhador.

12) Varrer o forno tubo com o fluxo de oxigênio. O que se pretende é um fluxo mínimo, para manter a atmosfera de oxigênio, tomando-se o cuidado de se evitar vazamentos. A vazão nominal usada é de 1 litro/minuto, medido em fluxômetro da White Martins, o qual foi calibrado nas condições de 3,5 kgf/cm² e temperatura de 21°C.

13) As condições do ciclo térmico são de 350°C de set-point, tempo de permanência no patamar de 24 horas e velocidade de aquecimento de 1°C/minuto.

14) Após o término do período de encharque térmico, o resfriamento da amostra é normalmente realizado sem o fluxo de oxigênio, com o objetivo principal de redução de custos. Para isso o fluxo de oxigênio é interrompido, fechando-se o fluxômetro. A velocidade de resfriamento não é crítica, mas é necessário defini-la por ocasião da programação do ciclo térmico, assim como também a temperatura final de resfriamento, normalmente próxima da temperatura ambiente, bem como um tempo de permanência da amostra a essa temperatura mais baixa, valor normalmente irrelevante.

15) Após ter sido pré-tratada termicamente, a amostra é removida e é submetida a moagem manual em almofariz. É necessário bastante cuidado para que não fique retida no almofariz uma quantidade excessiva de material, ocasionando perdas. Como a reação de combustão, nessa faixa de temperatura, é controlada pela difusão, o aumento da superfície a ser submetida à combustão diminui a distância de difusão e aumenta a velocidade de eliminação de carbono.

16)Após a moagem a amostra volta ao forno para ser tratada termicamente. Uma outra amostra estará sendo pré-tratada. As condições apresentadas nos itens 13 e 14 se referem às utilizadas para produzir pós amorfos com um tempo de forno menor que os que se obtinham anteriormente.

17)Para a preparação de pós cristalinos se utilizará temperaturas maiores, de modo que normalmente não se faz necessário o uso de oxigênio. No meu trabalho experimental as condições utilizadas para isso foram de 700°C, durante 5 horas de permanência e com uma velocidade de aquecimento de 5°C/minuto. As condições de resfriamento não foram críticas.

18)Após o resfriamento da amostra tratada termicamente, o pó é novamente moído, conforme o item 16. Mais uma vez se deve evitar perda substancial da amostra durante a moagem.

19)Após o tratamento térmico e moagem, o pó é guardado em recipiente adequado, normalmente saco plástico ou vidro. O material é identificado com informações sobre a composição do pó, do tratamento térmico a que foi submetido, assim como data de obtenção do pó e nome do operador.

NOTA 1: Considera-se que a obtenção de pós amorfos, praticamente isentos de matéria orgânica pode ser obtida por um processo ainda bastante mais rápido do que o descrito. Esse novo processo utilizaria um equipamento conhecido no exterior como “Low Temperature Asher”. Tal equipamento permite a queima de matéria orgânica por meio de átomo não ligado de oxigênio, permitindo temperaturas máximas menores que 200°C e tempos bem menores. Até o momento não se conseguiu um contacto com os fornecedores desse equipamento, tendo falhado os contactos com centros de pesquisa que o utilizam no exterior, como Penn State.

NOTA 2: Difractograma apresentado em anexo demonstra o caráter amorfo de um pó de titanato de estrôncio preparado por esse procedimento. Além disso, os resultados do Laboratório de Semicondutores do DF confirmando a presença de fotoluminescência em pós preparados por esse procedimento, reitera a sua validade.

2.14 - Determinação do “Gap” Ótico e dos Parâmetros E_1 , A_1 , E_t e A_t em Filmes Finos e em Pós Cerâmicos por UV/Visível

O resultado dos espectros UV/Visível é uma tabela, para uma faixa de comprimentos de onda de normalmente 200 a 800 nm, dos respectivos valores de transmitância, para filmes, e de reflectância para pós.

O presente procedimento visa a descrever as diversas etapas percorridas com o objetivo de, a partir desses resultados de UV/Visível se obter o “gap” ótico e demais parâmetros óticos desses filmes e pós.

No presente procedimento se utilizou o software Origin 5.0.

1)Criar um arquivo Origin a partir dos dados do espectro UV/Visível.

2)Criar uma coluna com os valores de energia, em eV, correspondente a cada comprimento de onda. Utilizar a equação (2.18):

$$E = 1240 / \lambda \quad (2.18)$$

Onde:

E = Energia dos fótons (eV)

λ = Comprimento de Onda (nm)

3) De maneira análoga, criar nova coluna. Se se tratar de filme, dar a ela o nome Alfa, (α). O seu valor será dado pela lei de Beer, na forma da equação (2.19) :

$$\alpha = - \ln (T/100) / x \quad (2.19)$$

Onde:

α = Absorbância do filme (cm^{-1})

T = Transmitância do filme (%)

x = Espessura do filme (cm)

4) No caso de pós, a lei de Beer não se aplica, pela própria indefinição de caminho ótico. Podemos criar, ocupando uma nova coluna, uma nova variável, a qual chamaremos de Rô (ρ), uma espécie de refletividade intrínseca, definida pela equação (2.20):

$$\rho = - \log (R/100) \quad (2.20)$$

Onde:

ρ = Refletividade intrínseca (adimensional)

R = Reflectância do filme (%)

5) É bastante comum que o modelo de Wood and Tauc¹³⁶ seja utilizado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós cerâmicos. Esse modelo divide o espectro em três regiões:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).

- Região B: Região dos valores médios de E.

- Região C: Região dos baixos valores de E.

6) Normalmente apenas é levantado o valor de E_g , "Gap" Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A. Os termos presentes na equação (2.21) que descreve a região A, já foram explicitados, à exceção do termo E_g .

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (2.21)$$

Onde:

E_g = "Gap" Ótico do Filme (eV)

7) Para a determinação de E_g se deve partir da equação anterior. Ela nos leva à equação (2.22):

$$(E\alpha)^n = E - E_g \quad (2.22)$$

Assim, ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ contra E, será possível calcular o valor de E_g como o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero.

8) Dessa forma será traçado o gráfico de $(E\alpha)^n$, que será representado por IT(n), contra E, energia do fóton. A unidade do índice IT(n) é de $(\text{eV})^n(\text{cm})^{-n}$, para o caso de filmes cuja espessura é conhecida e de $(\text{eV})^n(\text{u.a.})^{-n}$ para os demais casos, quais sejam os de filmes de espessura não conhecida e de pós.

9) O software Origin permite, ao ser feito o gráfico acima descrito se calcular a equação de correlação entre IT(n) e E, assim como o coeficiente de regressão linear (r).

10) Calcular a raiz da equação linear recém-obtida. E_g será o valor dessa raiz, expresso em eV.

11) O gráfico será apresentado com as informações da equação de correlação entre $IT(n)$ e E , do valor do “gap” ótico E_g expresso em eV e com o valor de r^2 , o quadrado do coeficiente de correlação r .

12) Em muitos casos, a determinação do “gap” ótico é suficiente. Há, no entanto, ocasiões em que também se torna necessário definir as equações das regiões B e C.

13) Essas informações podem ser obtidas analisando os trechos lineares dos gráficos do logaritmo neperiano da absorvância, contra E , a energia do fóton.

2.15 - Preparação de Amostras de Filmes Finos para Determinação de Espessura pelo MEV

A determinação de espessuras de filmes finos é bastante importante para a sua caracterização ótica e elétrica. Isso porque diferentes espessuras levarão a diferentes resultados de propriedades tais como absorvância, fotoluminescência, ... A fotoluminescência de um filme é comumente reportada como intensidade normalizada pela espessura. A seguir é descrito o método utilizado para a determinação da espessura de um filme fino.

1) Inicialmente cortar o filme fino, de modo a se obter uma seção transversal, a qual será posteriormente examinada pelo MEV. Para isso se utilizar de uma régua e de um estilete com ponta de diamante. O corte do substrato se dá pelo lado oposto ao lado sobre o qual foi depositado o filme.

2) A amostra para a medição de espessura normalmente é da ordem de 3mm pelo comprimento total do substrato. Isso é feito com o objetivo de conservar um tamanho da amostra suficientemente grande que possibilite a realização de testes de caracterização elétrica, mesmo após a determinação da espessura do filme.

3) Limpar o suporte específico para a determinação de espessura pelo MEV. Utilizar acetona, até que esteja visualmente limpo.

4) Colar o filme sobre o suporte usando apenas uma gota da cola condutora de prata.

5) Fazer o contacto elétrico, através da colocação de uma pequena quantidade de cola de prata. A quantidade será apenas suficiente para cobrir cerca de 1 mm e ela será colocada na ponta da seção transversal do filme, no lado oposto ao que será examinado pelo MEV.

6) As amostras, devidamente identificadas, deverão ficar guardadas em um ambiente fechado e protegido contra a umidade.

7) No laboratório do MEV, as amostras serão inicialmente recobertas com ouro. Será observada a superfície da seção transversal do filme (vide Figura 3.5). Dessa forma se pode avaliar visualmente a homogeneidade do filme e a sua aderência. A espessura de cada filme é medida, posicionando-se um cursor na interface substrato/filme e o outro na superfície externa do filme. O MEV dispõe de

um sistema automático que mede o distanciamento entre esses dois cursores. Esse sistema é previamente calibrado, por meio de um padrão.

2.16- Preparação das Pastilhas de Pós Cerâmicos para a Determinação do Espectro de Fotoluminescência

Visando a melhorar a repetibilidade e a reprodutibilidade do processo de determinação do espectro de fotoluminescência de pós cerâmicos, o Laboratório de Semicondutores do DF da UFSCar sugeriu que as amostras do LIEC fossem encaminhadas àquele laboratório sob a forma de pastilhas, ao invés de pós. Considerou-se que as compactações manuais feitas aleatoriamente pelo operador do DF aumentavam o erro experimental do processo.

Com esse objetivo, se procedeu à confecção de pastilhas no LIEC. Tomou-se também o cuidado de padronizar o processo, visando à diminuição da variabilidade global do processo. O método utilizado está descrito a seguir:

1) Pesar em balança analítica com precisão mínima de 1mg uma massa de $0,300 \pm 0,003$ g do pó cerâmico a ser conformado como pastilha. O pó deverá ter sido previamente moído manualmente em almofariz.

2) Utilizar o molde de compactação de pastilhas do LIEC com o diâmetro da ordem de 9 mm. Colocar as 0,30 g do pó no molde e montá-lo para ser compactado.

3) Prensá-lo manualmente, utilizando a prensa Schwing Siwa, Brasil, do LIEC, com capacidade de compactação de até 15 toneladas. Aumentar lentamente a pressão até atingir 1000 kg de carga. Retirar a pressão lentamente. Novamente aumentar a pressão, lentamente, até atingir 1500 kg de carga. Manter essa carga por 30s. Despressurizar a pastilha também lentamente.

4) Para a desmoldagem, apoiar o molde sobre dois suportes de igual altura, posicionados sobre as duas laterais do molde, de modo a permitir o livre deslocamento do êmbolo e da pastilha.

5) Desmoldar com cuidado, recolhendo a pastilha com a parte chata de uma espátula, de modo a se evitar a queda da pastilha.

6) Antes de se proceder à próxima conformação da pastilha examinar as peças individuais do molde e proceder à limpeza dos mesmos sempre que houver risco de contaminação ou de mau funcionamento do sistema de compactação.

7) Guardar cada pastilha separadamente. Ela poderá ser colocada em envelope plástico ou em um pequeno recipiente de plástico ou de vidro.

8) Reportar no envelope o material, as condições de tratamento térmico, a data da fabricação da pastilha e o nome do operador.

2.17 – Determinação dos Espectros de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência foram obtidos nos laboratórios de Semicondutores do Departamento de Física da UFSCar. As amostras foram

analisadas a temperatura ambiente. O equipamento utilizado foi um duplo monocromador Jobin – Yvon, modelo U 1000, de fabricação francesa, acoplado a um fotomultiplicador de GaAs refrigerado. A excitação das amostras foi feita com laser de argônio, com os comprimentos de onda de 514,5 nm, 488 nm e 457,9 nm.

A Figura 2.5 apresenta foto do ensaio para a obtenção de um espectro de fotoluminescência⁷³. Pode-se perceber o feixe de luz azul do laser de excitação da amostra. A maior parte da luz é refletida, com o mesmo comprimento de onda, mesma cor. Nota-se no entanto, uma luz amarela, referente à emissão fotoluminescente da amostra.

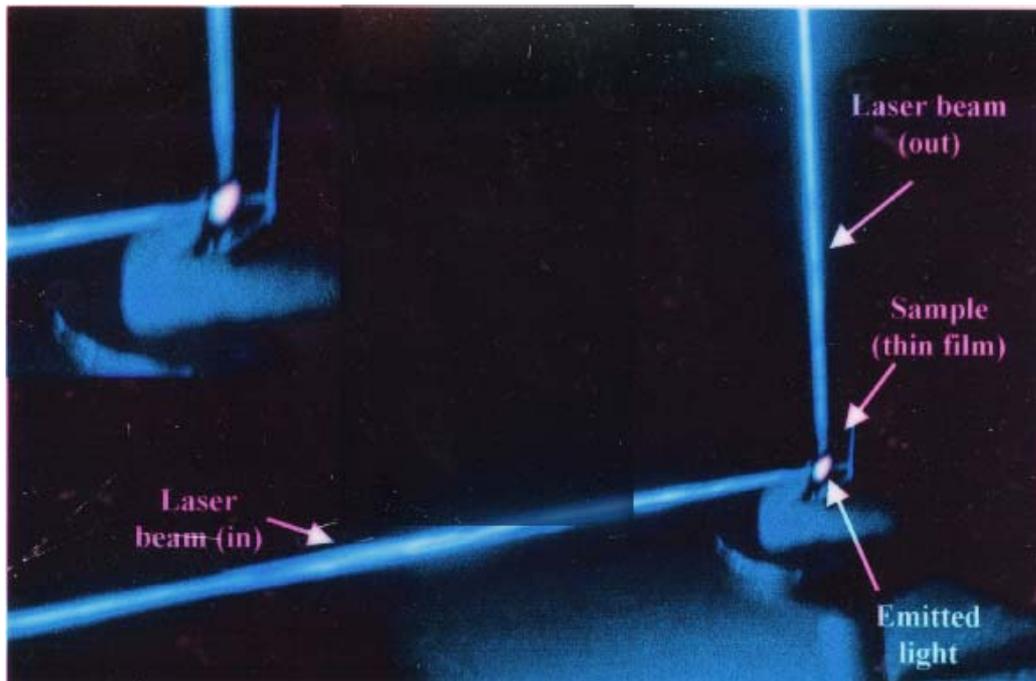


FIGURA 2.5 – Foto do ensaio para a obtenção de um espectro de fotoluminescência nos Laboratórios de Semicondutores do Departamento de Física da UFSCar⁷³. Pode-se perceber o feixe de luz azul do laser de excitação da amostra. A maior parte da luz é refletida, com o mesmo comprimento de onda, mesma cor. Nota-se no entanto, uma luz amarela, referente à emissão fotoluminescente da amostra.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Considerações Gerais

As recentes publicações do laboratório demonstraram que titanatos amorfos do tipo ABO_3 , em que $A = Pb, Ca, Sr$ e Ba , sintetizados por um processo químico, em meio aquoso, denominado método dos precursores poliméricos, apresentou intensa fotoluminescência (FL) à temperatura ambiente^{71,137-141}. Reportou-se diversas propriedades interessantes desses titanatos amorfos, incluindo o fato de que o comprimento de onda da emissão de FL está relacionado com o comprimento de onda da excitação e que os fenômenos de FL estão relacionados com o estado amorfo. Esses estudos revelaram importantes aspectos. Um simples processo químico, à base de água, foi usado permitindo que titanatos amorfos fossem processados a temperaturas tão baixas quanto $250^\circ C$, sob a forma de filmes finos ou de pó.

Procurou-se posteriormente estender o estudo para compostos amorfos, que fossem estruturados em diferentes oxianions metálicos com propriedades óticas semelhantes às dos titanatos. Para selecionar esses outros oxianions, utilizou-se um conceito clássico baseado em óxidos metálicos formadores e modificadores de rede¹⁴².

De acordo com esse conceito clássico, os óxidos metálicos podem ser classificados como formadores de rede e modificadores de rede¹⁴³. Os óxidos formadores de rede têm uma natureza eminentemente covalente e podem formar redes tridimensionais de oxianions e os modificadores um caráter fortemente iônico.

Baseado nesse conceito, outros formadores de rede podem ser antevistos apresentando os mesmos fenômenos de FL apresentados pelos compostos de oxianions de titânio. Esses formadores de rede precisam estar estruturados em metais cuja química forme preferencialmente oxianions complexos, no qual os metais se apresentem como hexacoordenado, na forma de um octaedro com simetria O_h (Ti, Nb, Zr, V, Ta) ou tetracoordenados, na forma de um tetraedro de simetria T_h (Mo, W).

Metais que preferencialmente formem cátions, tais como: Li, Na, K, Ca, Ba, Sr, e Pb, podem ser usados como modificadores de rede. Os modificadores de rede podem promover ou aumentar a formação de oxigênio não ligado (NBO), em uma rede tridimensional, o que contribui para o comportamento fotoluminescente. Baseado nesses conceitos, o propósito foi o de processar materiais cujas estruturas são semelhantes às descritas na Figura 3.1.

Consistentemente com essas idéias, filmes finos amorfos, compostos de ânions diferentes com intensa emissão de FL à temperatura ambiente foram obtidos por intermédio de deposição sobre substratos de Si(100) e de vidro. A Tabela 3.1 descreve as propriedades dos compostos avaliados em diferentes trabalhos.

Todos os compostos amorfos, investigados por meio de espectros de Raman, por difração de raios-X (DRX) e por espectroscopia de UV-Visível, apresentaram um comportamento similar. A intensidade da FL decrescia ou

desaparecia quando o material estava ordenando-se ou ordenado (na forma cristalina), respectivamente.

Os filmes finos amorfos apresentavam bordas óticas e caudas de Urbach típicas nas curvas de dependência espectral da transmitância.

Constatou-se que a intensidade de FL em titanatos e em niobatos variava de acordo com a concentração de modificadores de rede, alcançando um máximo, seguido por um decréscimo.

Uma pequena concentração de NBO é esperada de um material amorfo, sem modificador de rede, como por exemplo os óxidos amorfos puros TiO_2 e Nb_2O_5 , decorrendo disso uma baixa FL.

Do ponto de vista científico, os resultados obtidos nos laboratórios do LIEC, Tabela 3.1, apresentam uma nova classe de materiais amorfos baseados em óxidos de um metais de transição formadores de rede, os quais possuem as propriedades óticas típicas de semicondutores amorfos^{71,137-140}.

O comportamento da FL pode ser modificado pelo uso de diferentes formadores e modificadores de rede, Figura 3.1. Do ponto de vista tecnológico, essas pesquisas indicam uma nova classe de materiais com intensa e modulada fotoluminescência à temperatura ambiente. Esses materiais podem ser preparados a baixa temperatura (abaixo de 350°C) na forma de filmes finos. Não há a necessidade de equipamentos ou reagentes dispendiosos, nem de controle especial de atmosfera ou mesmo de uma câmara de vácuo para a deposição de filmes finos desses materiais.

Os requisitos mínimos para se produzir óxidos amorfos de metais de transição com comportamento fotoluminescente são descritos a seguir. Em primeiro lugar, os metais apropriados são aqueles cuja química forme preferencialmente oxianions complexos em que o metal seja tetra ou hexacoordenado pelos íons oxigênio. Em segundo lugar, o método químico empregado deve favorecer a formação de uma fase inorgânica amorfa, essencialmente formada de oxianions com uma simetria octaédrica (NbO_6 , TiO_6 ou ZrO_6) ou tetraédrica (WO_4 , MoO_4). Finalmente, um modificador de rede que promova ou aumente a formação de NBO deve ser usado, um metal cuja química dê preferência à formação de cátions.

O fato de que anteriormente a análise se prendeu mais à importância dos complexos d^0 e no momento se comenta de formadores e modificadores de rede se trata, apenas aparentemente, de uma nova visão. Isso porque ambas as abordagens são correlatas. Os cátions formadores de rede estudados na Tabela 3.1, a saber, Nb^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mo^{6+} , W^{6+} , V^{5+} e Cr^{6+} , todos eles formam os complexos denominados d^0 em trabalho de Blasse⁴⁰. Deve-se ressaltar que os trabalhos mais antigos estudavam a fotoluminescência desses óxidos complexos cristalinos, a qual é, sem sombra de dúvida, bem menor que a fotoluminescência desses compostos no estado amorfo e via de regra a baixa temperatura.

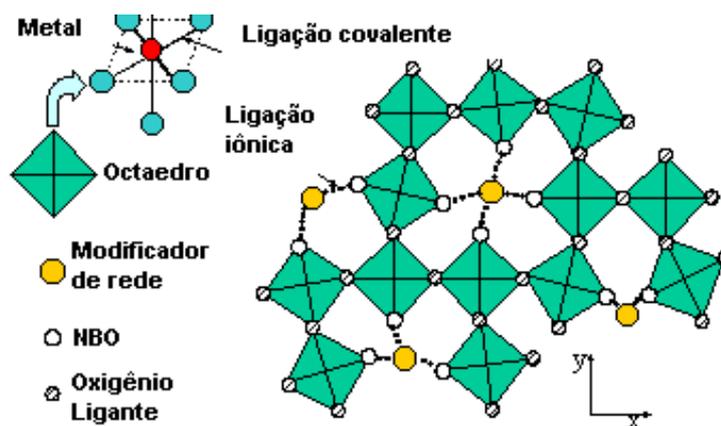


FIGURA 3.1 – Diagrama mostrando os formadores e os modificadores de rede de óxidos complexos e a formação do oxigênio não ligado, NBO⁷³.

TABELA 3.1 – Características da Emissão Fotoluminescente dos Diferentes Compostos Amorfos Avaliados

COMPOSTO	Comprimento de Onda ^(a) do Pico de Emissão (nm)	Intensidade Normalizada	Referência
LiNbO ₃	563	Intensa	73
NaNbO ₃	576	Intensa	73
PbZrO ₃	543	Intensa	73
SrZrO ₃	533	Intensa	73
BaZrO ₃	590	Intensa	73
CaZrO ₃	537	Intensa	73
Pb(Zr,Ti)O ₃	578	Média	73
SrMoO ₃	555	Média	73
PbMoO ₃	580	Média	73
SrWO ₃	569	Intensa	73
PbWO ₃	565	Intensa	73
SrVO ₃	540	Fraca	73
SrCrO ₄	564	Fraca	Presente Trabalho

^(a) Amostra excitada em um comprimento de onda de 488 nm.

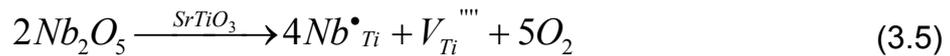
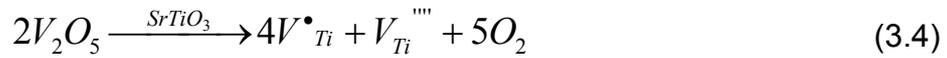
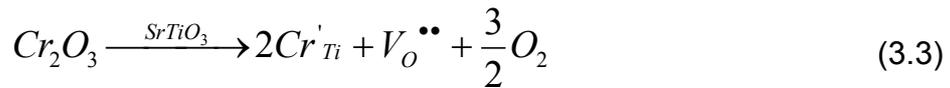
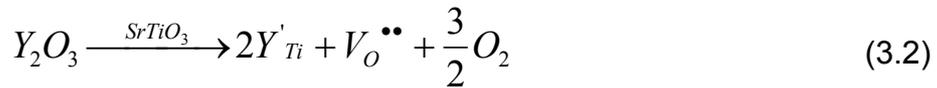
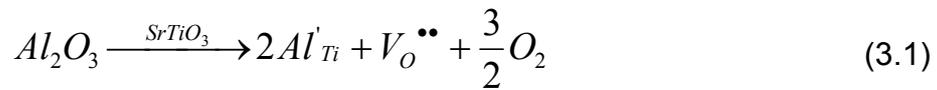
O conceito de NBO e de metal formador de rede pentacoordenado são também correlatos. A distância maior entre o metal formador de rede e o sexto átomo de oxigênio dificulta a formação de uma ligação química, podendo tornar esse sexto átomo de oxigênio não ligante. No caso do composto Na₂TiGeO₅¹¹¹, por exemplo, ele é considerado como pentacoordenado, uma vez que a menor distância Ti-O é de 1,72 Å. Quatro distâncias Ti-O são de 2,0 Å, enquanto que o sexto átomo de oxigênio está distante 3,44Å do átomo de Ti.

Neste caso existe uma transferência de elétrons do “cluster”, com oxigênio não ligante, para o “cluster” saturado. Isto produz no sistema a formação

de buraco (h^*)-elétron (e') entre os vários “clusters” vizinhos, doravante denominados “clusters” polarizados.

Cabe agora apresentar os resultados obtidos no estudo da fotoluminescência de filmes finos de titanato de estrôncio. Foram estudados filmes não dopados, amorfo e cristalino, assim como filmes amorfos dopados com Al, Y, Cr, Nb e V. Os dopantes Al^{3+} , Cr^{3+} e Y^{3+} representam íons receptores, enquanto que os dopantes Nb^{5+} e V^{5+} representam os íons doadores.

Nos titanatos dopados com esses metais haverá formação de defeitos, os quais, associados aos “clusters” polarizados, poderão aumentar ou diminuir a fotoluminescência. É proposto um modelo, baseado na formação de vacâncias para a formação desses defeitos. Esse modelo pode ser caracterizado pelas equações abaixo, apresentados com a notação Krieger-Vogel¹⁴⁴.



3.2 – Estudo por meio de DRX e MEV

O caráter amorfo dos filmes e pós tratados a 300°C foi avaliado por meio de difração de Raios X (Siemens, D5000) usando-se ângulo incidente rasante. Conforme já foi comentado anteriormente, o tratamento térmico das amostras de filmes finos amorfas foi feito em um forno tubular sob fluxo de oxigênio, a um patamar de temperatura de 300°C durante 8 h, com uma taxa de aquecimento de 1°C / min, com o objetivo de pirolisar os materiais orgânicos. Esta temperatura é suficientemente alta para promover a pirólise do polímero, mas não a cristalização. Uma amostra de filme fino de SrTiO₃ não dopado foi submetida a tratamento térmico a 550°C, também durante 8h, para promover a sua cristalização.

No caso de amostras em pó o tratamento térmico das amostras amorfas foi de 32h a 350°C e para as amostras cristalinas 8h a 700°C, conforme já foi detalhado no item referente a Métodos e Técnicas.

A Figura 3.2 compara os difratogramas de raios X de filmes de titanato de estrôncio sobre substrato de vidro, um filme amorfo e um filme cristalino.

Os resultados de DRX confirmaram a estrutura amorfa dos filmes não dopados e dopados com Al, Y, Cr, Nb e V, termicamente tratados a 300°C. Nenhum pico foi observado, nem os picos relacionados à presença de SrTiO₃, TiO₂ ou SrO, nem os picos que indicassem a presença dos dopantes. O tratamento térmico a 550°C sob fluxo de oxigênio se mostrou suficiente para induzir os picos característicos do SrTiO₃, ilustrados na Figura 3.2. Como os filmes amorfos apresentaram difratogramas muito parecidos, eles são representados na Figura 3.2, pela amostra de SrTiO₃ amorfo dopado com 2% em mol de Cr.

A Figura 3.3 apresenta o difratograma de raios-X de amostra de titanato de estrôncio amorfo dopado com 2% mol de Cromo, tratado em atmosfera de oxigênio a 350°C por 24 horas. Nota-se a ausência de picos indicadores de fases cristalinas.

A Figura 3.4 exibe os difratogramas de raios-X de amostras de titanato de estrôncio cristalino, não dopado e dopado com 2% mol de Alumínio, Ítrio, Cromo, Nióbio e Vanádio. As amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio a 700°C por 8 horas. Nota-se a presença dos picos característicos da fase SrTiO₃. Os difratogramas, conforme era de se esperar pela baixa concentração, 2% em mol, não apresentaram as fases referentes aos dopantes utilizados.

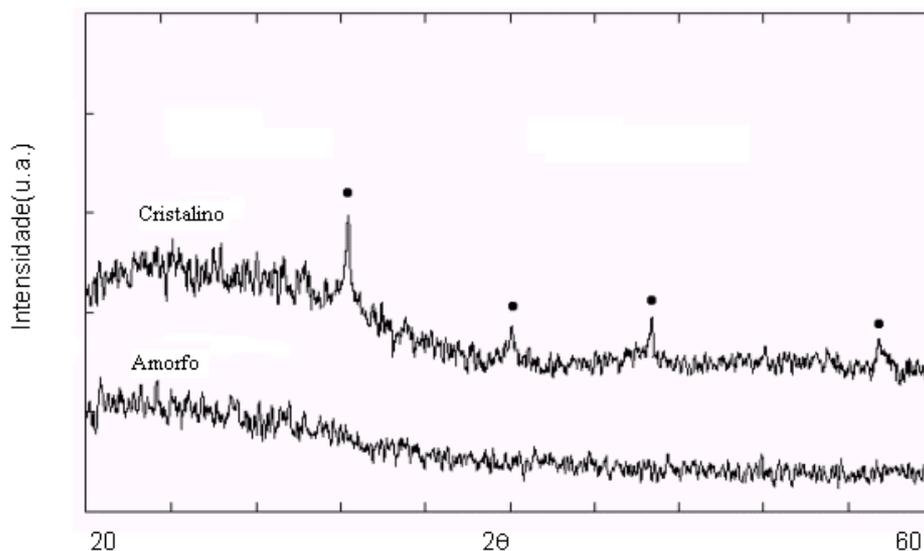


FIGURA 3.2 - Difratogramas de raios X de filmes finos de - SrTiO₃ cristalino e amorfo. Difratograma superior, filme cristalino tratado a 550°C por 8h e difratograma inferior, filme amorfo com 2% em mol de Cr, tratado a 300°C, também por 8h.

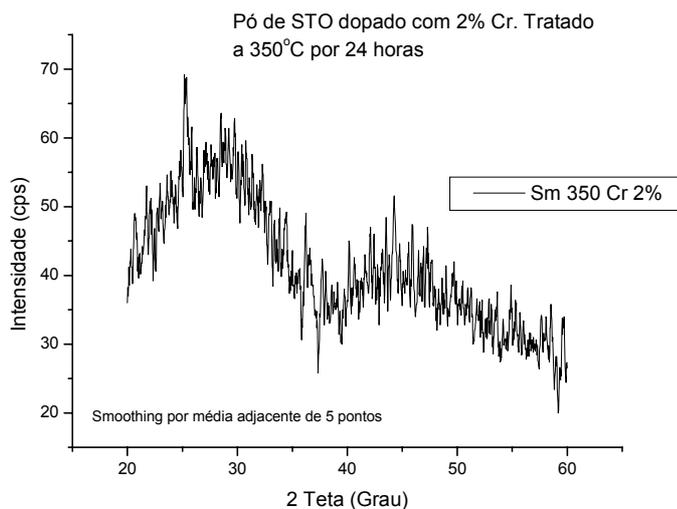


FIGURA 3.3 – Difratoograma de raios-X de amostra de titanato de estrôncio amorfo dopado com 2% mol de cromo, tratado em atmosfera de oxigênio a 350°C por 24 horas. Nota-se a ausência de picos indicadores de fases cristalinas.

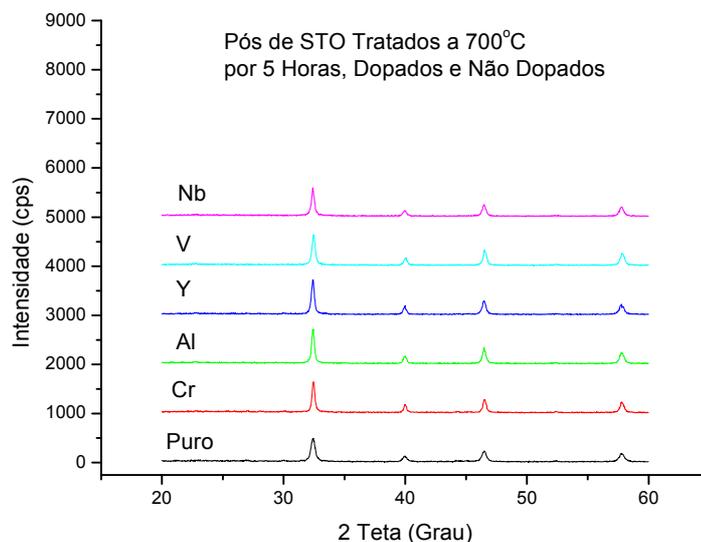


FIGURA 3.4 – Difratoograma de raios-X de amostra de titanato de estrôncio cristalino, não dopado e dopado com 2% mol de Alumínio, Ítrio, Cromo, Nióbio e Vanádio. As amostras foram tratadas termicamente em atmosfera de oxigênio a 700°C por 8 horas. Nota-se a presença dos picos característicos da fase SrTiO_3 . Os difratogramas são indicadores de fases cristalinas

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura foi também utilizada para o estudo dos filmes finos depositados sobre substratos de vidro. Ela foi usado principalmente para a determinação da espessura dos diversos filmes finos, permitindo o cálculo da intensidade normalizada de fotoluminescência.

A Figura 3.5 exemplifica as imagens transversais obtidas nos filmes finos, por intermédio das quais são calculadas as espessuras. Trata-se no caso de um filme de titanato de estrôncio não dopado sobre vidro, com uma espessura de 650 nm. Observa-se a excelente adesão da camada, que também se apresenta uniforme e muito densa.

A Tabela 3.2 apresenta, como exemplo, a espessuras de filmes depositados sobre vidro, determinadas a partir de microfotografias obtidas pelo MEV. Os valores apresentados variaram de 200 a 650 nm.

TABELA 3.2 – Espessuras dos filmes finos de SrTiO₃ sobre vidro, não dopados e dopados com Y, Al, Cr, Nb e V, calculadas por microscopia eletrônica de varredura

Filmes finos de SrTiO ₃	Espessuras dos Filmes (nm)
Não Dopado	650
Dopado com 2% em mol de Al	350
Dopado com 2% em mol de Cr	350
Dopado com 2% em mol de Y	200
Dopado com 2% em mol de Nb	260
Dopado com 2% em mol de V	390

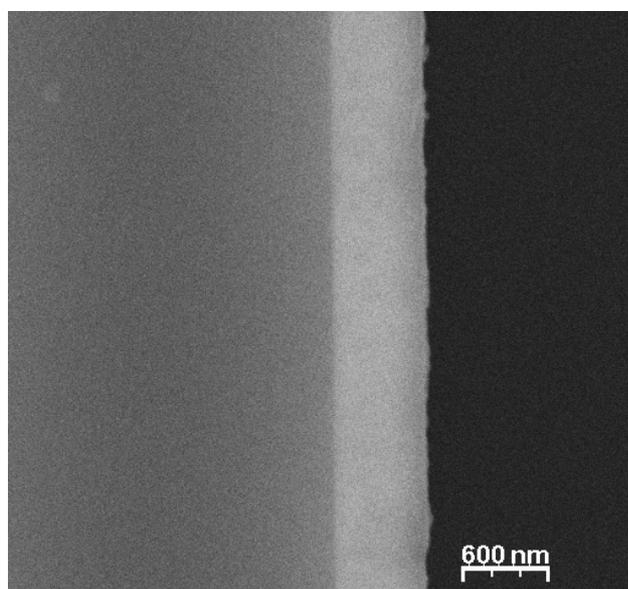


FIGURA 3.5 – Seção transversal apresentando filme fino amorfo de titanato de estrôncio não dopado, depositado sobre vidro. Espessura de 650 nm. Observa-se que a camada apresenta uma excelente adesão, uniforme e muito densa.

3.3 – Estudo por meio de UV/Visível

3.3.1 – Considerações Gerais

Foram efetuados ensaios visando a medir a reflectância de pós e pastilhas, assim como a transmitância de filmes de titanato de estrôncio. Foram analisadas amostras amorfas e cristalinas, quer do SrTiO_3 não dopado, quer dopado com Al, Cr, Y, Nb e V. No caso do Al, Y e Nb foi apenas estudada a dopagem com 2% em mol. Para o Cr e o V, além dos 2% foram também efetuadas análises com 0,5%, 1% e 4%. Neste caso procurou-se verificar a influência de dois metais de transição, sem haver compensação de carga, vide equações (3.3) e (3.4), atuando na estrutura eletrônica do titanato de estrôncio:

A Figura 3.6 apresenta, como exemplo, as curvas de reflectância de amostras cristalinas de titanato de estrôncio dopadas com diversas concentrações de cromo. A absorção por volta de 550nm denota a coloração das amostras, a qual se acentua com o nível de dopagem.

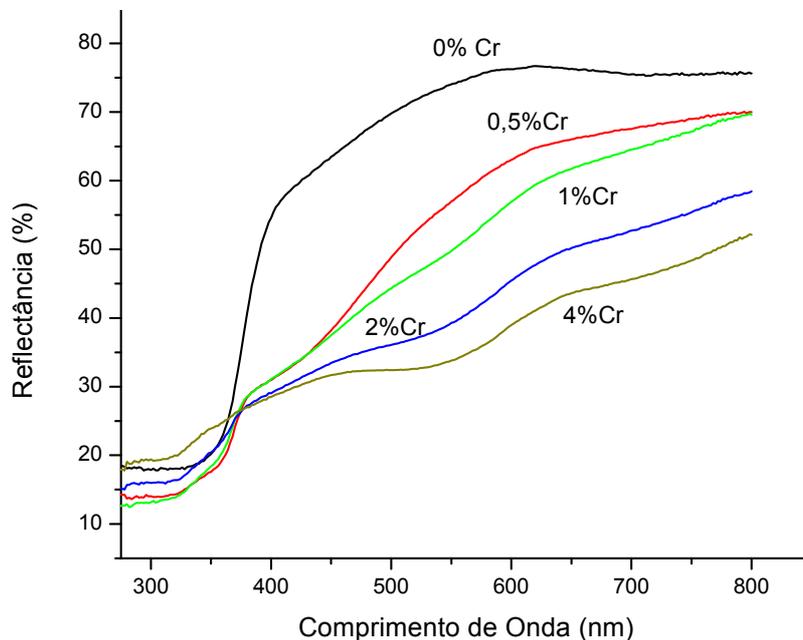


FIGURA 3.6 – Curvas de reflectância de amostras de titanato de estrôncio em pó, tratadas a 700°C, não dopada e dopadas com diversas concentrações de cromo

A comparação entre as curvas de reflectância de pós e de pastilhas sempre revelou o cruzamento das linhas, com a amostra de pastilha apresentando maior reflectância para menores comprimento de onda. É de se esperar que as amostras compactadas reflitam mais a luz que as amostras menos compactadas, em função da redução do espalhamento, “scattering” da luz. A Figura 3.7 ilustra esse tipo de comparação.

Foram também efetuadas análises da transmitância de filmes de titanato de estrôncio sobre vidro, tratados a 300°C para os filmes amorfos e a 550°C para os filmes cristalinos. Foram depositadas duas camadas. Para alguns filmes foi medida a espessura do filme por microscopia eletrônica de varredura, possibilitando o cálculo preciso da absorvância, expressa em cm^{-1} . Na maioria das vezes a absorvância foi expressa em unidades arbitrárias, sendo calculada pelas equações (3.6) e (3.7):

$$\alpha = -\log(T/100) \quad (3.6) \text{ para filmes,}$$

$$\alpha = -\log(R/100) \quad (3.7) \text{ para pós e pastilhas,}$$

em que α = absorvância (unidade arbitrária),

T = transmitância (%),

R = reflectância (%).

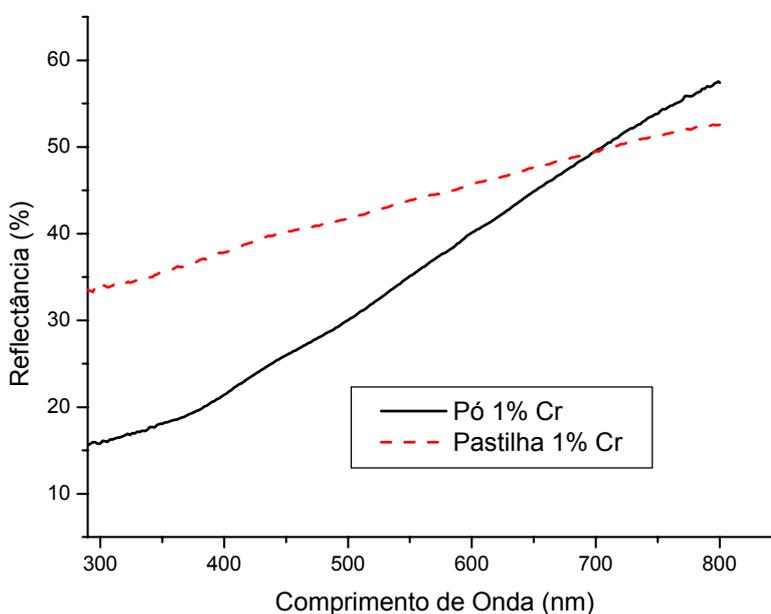


FIGURA 3.7 – Comparação entre os espectros de reflectância de amostras de titanato de estrôncio (STO) dopadas com 1% Cr, sob a forma de pó e de pastilha, tratados a 350°C.

A Figura 3. 8 ilustra o modelo das curvas da dependência espectral esperada da absorbância de semicondutores amorfos, tais como o silício, e isolantes, bem como desses materiais com estrutura cristalina¹⁴⁵. A curva representativa do estado amorfo apresenta a cauda característica desses materiais, e é grafada na Figura 3.8 como amorfo. A curva denominada cristalino, por outro lado, apresenta a típica transição interbandas de materiais cristalinos.

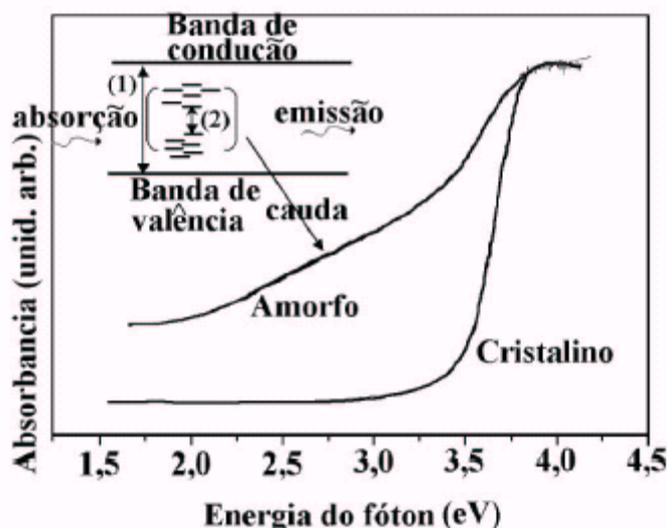


FIGURA 3.8 – Dependência espectral da absorbância para os pós amorfos e cristalinos de titanato de estrôncio¹⁴⁵. A inserção ilustra esquema do processo fotoluminescente no titanato amorfo.

A Figura 3.9 apresenta um exemplo de duas curvas de absorbância do presente trabalho, comparando a dependência espectral de uma amostra amorfa e uma amostra cristalina. Ela está de acordo com o modelo da Figura 3.8. Trata-se de curvas de titanato de estrôncio não dopado, amorfo e cristalino, ambas sob a forma de pó. A cauda característica, observada nas Figuras 3.8 e 3.9 está associada à formação de níveis eletrônicos que surgem na região proibida, o “band-gap”¹⁴⁵.

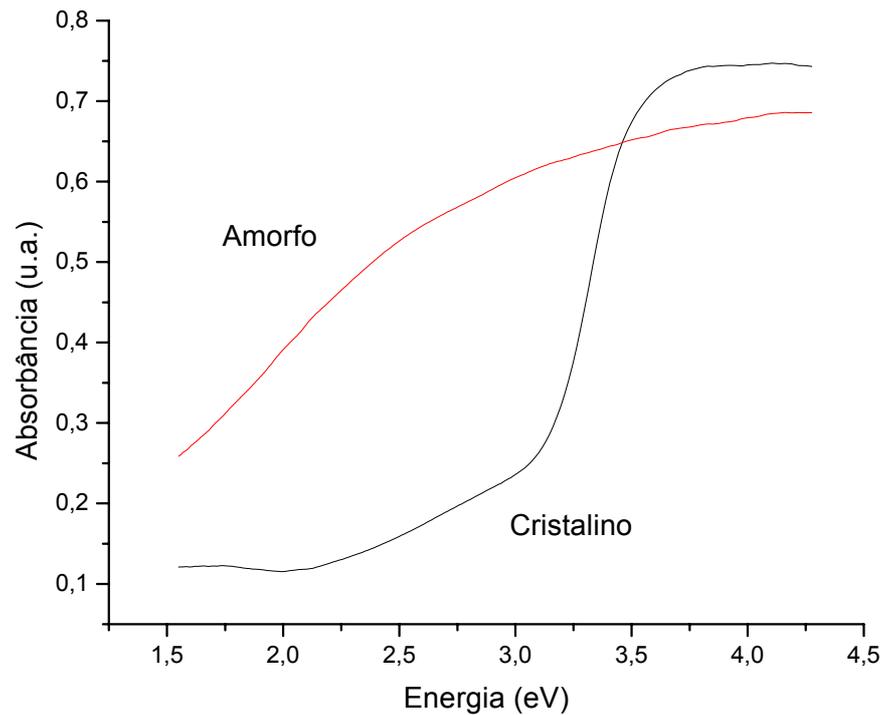


FIGURA 3.9 - Exemplo de curva de absorbância apresentando o comportamento clássico de material amorfo e cristalino. Trata-se de amostras de titanato de estrôncio não dopado, amorfo e cristalino, ambas sob a forma de pó.

Como exposto por Wood e Tauc¹³⁶, a curva de absorbância contra energia dos fótons pode ser dividida em três regiões, A, B e C, respectivamente para altas, médias e baixas energias dos fótons. Neste trabalho, espectros de absorção de UV-vis dos filmes finos concordaram com o padrão previamente descrito pelo Wood e Tauc permitindo seguir o procedimento por eles descrito para calcular o “gap” ótico, a partir de dados da Região A. A equação de Tauc, amplamente utilizada para o cálculo do “gap” ótico pode ser convenientemente representada pela equação (3.8):

$$E\alpha = A (E - E_g)^{1/n} \quad (3.8)$$

em que

A = Constante de Proporcionalidade, cuja dimensão depende do valor de n

α = absorbância (cm^{-1}) ou então em unidades arbitrárias,

E_g = “Gap” Ótico do Filme (eV),

E = Energia do fóton (eV)

n = Constante adimensional, determinada experimentalmente.

Para a determinação de E_g , o “gap” ótico, se deve partir da equação anterior. Ela conduz à equação (3.9):

$$(E\alpha)^n = A^n (E - E_g) \quad (3.9)$$

Assim, ao se desenhar $(E\alpha)^n$ contra E , será possível calcular o valor de E_g como o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero. Dessa forma se desenhará $(E\alpha)^n$, que será representado por $IT(n)$, contra E , energia do fóton. A unidade do índice $IT(n)$ é de $(eV)^n(cm)^{-n}$, para o caso de filmes cuja espessura é conhecida é de (u.a.) para os demais casos, quais sejam os de filmes de espessura não conhecida e de pós e pastilhas.

No trabalho original de Tauc, para o expoente de $(E - E_g)$ são considerados os valores de 1/2, 2, 3/2 e 3, atribuídos respectivamente a transições eletrônicas dos tipos: direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida.

Além do método de Tauc, foram também comentados dois diferentes processos de se calcular o “gap” ótico. Foi levantada a hipótese, no âmbito dos laboratórios do LIEC de que o valor de energia do fóton correspondesse ao valor máximo da curva da derivada da absorvância com relação à energia do fóton corresponderia ao “gap” ótico.

Por outro lado, Yang et al.¹⁴⁶ e Z. Jiangou et al.¹⁴⁷ apresentaram um novo processo de cálculo de E_g bem mais complexo do que o de Tauc, baseado desta feita no gráfico de $\alpha^{1/2}$ ou α em função de E .

Foram feitas determinações de “gap” ótico por intermédio do cálculo da derivada $d\alpha/dE$, obtendo-se dessa forma o índice M_i correspondente. Em paralelo foram efetuados os cálculos utilizando os índices, já definidos, $IT(2)$ e $IT(1/2)$.

A literatura sobre “gaps” óticos comenta os diversos expoentes utilizados para o cálculo pelo método de Tauc, mas é bastante raro, senão inexistente mesmo um levantamento de valores obtidos de “gaps” óticos para diferentes valores de expoente utilizado. Em função dos valores de “gaps” óticos calculados para amostras sob a forma de pó e de filmes optou-se pelo uso do índice $IT(2)$ para todas as amostras, pelo fato de se obter valores mais consistentes. O índice M_i chegou a conduzir a valores de “gap” dentro do esperado pela literatura, para amostras de filmes e de pós cristalinos, falhando totalmente no entanto para amostras amorfas sob a forma de pó. O índice $IT(1/2)$ apresentou valores esperados para as amostras de filmes e resultados totalmente falhos para as amostras sob a forma de pó.

A Figura 3.10 apresenta um exemplo do emprego do método Tauc para o cálculo de “gap” ótico. Trata-se da amostra de titanato de estrôncio não dopado amorfo, sob a forma de pó, sendo usado, conforme apresentado anteriormente o índice $IT(2)$.

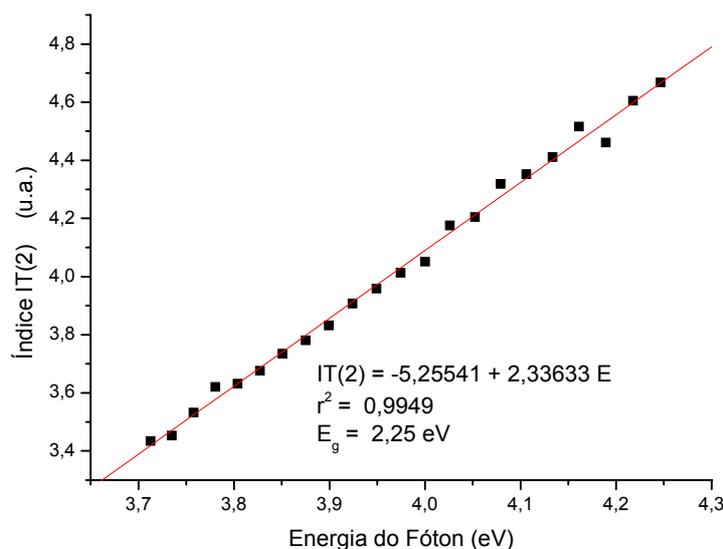


FIGURA 3.10 – Determinação do “gap” óptico de amostra sob a forma de pó de titanato de estrôncio não dopado amorfo

3.3.2 – Espectros de UV/Visível em Amostras de Titanato de Estrôncio sob a Forma de Pó e Pastilhas

Dessa forma foram calculados uma série de valores de “gaps” óticos. A Tabela 3.3 apresenta os valores calculados pelo método de Tauc de “gaps” óticos, E_g , de amostras em pó e em pastilhas de titanato de estrôncio, amorfo e cristalino, não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (eV). Deve-se notar que embora as curvas de reflectância de pó e pastilhas sejam diferentes, os valores de “gap” ótico calculados não apresentam diferença significativa.

Solutos, vacâncias e íons intersticiais, todos eles perturbam a estrutura de banda de semicondutores cristalinos como o titanato de estrôncio e podem introduzir níveis energéticos localizados dentro do “bandgap”. Um defeito com um nível de energia localizado perto da banda de condução pode doar um elétron para a banda de condução sendo assim considerado um doador. Para o silício, assim como para o titanato de estrôncio, são exemplos de doadores cátions como As^{5+} , P^{5+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} e V^{5+} . Exemplos de impurezas de receptores, também para o silício e para o titanato de estrôncio são⁴⁵ o B^{3+} , o Al^{3+} , o Cr^{3+} e o Y^{3+} . Assim, o comportamento esperado para amostras cristalinas é o da diminuição do “gap” ótico, tanto para a dopagem com íons receptores como Al^{3+} , Y^{3+} e Cr^{3+} quanto para íons doadores como Nb^{5+} e V^{5+} .

No caso das amostras amorfas, em função da grande quantidade de defeitos já existentes na amostra não dopada se torna menos importante a criação de estados energéticos intermediários dentro do “band gap” devido à dopagem, tornando mais complexa a análise. A tendência apresentada na Tabela 3.3 é no sentido do aumento do “gap” ótico com a dopagem por meio do vanádio, enquanto que o “gap” ótico oscila com os diferentes níveis de dopagem com cromo.

A Tabela 3.3 apresenta também valores de “gap” ótico da literatura. Apenas foram encontrados resultados de amostras cristalinas não dopadas. De maneira geral, os resultados obtidos no presente trabalho estão coerentes com os

resultados obtidos por outros autores. Diferentes métodos de processamento de filmes e de amostras em pó podem ser responsáveis por diferenças como estas nos “gaps” óticos.

TABELA 3.3 – Valores de “gaps” óticos, E_g , de amostras em pó e em pastilhas de SrTiO_3 , amorfo e cristalino, não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb

AMOSTRAS	E_g (eV)	Referência
AMOSTRAS AMORFAS		
STO não dopado	2,37	Presente Trabalho
STO+2% Al	2,35	Presente Trabalho
STO+0,5% Cr	2,42	Presente Trabalho
STO+1% Cr	2,43	Presente Trabalho
STO+2% Cr	2,42	Presente Trabalho
STO+4% Cr	2,38	Presente Trabalho
STO+2% Y	2,34	Presente Trabalho
STO+2% Nb	2,71	Presente Trabalho
STO+0,5% V	2,45	Presente Trabalho
STO+1% V	2,37	Presente Trabalho
STO+2% V	2,48	Presente Trabalho
STO+4% V	2,50	Presente Trabalho
AMOSTRAS CRISTALINAS		
STO não dopado	2,98	Presente Trabalho
STO não dopado	3,1	58
STO não dopado	3,15	153
STO não dopado	3,15	46
STO não dopado	3,2	154
STO não dopado	3,27	155
STO não dopado	3,4	156
STO não dopado	3,4	157
STO não dopado	3,4	158
STO não dopado	3,6	150
STO+2% Al	3,00	Presente Trabalho
STO+0,5% Cr	2,89	Presente Trabalho
STO+1% Cr	2,68	Presente Trabalho
STO+2% Cr	2,90	Presente Trabalho
STO+4% Cr	2,93	Presente Trabalho
STO+2% Y	2,84	Presente Trabalho
STO+2% Nb	2,90	Presente Trabalho
STO+0,5% V	3,06	Presente Trabalho
STO+1% V	3,01	Presente Trabalho
STO+2% V	2,97	Presente Trabalho
STO+4% V	2,82	Presente Trabalho

3.3.3 – Espectros de UV/Visível em Filmes de Titanato de Estrôncio sobre Vidro

Com base nas análises da transmitância de filmes de titanato de estrôncio, amorfos e cristalino, não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb sobre vidro, foram calculados os valores dos “gaps” óticos das amostras. As curvas de UV/Visível e o cálculo pelo método de Tauc dos “gaps” óticos, E_g , foram efetuados como já exposto. Os resultados obtidos para filmes amorfos e cristalinos estão expostos na Tabela 3.4.

Constam também da Tabela 3.4 alguns valores de “gaps” óticos de filmes de titanato de estrôncio cristalino citados na literatura.

Como era previsto, em face do exposto com relação às amostras de pós e pastilhas, o valor mais alto do “gap” ótico pertenceu à amostra cristalina não dopada.

O valor de 4,07 eV para o filme cristalino não dopado está coerente com os valores citados na literatura.

TABELA 3.4 – Valores de “gaps” óticos, E_g , de filmes de titanato de estrôncio não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb sobre substrato de vidro.

	E_g (eV)	Referência
AMOSTRAS CRISTALINAS		
STO não dopado	4,07	Presente Trabalho
STO não dopado	3,43	148
STO não dopado	3,57	149
STO não dopado	3,73	150
AMOSTRAS AMORFAS		
STO não dopado	4,01	Presente Trabalho
STO+2% Al	4,06	Presente Trabalho
STO+0,5% Cr	3,97	Presente Trabalho
STO+1% Cr	4,04	Presente Trabalho
STO+2% Cr	3,98	Presente Trabalho
STO+4% Cr	3,98	Presente Trabalho
STO+2% Y	4,04	Presente Trabalho
STO+2% Nb	4,03	Presente Trabalho
STO+0,5% V	4,04	Presente Trabalho
STO+1% V	4,01	Presente Trabalho
STO+2% V	4,01	Presente Trabalho
STO+4% V	4,04	Presente Trabalho

3.3.4 – Espectros de UV/Visível em Cromato de Estrôncio

Alguns poucos espectros de UV/Vis foram obtidos para amostras de cromato de estrôncio. Foram analisadas amostras de pó amorfo, pó cristalino e filme sobre vidro, além dos espectros de amostras de filmes e de pós e pastilhas de titanato de estrôncio amorfo já apresentados.

A Figura 3.11 apresenta as curvas de reflectância de pós de cromato de estrôncio, amorfo e cristalino. A absorção por volta de 600nm denota a coloração da amostra cristalina. A preparação das amostras, as curvas de UV/Visível e o cálculo pelo método de Tauc dos “gaps” óticos, E_g , foram feitos como já exposto.

A Tabela 3.5 apresenta os resultados de “gap” ótico para as amostras de $SrCrO_4$ obtidas no presente trabalho, bem como para amostras de cromatos de metais divalentes cristalinos, em pó, reportadas na literatura. Como era previsto, o valor de E_g para a amostra cristalina se apresentou maior do que o da amostra amorfa, enquanto que o valor da amostra amorfa em filme foi também superior ao da amostra amorfa em pó, semelhantemente ao que foi reportado na literatura¹⁵⁰.

Os valores calculados de gap ótico para o $PbCrO_4$, da ordem de 2,3eV¹⁵¹ e para o $CaCrO_4$ de cerca de 2,4eV¹⁵² não estão muito defasados do valor de 2,56eV obtido para o $SrCrO_4$ cristalino em pó no presente trabalho.

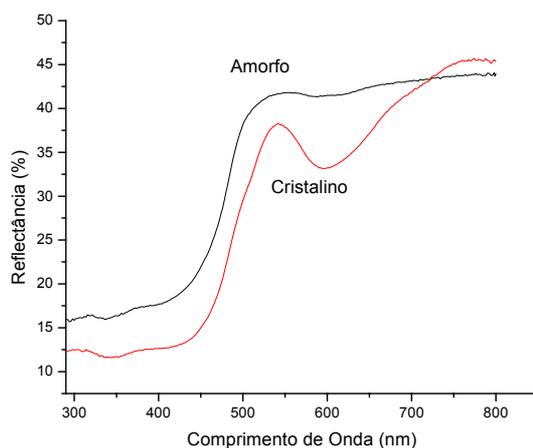


FIGURA 3.11 - Curvas de reflectância de pós de $SrCrO_4$ amorfo e cristalino. A absorção por volta de 600 nm denota a coloração da amostra cristalina.

TABELA 3.5 – Valores de “gaps” óticos, E_g , de amostras de cromato de metais divalentes (eV).

	E_g (eV)	Referência
Pó Amorfo de $SrCrO_4$	2,46	Presente Trabalho
Pó Cristalino de $SrCrO_4$	2,56	Presente Trabalho
Pó Cristalino de $CaCrO_4$	2,4	152
Pó Cristalino de $PbCrO_4$	2,3	151
Filme Amorfo de $SrCrO_4$	3,92	Presente Trabalho

3.4 – Estudo dos Espectros de Fotoluminescência

3.4.1 – Reprodutibilidade dos Resultados

A Figura 3.12 apresenta os espectros de fotoluminescência de dois filmes finos de titanato de estrôncio amorfo sobre duas lâminas de vidro como substrato. A excitação foi feita com laser de argônio com comprimento de 457,9 nm, potência de 40mW e abertura de fenda de 300 μ . Os filmes finos foram depositados por “dip coating” a partir da mesma resina.

Trata-se portanto de um teste de reprodutibilidade. A Tabela 3.6 resume os resultados obtidos da reprodutibilidade da fotoluminescência de filmes finos. Conforme era de se esperar a reprodutibilidade do comprimento de onda foi muito melhor que a da intensidade normalizada.

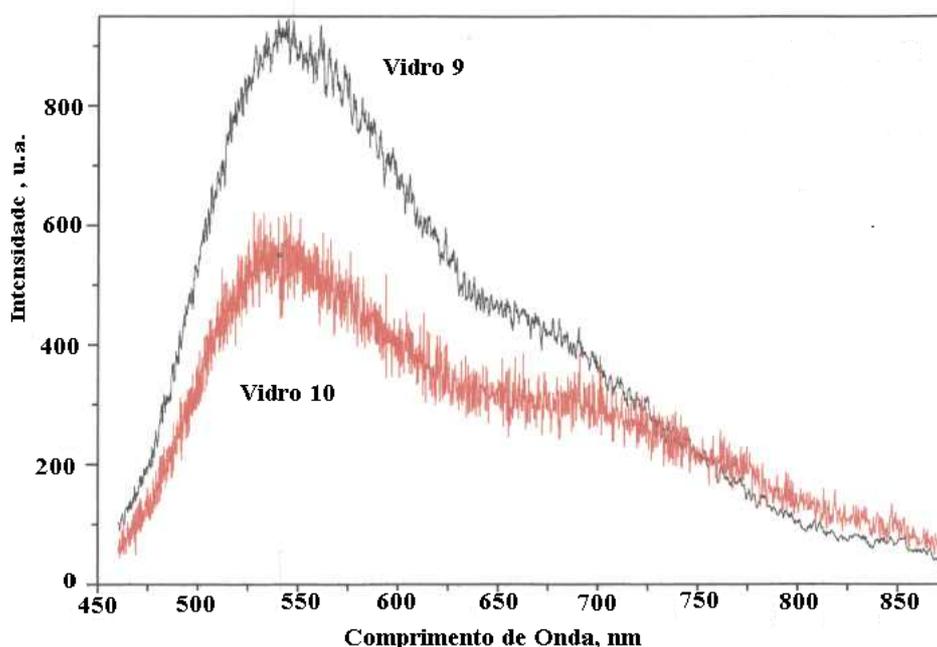


FIGURA 3.12– Espectros de fotoluminescência de dois filmes finos de SrTiO_3 amorfo dopado com 2% mol V sobre vidro. Excitação a laser de argônio de comprimento de onda de 457,9 nm, potência 40 mW, fenda de 300 μ .

Tabela 3.6 – Reprodutibilidade da fotoluminescência de amostras de filmes finos. Substrato vidro, excitação a laser de argônio de comprimento de onda de 457,9 nm. Potência 40 mW. Fenda de 300 μ .

COMPOSTO	Comprimento de onda do pico de emissão	Intensidade máxima	Espessura	Intensidade normalizada
SrTiO ₃ + 2% V (vidro 9)	547 nm	905 u.a.	390 nm	2,32 u.a.
SrTiO ₃ + 2% V (vidro 10)	545 nm	550 u.a.	340 nm	1,62 u.a.
Relação entre os valores das amostras vidro 10 e vidro 9 (%)	99,6%	60,8%	87,2%	69,8%

3.4.2 – Espectros de Fotoluminescência em Amostras de Titanato de Estrôncio Amorfo sob a Forma de Pós e de Pastilhas

Diversas amostras de titanato de estrôncio amorfo, na forma de pó e de pastilhas foram analisadas quanto à fotoluminescência. Tanto a preparação das amostras de pós e de pastilhas, quanto a determinação dos espectros de fotoluminescência já foram descritas na seção anterior de Métodos e Técnicas Experimentais.

A Figura 3.13 apresenta os espectros de fotoluminescência de uma série de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, puro e dopado com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V. Para o caso do Cr e do V, representando respectivamente os dopantes receptores e doadores de elétrons foram estudadas as concentrações de dopantes de 0,5%, 1%, 2% e 4%. A Figura 3.14 apresenta os espectros de fotoluminescência variando-se a concentração de cromo, enquanto que a Figura 3.15 mostra os espectros de fotoluminescência para o caso do vanádio.

Para cada espectro de fotoluminescência são levantados cerca de 2000 pontos experimentais, varrendo o comprimento de onda na faixa de 465 a 870 nm. Os pontos individuais apresentam uma variação sensível, o que faria com que a escolha do ponto individual que representou o valor mais alto de intensidade de fotoluminescência se tornasse uma opção desvantajosa.

Pôde ser constatado¹⁵⁹ que os pontos experimentais correspondiam, em todas as curvas estudadas, perfeitamente a uma equação polinomial de regressão do oitavo grau, se obtendo valores de r^2 caracteristicamente superiores a 0,99.

Dessa forma, se reduziu de forma marcada a incerteza das variações dos pontos individuais ao se tomar para a intensidade máxima da

luminescência o máximo da equação polinomial de regressão e para o pico o comprimento de onda correspondente.

O uso desse critério para duas amostras de filmes finos de SrTiO_3 dopadas com 2% V, conforme apresentado na Tabela 3.6, conduziu a que eles apresentassem uma diferença de apenas 2 nm para o pico do espectro de emissão de fotoluminescência.

Com o uso desse critério e a partir dos dados obtidos, apresentados nas Figuras 3.13, 3.14 e 3.15, foram determinados, vide Tabela 3.7, os valores de pico do espectro de emissão de fotoluminescência, isto é, o comprimento de onda correspondente à intensidade máxima de emissão de fotoluminescência. Também foi possível obter os valores de intensidade máxima de emissão de fotoluminescência dessas mesmas amostras de pós e de pastilhas, os quais estão apresentados na Tabela 3.8, normalizados em relação ao valor de intensidade máxima da fotoluminescência da amostra pura, considerada como 100%.

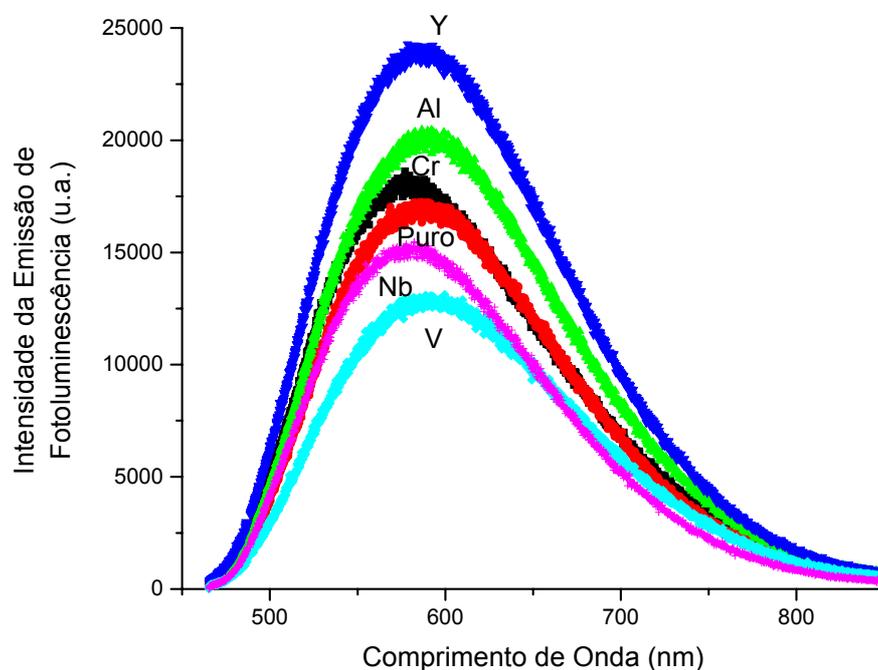


FIGURA 3.13 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V.

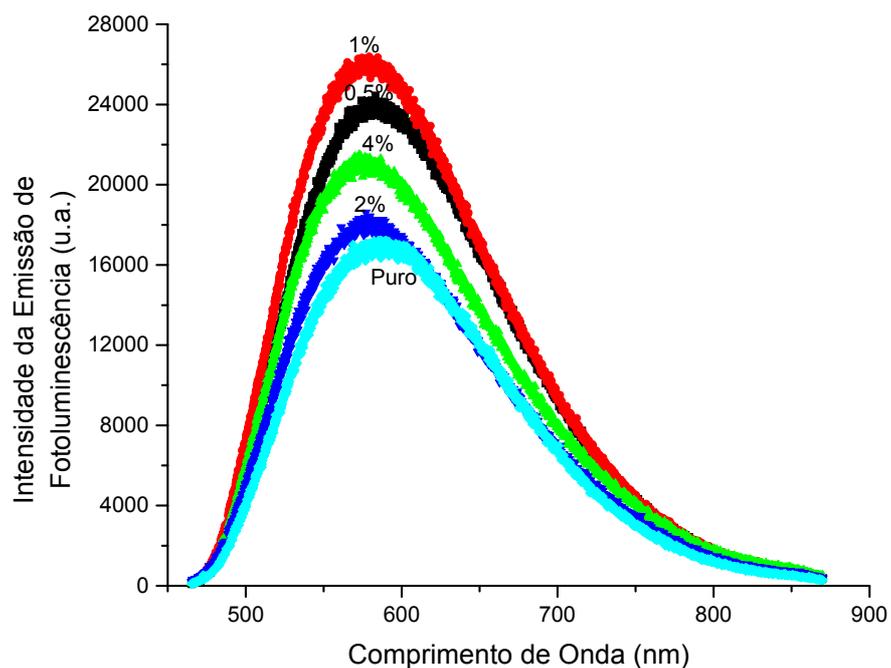


FIGURA 3.14 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e com diferentes níveis de dopagem de cromo.

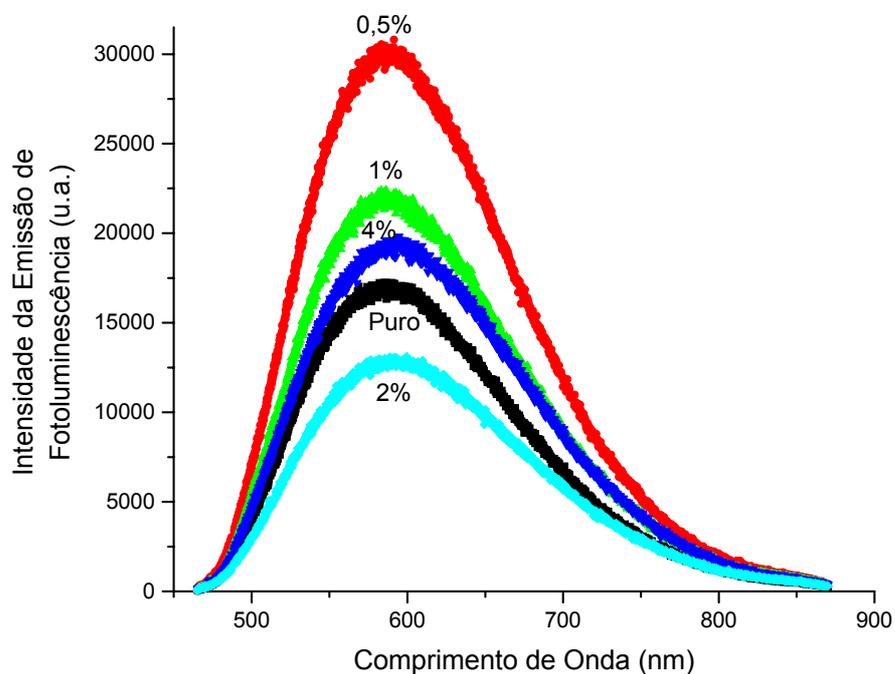


FIGURA 3.15 – Espectros de fotoluminescência de amostras de pós de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e com diferentes níveis de dopagem de vanádio.

TABELA 3.7 – Comprimento de onda do pico de emissão da fotoluminescência, λ , de amostras em pó e em pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm). Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Comprimento de onda do pico de emissão, λ (nm)
STO não dopado	590
STO+2% Al	590
STO+0,5% Cr	585
STO+1% Cr	580
STO+2% Cr	580
STO+4% Cr	575
STO+2% Y	590
STO+2% Nb	580
STO+0,5% V	590
STO+1% V	590
STO+2% V	590
STO+4% V	595

Os dados da Tabela 3.7 sugerem que as amostras dopadas com cromo apresentaram valores de comprimento de onda do pico de emissão de fotoluminescência mais baixos que as amostras dopadas com vanádio.

Observe-se também, Tabela 3.8, que o cromo e o vanádio como dopantes variam a intensidade da emissão, caracterizando que os defeitos promovidos por estes dois dopantes podem ser competitivos com os defeitos intrínsecos promovidos pelo material amorfo (equações (3.1) a (3.5)).

TABELA 3.8 – Intensidade máxima da fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb. Os valores são reportados em relação à intensidade de amostras de titanato de estrôncio amorfo não dopado, considerada como 100%. Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Intensidade máxima normalizada (%)
STO Puro	100
STO+2% Al	120
STO+0,5% Cr	140
STO+1% Cr	155
STO+2% Cr	105
STO+4% Cr	125
STO+2% Y	140
STO+2% Nb	90
STO+0,5%V	175
STO+1%V	130
STO+2%V	75
STO+4%V	115

A literatura cita que o espectro de emissão devido a um centro único de fotoluminescência pode ser representado matematicamente por uma gaussiana¹⁶⁰. Por outro lado, os dados experimentais dos espectros de fotoluminescência podem perfeitamente ser transformados, separados, como somas de duas gaussianas, tendo sido obtidos coeficientes de correlação, r^2 , entre a soma das duas gaussianas e os valores experimentais superiores a 0,98.

As Tabelas 3.9, 3.10, 3.11, 3.12 e 3.13 apresentam os valores obtidos com a separação das curvas de emissão de fotoluminescência para os pós e pastilhas.

Assim as Tabelas 3.9 e 3.10 apresentam os valores dos dois picos das duas gaussianas. O pico de menor comprimento de onda, μ_1 , se situa dentro de uma estreita faixa, entre 560 e 570 nm, Tabela 3.9. O pico de maior comprimento de onda, μ_2 , se situa também dentro de uma estreita faixa, no caso entre 635 e 650 nm, Tabela 3.10.

Conforme será discutido posteriormente em maiores detalhes, as faixas semelhantes para os valores de μ_1 e μ_2 foram encontradas por outros pesquisadores em pós e/ou pastilhas de pastilhas de PLZT cristalino¹⁶¹⁻¹⁶³ e de ZT amorfo¹⁶⁴.

Por outro lado, como a fotoluminescência devida aos dopantes empregados tem o seu centro em valores bem diferentes de comprimento de onda, se pode sugerir que os dopantes não foram responsáveis pelo fenômeno fotoluminescente, apenas criam defeitos que podem influir de modo positivo ou negativo na intensidade da fotoluminescência.

As Tabelas 3.11 e 3.12 apresentam os valores de largura a meia altura das duas bandas obtidas por intermédio da separação dos espectros de fotoluminescência, respectivamente para a banda de menor e de maior comprimento de onda.

TABELA 3.9– Comprimento de onda do pico de menor comprimento de onda (μ_1), quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm). Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Comprimento de onda do pico de menor comprimento de onda, μ_1 (nm)
STO não dopado	565
STO+2% Al	570
STO+0,5% Cr	565
STO+1% Cr	560
STO+2% Cr	565
STO+4% Cr	560
STO+2% Y	565
STO+2% Nb	565
STO+0,5% V	565
STO+1% V	565
STO+2% V	570
STO+4% V	570

TABELA 3.10– Comprimento de onda do pico de maior comprimento de onda (μ_2), quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm). Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Comprimento de onda do pico de maior comprimento de onda, μ_2 (nm)
STO não dopado	645
STO+2% Al	650
STO+0,5% Cr	640
STO+1% Cr	635
STO+2% Cr	645
STO+4% Cr	640
STO+2% Y	640
STO+2% Nb	645
STO+0,5% V	640
STO+1% V	645
STO+2% V	650
STO+4% V	645

TABELA 3.11– Largura a meia altura da banda de menor comprimento de onda (w_1) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm). Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Largura a meia altura da banda de menor comprimento de onda, w_1 (nm)
STO não dopado	80
STO+2% Al	90
STO+0,5% Cr	80
STO+1% Cr	80
STO+2% Cr	80
STO+4% Cr	80
STO+2% Y	80
STO+2% Nb	80
STO+0,5% V	80
STO+1% V	80
STO+2% V	90
STO+4% V	90

TABELA 3.12– Largura a meia altura da banda de maior comprimento de onda (w_2) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (nm). Excitação com laser de argônio de 488 nm.

	Largura a meia altura da banda de maior comprimento de onda, w_2 (nm)
STO não dopado	130
STO+2% Al	140
STO+0,5% Cr	130
STO+1% Cr	130
STO+2% Cr	140
STO+4% Cr	140
STO+2% Y	140
STO+2% Nb	130
STO+0,5% V	130
STO+1% V	130
STO+2% V	140
STO+4% V	140

A separação dos espectros de fotoluminescência permitiu também que fossem calculadas as alturas máximas das duas gaussianas que compõem cada espectro de fotoluminescência. A partir dessas duas alturas, h_1 , a altura da banda de menor comprimento de onda, e h_2 a altura da banda de maior comprimento de onda, pôde ser calculado o índice q , igual à relação h_2 / h_1 . A determinação desse índice q equivale a calcular a contribuição relativa das duas gaussianas para a resposta fotoluminescente global.

A Tabela 3.13 apresenta essa relação para as amostras de pó e de pastilhas. Essa relação h_2 / h_1 apresenta uma oscilação bem maior que os outros parâmetros já estudados, como λ , μ_1 e μ_2 .

Isso parece sugerir que as diferenças observadas nos valores de pico de emissão, λ , para os diferentes dopantes poderiam ser bastante influenciadas pelas variadas contribuições das duas bandas centradas, respectivamente a cerca de 565 nm e 640 nm.

Parece haver uma tendência da relação h_2 / h_1 diminuir com a dopagem de elementos receptores de elétrons como o Cr, Y e Al e aumentar com a dopagem de elementos doadores de elétrons como o Nb e o V. Isto é, no caso do V há uma tendência da banda de maior comprimento de onda participar mais do que participa no caso do Cr.

TABELA 3.13– Quociente (q) entre a altura da banda de maior comprimento de onda (h_2) e a altura da banda de menor comprimento de onda (h_1) quando da separação dos espectros de fotoluminescência de amostras de pó e de pastilhas de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, V e Nb (%). Excitação com laser de argônio de 488 nm. $q = h_2 / h_1$

	Quociente, q, entre a altura da banda de maior comprimento de onda, h_2 , e a altura da banda de menor comprimento de onda, h_1 (%)
STO não dopado	90
STO+2% Al	80
STO+0,5% Cr	90
STO+1% Cr	90
STO+2% Cr	80
STO+4% Cr	80
STO+2% Y	80
STO+2% Nb	90
STO+0,5% V	95
STO+1% V	95
STO+2% V	90
STO+4% V	105

A Tabela 3.14 compara os resultados dos espectros de duas amostras de pó, cujos espectros de fotoluminescência foram obtidos com dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 457,9 nm e 488 nm. Trata-se de duas amostras de titanato de estrôncio amorfo em pó, ambas dopadas com 2% Nb.

Foi observada, em ambos os casos, uma translação da banda global de emissão, com o conseqüente aumento do pico de emissão λ , quanto do aumento da excitação. Todas as amostras apresentaram maior “Stokes shift” quando excitadas com menor comprimento de onda. A expressão “Stokes shift”, neste trabalho, significa a diferença entre o comprimento de onda correspondente ao pico de emissão fotoluminescente e o comprimento de onda do laser usado na excitação. No caso de amostras de filmes, ambos os aumentos foram também observados.

Os picos das duas bandas obtidas pela separação dos espectros dos filmes, μ_1 e μ_2 , sofrem translação, acompanhando a mudança do comprimento de onda de excitação, o que relativiza as faixas estreitas encontradas, com a excitação de 488nm, para as duas bandas μ_1 e μ_2 .

TABELA 3.14– Comparação entre os espectros de duas amostras de titanato de estrôncio amorfo em pó, ambas dopadas com 2% Nb (%), excitação com comprimentos de onda de 457,9 nm e 488 nm. (Os símbolos utilizados foram definidos nas tabelas anteriores)

	Comprimento de onda da excitação (nm)	
	488	457,9
λ (nm)	600	580
“Stokes shift” (nm)	110	120
μ_1 (nm)	580	555
μ_2 (nm)	665	650
w_1 (nm)	95	95
w_2 (nm)	160	160
q (%)	90	105

3.4.3 – Espectros de Fotoluminescência em Amostras de Titanato de Estrôncio Amorfo sob a Forma de Filmes Finos

O titanato de estrôncio amorfo teve também a sua fotoluminescência estudada por meio de filmes finos. Com esse objetivo foram preparadas amostras de filmes finos, quer não dopadas, quer dopadas. Na parte referente a Métodos e Técnicas Experimentais estão detalhados os procedimentos de preparação dos filmes finos e de obtenção dos espectros de fotoluminescência.

Inicialmente foram estudados os filmes de titanato de estrôncio amorfo, puro e dopados com 2% em mol de Al, Cr, Y, V e Nb, depositados sobre substratos de vidro. Foram depositadas duas camadas de filme, cujas espessuras variaram de 200 a 650 nm, conforme já discutido e apresentado na Tabela 3.2.

A Figura 3.16 apresenta os diversos espectros de fotoluminescência obtidos para filmes finos de titanato de estrôncio amorfo, puro e dopados com 2% em mol de Al, Cr, Y, V e Nb. Foi utilizada excitação com a linha de 514,5 nm de um laser de argônio. Foi utilizada uma abertura de fenda de 250 micra e uma potência de 490 mW

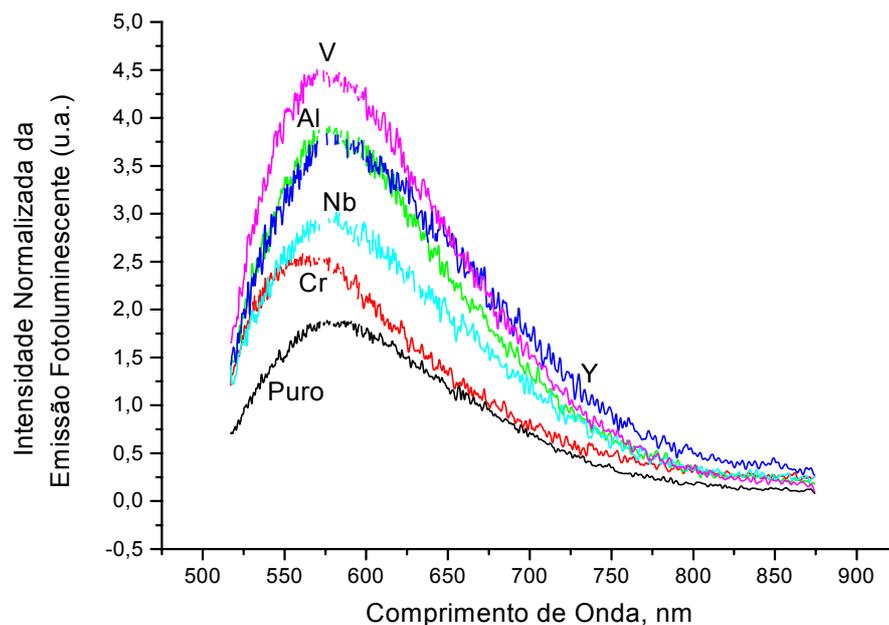


FIGURA 3.16 – Espectros de fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V sobre vidro. Excitação com a linha de 514,5 nm de um laser de argônio.

No caso dos filmes, os valores de intensidade de fotoluminescência obtidos são normalizados pelas espessuras já apresentadas na Tabela 3.2 e são reportados como intensidade por unidade de espessura.

A partir dos espectros da Figura 3.16 foram obtidos, da maneira já apresentada para as amostras em pó e em pastilhas, os principais parâmetros referentes à fotoluminescência já discutidos: λ (comprimento de onda do pico de emissão de fotoluminescência), IM (intensidade máxima), μ_1 e μ_2 (comprimentos de onda correspondentes aos dois picos da separação dos espectros de fotoluminescência), w_1 e w_2 (largura a meia altura das duas bandas obtidas pela separação dos espectros de fotoluminescência) e h_2 / h_1 (quociente entre a altura da banda de maior comprimento de onda e da banda de menor comprimento de onda, também obtidas pela separação dos espectros de fotoluminescência. O símbolo d utilizado nessa tabela e na tabela seguinte representa a espessura do filme.

Na Tabela 3.15 apresenta os valores obtidos para esses parâmetros. As intensidades máximas, IM, calculadas em função de cada espessura são reportadas em relação ao valor de intensidade máxima da fotoluminescência da amostra pura, normalizada pela espessura, considerada como 100%.

TABELA 3.15 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com Al, Cr, Y, Nb e V.

	d (nm)	λ (nm)	IM (%)	μ_1 (nm)	μ_2 (nm)	w_1 (nm)	w_2 (nm)	h_2/h_1 (%)
STO Puro	650	580	100	575	635	90	170	85
STO+2,0%Al	350	580	205	575	645	90	160	65
STO+2,0%Cr	350	565	135	560	605	70	160	100
STO+2,0%Y	200	585	200	570	645	80	140	95
STO+2,0%Nb	260	580	155	565	625	80	150	120
STO+2,0%V	390	575	240	570	630	80	150	90

Um estudo confirmatório da fotoluminescência foi levado a cabo, com as mesmas amostras, usando-se 457,9 nm como comprimento de onda de excitação. Nesse estudo apenas foram obtidos os espectros de fotoluminescência dos filmes dopados. Foi utilizada uma abertura de fenda de 300 micra e uma potência de 40 mW

A Figura 3.17 apresenta os espectros de fotoluminescência desses filmes de titanato de estrôncio amorfo sobre vidro.

Para essa nova série de espectros foram também obtidos os parâmetros λ , IM, μ_1 , μ_2 , w_1 , w_2 e h_2/h_1 . A Tabela 3.16 apresenta esses parâmetros para os espectros das amostras excitadas com 457,9 nm. A Tabela 3.16 repete os dados dos espectros das amostras dopadas, quando da excitação com 514,5 nm para permitir a análise da influência do comprimento de onda de excitação.

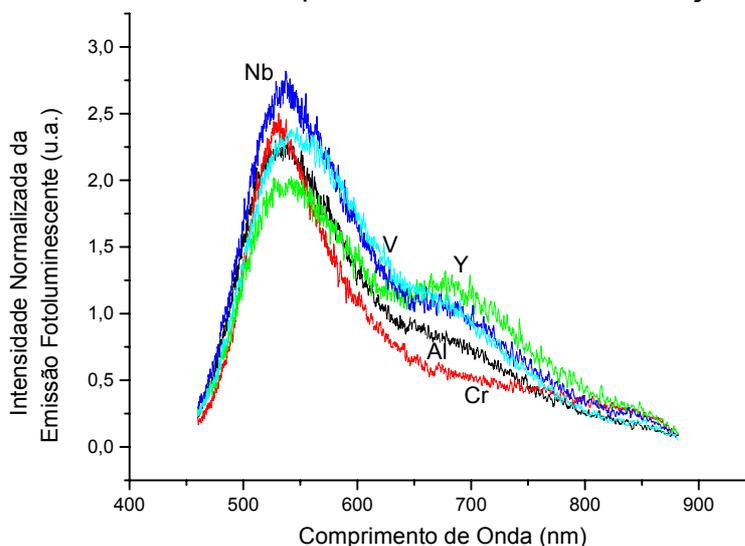


FIGURA 3.17 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre vidro de titanato de estrôncio amorfo dopados com 2% em mol de Al, Cr, Y, Nb e V. Comprimento de onda de excitação de 457,9 nm.

TABELA 3.16 – Comparação entre os espectros de filmes de titanato de estrôncio amorfo excitados com comprimentos de onda de 514,5 nm e 457,9 nm. Os filmes foram depositados sobre vidro. Os símbolos utilizados foram definidos nas Tabelas anteriores.

	AMOSTRAS				
	STO+2%Al	STO+2%Cr	STO+2%Y	STO+2%Nb	STO+2%V
Dados com excitação de 514,5 nm					
λ_{EXC} (nm)	514,5	514,5	514,5	514,5	514,5
λ (nm)	580	565	585	580	575
“Stokes shift” (nm)	65	50	70	65	60
μ_1 (nm)	575	560	570	565	570
μ_2 (nm)	645	605	645	625	630
w_1 (nm)	90	70	80	80	80
w_2 (nm)	160	160	140	150	150
$q = h_2 / h_1$ (%)	65	100	95	120	90
Dados com excitação de 457,9 nm					
λ_{EXC} (nm)	457,9	457,9	457,9	457,9	457,9
λ (nm)	535	535	540	540	545
“Stokes shift” (nm)	75	75	80	80	85
μ_1 (nm)	535	535	540	540	540
μ_2 (nm)	645	645	665	645	640
w_1 (nm)	80	60	70	70	80
w_2 (nm)	180	220	170	190	180
$q = h_2 / h_1$ (%)	50	35	70	55	70

De maneira semelhante ao que foi feito para o caso de amostras sob a forma de pó, também para as amostras de filmes foram estudados outros níveis de dopagem, além dos 2% em mol

Novamente o Cr e o V, representaram, respectivamente, os dopantes receptores e doadores de elétrons. Para esses elementos foram estudadas as concentrações de dopantes de 0,5%, 1%, 2% e 4%.

Para o estudo da dopagem com cromo os filmes foram depositados sobre substrato de silício tipo p. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos com excitação de 488 nm, usando-se abertura de fenda de 400 micra e potência de 200 mW e são apresentados na Figura 3.18.

Para os espectros da série do cromo (0% , 0,5%, 1%, 2% e 4% de cromo) foram também obtidos os parâmetros d , λ , IM , μ_1 , μ_2 , w_1 , w_2 e h_2 / h_1 , já previamente definidos. A Tabela 3.17 apresenta esses parâmetros para os espectros das amostras excitadas com 488 nm.

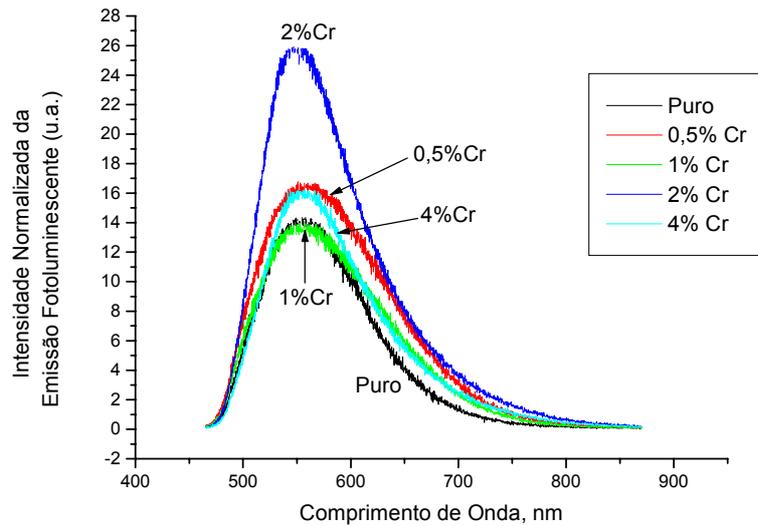


FIGURA 3.18 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre silício tipo p de titanato de estrôncio amorfo puro e dopados com diversos níveis de dopagem de cromo. Comprimento de onda de excitação de 488 nm.

TABELA 3.17 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com diferentes concentrações de cromo.

	d (nm)	λ (nm)	IM (%)	μ_1 (nm)	μ_2 (nm)	w ₁ (nm)	w ₂ (nm)	h ₂ / h ₁ (%)
STO Puro	250	560	100	545	595	60	100	80
STO+0,5%Cr	280	560	120	540	605	70	110	100
STO+1%Cr	300	555	100	540	605	60	110	95
STO+2%Cr	380	555	180	545	610	60	110	60
STO+4%Cr	420	555	115	545	615	70	110	60

Para o estudo da dopagem com vanádio, os filmes foram depositados sobre substrato de silício-platina. Os espectros de fotoluminescência foram obtidos com excitação de 488 nm, usando-se abertura de fenda de 400 micra e potência de 150 mW e são apresentados na Figura 3.19.

Para os espectros da série do vanádio (0% , 0,5%, 1%, 2% e 4% de vanádio) foram também obtidos os parâmetros d, λ , IM, μ_1 , μ_2 , w₁, w₂ e h₂ / h₁, já previamente definidos. A Tabela 3.18 apresenta esses parâmetros para os espectros das amostras excitadas com 488 nm.

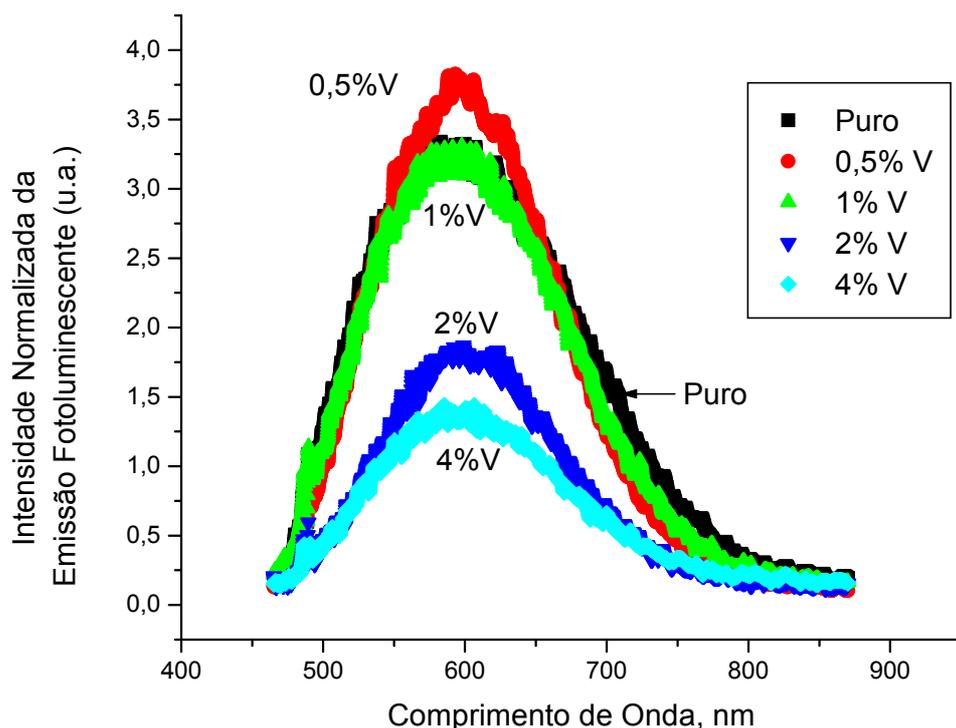


FIGURA 3.19 – Espectros de fotoluminescência de filmes sobre silício-platina de titanato de estrôncio amorfo puro e dopados com diversos níveis de dopagem de vanádio. Comprimento de onda de excitação de 488 nm.

TABELA 3.18 – Principais parâmetros relativos à fotoluminescência de filmes de titanato de estrôncio amorfo não dopado e dopado com diferentes concentrações de vanádio.

	d (nm)	λ (nm)	IM (%)	μ_1 (nm)	μ_2 (nm)	w ₁ (nm)	w ₂ (nm)	h ₂ /h ₁ (%)
STO Puro	150	590	100	555	635	90	150	155
STO+0,5%V	190	595	115	565	630	90	130	135
STO+1%V	140	595	100	555	630	90	140	160
STO+2%V	140	600	60	580	635	90	120	100
STO+4%V	170	595	40	560	625	80	120	165

A Tabela 3.16 compara os resultados dos espectros de cinco amostras de filmes, cujos espectros de fotoluminescência foram obtidos com dois comprimentos de onda de excitação diferentes, 457,9 nm e 514,5 nm. Trata-se de filmes depositados sobre vidro de amostras de titanato de estrôncio amorfo com 2% em mol de diversos dopantes, no caso, Al, Cr, Y, Nb e V. O significado das abreviaturas utilizadas já foi apresentado anteriormente.

Foi observada uma translação da banda global de emissão, com o conseqüente aumento do pico de emissão λ , quanto do aumento da excitação. Como os filmes dopados com cromo apresentaram o menor comprimento de onda de pico de emissão para os dois comprimentos de onda de excitação, eles obviamente apresentaram os menores valores de “Stokes shift”. Todas as amostras apresentaram maior “Stokes shift” quando excitadas com menor comprimento de onda.

Os picos das duas bandas obtidas pela separação dos espectros dos filmes, μ_1 e μ_2 , sofrem translação quando da mudança do comprimento de onda de excitação. O pico da banda de menor comprimento de onda, μ_1 , sofreu a translação no mesmo sentido que a excitação, isto é diminuiu o seu valor quando a excitação diminuiu de 514,5 nm para 457,9 nm. Já o pico da banda de maior comprimento de onda, μ_2 , sofreu uma translação no sentido oposto ao da excitação, isto é aumentou o seu valor quando o comprimento de onda da excitação diminuiu de 514,5 nm para 457,9 nm.

A dopagem com cromo apresentou a tendência de reduzir o comprimento de onda do pico da emissão fotoluminescente, enquanto que o oposto parece ocorrer quando da dopagem com vanádio.

Os picos de menor comprimento de onda, μ_1 , e de maior comprimento de onda, μ_2 , obtidos pela separação dos espectros de fotoluminescência se encontram numa faixa mais ampla do que observada para o caso das amostras em pó.

A observação feita para os pós de que as diferenças observadas nos valores de pico de emissão, λ , para os diferentes dopantes poderiam ser devidas às variadas contribuições das duas bandas também se aplica para o caso dos filmes.

As amostras dopadas com cromo tendem a apresentar uma relação h_2/h_1 menor, isto é, uma participação maior da banda de menor comprimento de onda. As amostras dopadas com vanádio, ao contrário tendem a apresentar uma participação maior da banda de maior comprimento de onda.

3.4.4 – Outros Espectros de Fotoluminescência

Alguns poucos espectros de fotoluminescência foram obtidos além dos espectros de amostras de filmes e de pós e pastilhas de titanato de estrôncio amorfo já apresentados.

Nesse aspecto merece destaque a análise da fotoluminescência de cromato de estrôncio amorfo. As amostras foram tratadas termicamente a 350°C, no caso da amostra em pastilha e a 300°C no caso da amostra sob a forma de filme, valores utilizados para todas as amostras estudadas, como foi descrito na parte referente a Métodos e Técnicas.

Foi analisada a resposta fotoluminescente, à temperatura ambiente, de duas amostras de SrCrO₄, uma de filme e outra de pastilha. O filme foi

depositado sobre silício/platina. A excitação foi com laser de argônio com comprimento de onda de 488 nm.

Os espectros de fotoluminescência das duas amostras são encontrados juntos na Figura 3.20. Apesar da escala de intensidade se encontrar em unidades arbitrárias, pode ser feita a comparação entre as intensidades das duas amostras, uma vez que foi usada a mesma unidade de medida. Dessa feita foi reportada a fotoluminescência do filme como recebida do equipamento de medição de intensidade luminosa, sem a correção tradicional pela espessura do filme, que no caso é de 125 nm. Apesar da fotoluminescência das duas amostras ter sido fraca, a amostra sob a forma de filme apresentou uma intensidade maior do que a sob a forma de pastilha, talvez em decorrência da diferença de temperatura de tratamento térmico. No entanto, o filme apresentou um pico de emissão com maior comprimento de onda.

Os resultados obtidos foram reportados na Tabela 3.19, englobando parâmetros obtidos com a separação dos dois espectros. Mais uma vez duas bandas foram suficientes para reproduzir os espectros fotoluminescentes. A amostra em pastilha além de ter mostrado um comprimento de onda da banda de emissão mais baixo apresentou também valores mais baixos para as duas bandas obtidas com a separação.

Os valores de pico de emissão de fotoluminescência de 565 nm e 535 nm, respectivamente para as amostras de filme e de pó, conforme era de se esperar, são diferentes dos valores obtidos no presente trabalho para as amostras de titanato de estrôncio amorfo. Eles são também diferentes dos picos de emissão citados na literatura¹⁶⁵ para os cromatos cristalinos, CaCrO_4 de 630 nm e SrCrO_4 de 645 nm.

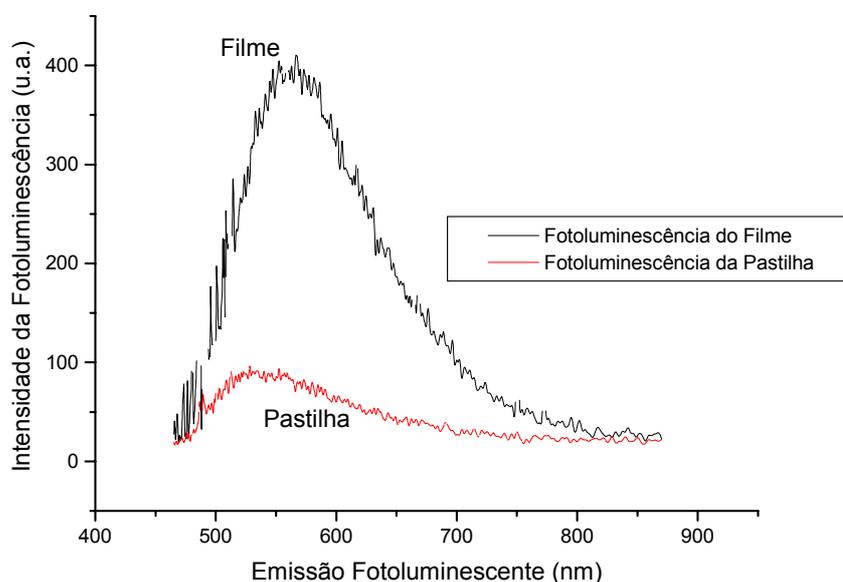


FIGURA 3.20 – Espectros da emissão da fotoluminescência, à temperatura ambiente de amostras de cromato de estrôncio amorfo, sob a forma de pastilha e de filme. O filme, em duas camadas, foi depositado sobre silício/platina. O comprimento de onda de excitação foi de 488 nm. Fendas 400 μ . Potência 200 mW.

TABELA 3.19– Dados dos espectros de fotoluminescência de filme e de pastilha de cromato de estrôncio amorfo excitados com comprimentos de onda de 488 nm. O filme foi depositado sobre silício/platina. Os símbolos utilizados foram definidos nas tabelas anteriores.

	Filme	Pastilha
λ_{EXC} (nm)	488	488
IM (u.a.)	388	90
λ (nm)	565	535
“Stokes shift” (nm)	75	45
μ_1 (nm)	560	535
μ_2 (nm)	635	610
w_1 (nm)	80	60
w_2 (nm)	150	130
$q = h_2 / h_1$ (%)	55	65
Fendas (μ)	400	400
Potência (mW)	200	200

Além do cromato de estrôncio amorfo foram feitas outras determinações de fotoluminescência à temperatura ambiente em uma série de amostras. Trata-se de:

- titanato de estrôncio dopado com 2% em mol de Cr, em pó, tratado a 700°C por 8 horas.
- titanato de estrôncio dopado com 4% em mol de Cr, em pó, tratado a 700°C por 8 horas.
- titanato de estrôncio dopado com 2% em mol de V, em pó, tratado a 700°C por 8 horas.
- titanato de estrôncio dopado com 4% em mol de V, em pó, tratado a 700°C por 8 horas.
- cromato de estrôncio não dopado, em pastilha, tratado a 450°C por 24 horas.

Considera-se que essas amostras estavam sob a forma cristalina. Coerentemente com os resultados já obtidos nos laboratórios do LIEC, elas não apresentaram fotoluminescência à temperatura ambiente^{39,71-76,137-141,145,164}.

3.5 – Discussão dos Resultados

Os resultados obtidos com relação à variação do “gap” ótico do titanato de estrôncio, quer amorfo, quer cristalino, com as diferentes dopagens a que foi submetido foram já apresentados em detalhe no item 3.3.

Foram confirmados maiores valores de “gap” ótico para as amostras cristalinas do que para as amostras amorfas, corroborando com a criação de estados intermediários dentro da banda proibida confirmada recentemente em trabalhos mecânico-quânticos do LIEC^{76,138-141,145}.

Por outro lado, as amostras sob a forma de filme apresentaram, geralmente, valores de “gap” ótico superiores às amostras sob a forma de pó e pastilha, de acordo com o que já foi reportado na literatura¹⁵⁰.

A literatura reporta trabalhos de Lu et al.¹⁶⁶ e de Zhu et al.¹⁶⁷ mostrando um aumento do “gap” ótico de filmes, quando da diminuição do tamanho de grão dos filmes. Com relação à influência da espessura dos filmes, há resultados contraditórios. Rotter et al.¹⁶⁸ apresentam um aumento de E_g com a espessura em filmes de $(\text{Ba,Sr})_y\text{TiO}_{2+y}$, enquanto Krishna et al.¹⁶⁹ observaram uma diminuição do “gap” ótico de filmes de óxido de vanádio com o aumento da espessura.

Os valores de “gap” ótico do titanato de estrôncio cristalino não dopado, da ordem de 3,0 eV para o pó e de 4,1 eV para o filme, estão coerentes com os valores citados na literatura, vide Tabelas 3.3 e 3.4.

Diferentes métodos de processamento de filmes e de amostras em pó podem ser responsáveis por diferenças como estas nos “gaps” óticos.

Com relação ao pico de emissão da fotoluminescência de titanato de estrôncio amorfo sob a forma de pós e pastilhas, o menor comprimento de onda observado foi de 577 nm correspondente à dopagem com 4% Cr, enquanto que o maior comprimento de onda foi de 592 nm para a amostra dopada com 4% V.

No caso dos filmes, o pico de emissão, λ , para o conjunto das diversas dopagens estudadas apresentou um intervalo de variação maior. O menor valor foi de 553 nm e o maior de 599 nm. Da mesma forma que para os pós e pastilhas, os valores mais baixos estão relacionados à dopagem com cromo e os mais altos à dopagem com vanádio.

Grabner¹⁷⁰ e Sihvonen⁴⁶ reportaram a fotoluminescência de monocristais de SrTiO_3 sob a forma de uma banda larga de emissão, cujo pico se situou também por volta de 500 nm. Ambos usaram excitação com radiação ultravioleta. No caso específico de Grabner¹⁷⁰, a excitação foi a de luz de arco de mercúrio de alta pressão, com potência de 200 W, posteriormente filtrada por solução de CuSO_4 a 250 g/l com um caminho ótico de 2 cm. O espectro de emissão de fotoluminescência foi determinado a 4,2K.

Quanto ao trabalho de Sihvonen⁴⁶, ele utilizou um esquema de excitação bastante semelhante ao de Grabner, mas ele relatou que o pico da banda de excitação era de 365 nm, atingindo então a intensidade de 1,05 mW/(cm² .10A⁰). Na faixa de temperatura abaixo de 35K foi reportada fotoluminescência de banda larga centrada novamente a cerca de 500 nm. A temperaturas maiores que 35K ocorreram diversos picos de emissão com

máximos em 785,2 nm, 800,5 nm, 805,1 nm , 809,8 nm, 828,0 nm, 830,4 nm, 846,9 nm, 857,4 nm e 872,6 nm, os quais parecem relacionados a impurezas no monocristal de titanato de estrôncio. Por exemplo, estão relacionados a impurezas de cromo os picos de comprimento de onda reportados como 785,2 nm¹⁷¹, 830,4 nm¹⁷² e 872,6 nm¹⁷².

De Haart et al.⁵⁷ estudaram a fotoluminescência de titanatos de estrôncio cristalino, obtido pelo método de mistura de óxidos. A 10K e com excitação de 370 nm, foi encontrada emissão de banda larga com um pico variando de 500 nm a 520 nm para amostras , respectivamente com 2% em mol de excesso de Ti e 2% em mol de excesso de Sr.

Aguilár et al.¹⁷³ investigaram a luminescência de monocristais de SrTiO₃ induzida por meio de raios-X, operando a 50 kV e 40 mA. A 15K foi encontrada emissão de banda larga, centrada em 500 nm, com largura a meia altura de 0,44 eV, correspondente a 88 nm.

Leonelli e Brebner¹⁷⁴ pesquisaram também a fotoluminescência de monocristais de SrTiO₃ com excitação de laser de nitrogênio de 337 nm. A 4,2K foi obtido emissão de banda larga, centrada a cerca de 510 nm.

Em outro trabalho dos mesmos autores⁴⁷ foi relatada novamente a fotoluminescência de monocristais de SrTiO₃ , com excitação de laser de N₂ / H₂ de 337 nm. A 4,2K foi reportada emissão de banda larga, de formato não gaussiano, com pico em 508 nm.

Cooper et al.¹⁷⁵ excitaram monocristais de SrTiO₃ com feixe de elétrons de energia entre 0,2 e 0,6 MeV e obtiveram luminescência à temperatura ambiente. Foi reportada emissão de banda larga, com pico por volta de 430 nm.

Zhang et al.¹⁷⁶ trabalharam com pós de titanato de estrôncio nanocristalino, obtido por processo sol-gel. À temperatura ambiente, com excitação de 398 nm , foi reportada fotoluminescência, cuja intensidade aumentou com a diminuição do tamanho dos nanocristais de SrTiO₃ . Foram estudadas amostras reportadas como nanocristalinas com 286 nm, 120 nm 50 nm e 26 nm. A técnica de difração de raios-X e a equação de Scherrer foram utilizadas para a determinação do tamanho dos nanocristais, o que não é confiável. Todas as bandas largas obtidas, para as diversas amostras, apresentaram pico de 500 nm.

Meng et al.¹⁷⁷ reportaram fotoluminescência temperatura ambiente em amostras nanocristalinas de titanatos de estrôncio e de cálcio. A excitação foi feita com a linha de 514,5 nm de laser de argônio. A intensidade da fotoluminescência aumentou com a diminuição do tamanho dos nanocristais, medido por difração de raios-X e a equação de Scherrer. Diferentemente do trabalho de Zhang et al.¹⁷⁶ foi reportado que o comprimento de onda do pico de emissão variava com o tamanho dos nanocristais. Para o caso do titanato de estrôncio com tamanho de nanocristais de 242 nm , o pico de emissão era de 573 nm, decrescendo para 545 nm no caso de nanocristais de 26 nm. Tendo em vista que a difração de raios-X não é a técnica aconselhada para a caracterização de nanocristais, é bastante provável que a fotoluminescência reportada por Meng e sua equipe seja, na verdade, devida ao estado amorfo na superfície dos titanatos. De fato, o pico de emissão reportado por Meng et al.¹⁷⁷ de 573 nm é bastante próximo do valor de 586 nm reportado no presente trabalho para o titanato de

estrôncio amorfo, se distanciando bem mais dos valores de pico de emissão reportados por diversos autores para o titanato de estrôncio cristalino.

A comparação dos valores de pico de comprimento de onda apresentados sugere que a fotoluminescência do titanato de estrôncio cristalino reportado na literatura, principalmente para amostras sintetizadas pelo método de mistura de óxidos, e a fotoluminescência de titanato de estrôncio amorfo de que trata o presente trabalho se referem a dois mecanismos de fotoluminescência.

Os resultados obtidos da dopagem de titanato de estrôncio amorfo com Al, Cr, Y, Nb e V foram apresentados em detalhes no item 3.4, já tendo sido bastante comentados. A nível de síntese deve ser dito que ficou definitivamente determinado que a luminescência do titanato de estrôncio amorfo é sensível à dopagem.

Se analisar os resultados da dopagem com cromo de modo linear, ou melhor, sem levar em conta os parâmetros experimentais que poderiam influenciar nas medidas, observa-se que a dopagem com cromo aumentou a resposta fotoluminescente à temperatura ambiente, ocasionando diminuição do comprimento de onda do pico de emissão. A dopagem com vanádio diminuiu a resposta fotoluminescente à temperatura ambiente, ocasionando aumento comprimento de onda do pico do de emissão e uma tendência para diminuição da intensidade. O Al e o Y de maneira geral acompanharam o comportamento do cromo, enquanto o acompanhamento do Nb ao V não ficou tão marcante.

Estes resultados podem ser interpretados à luz do modelo buraco-elétron, que o cromo induz vacâncias de oxigênio e o vanádio vacâncias de metal, vide equações (3.3) e (3.4). Vacâncias de oxigênio aumentariam a concentração de buracos (h^\bullet), enquanto que as vacâncias de metal aniquilariam estes buracos, de acordo com as equações (3.10) e (3.11) abaixo:



A separação dos espectros de fotoluminescência pôde ser realizada de maneira muito eficaz, r^2 da ordem 0,99, em duas gaussianas apenas. No caso das amostras de pós e pastilhas, o pico de menor comprimento de onda, μ_1 , se situa dentro de uma estreita faixa, entre 560 e 570 nm. O pico de maior comprimento de onda, μ_2 , se situa também dentro de uma estreita faixa, no caso entre 635 e 650 nm.

Murakami et al.¹⁶¹⁻¹⁶³ investigaram a fotoluminescência de pastilhas de PLZT cristalino, preparadas por sol-gel e tratadas termicamente a 1250°C não dopado e dopado com Fe^{3+} e Eu^{3+} , com excitação de laser a N_2 de 337 nm a 10K. Eles reportaram que a banda de luminescência do PLZT foi considerada como consistindo de duas bandas centradas em 552 nm (centro 1) com tempo de vida de 60 μs e 641 nm (centro 2) com tempo de vida de 1ms. Comparando as

propriedades da emissão da luminescência, do tempo de vida e do espectro de excitação de várias amostras de PLZT, eles atribuíram o centro 1 à estrutura octaedral do $[\text{Ti(IV)O}_6]$ e o centro 2 à estrutura octaedral dos íons Fe^{3+} coordenados por oxigênio associada a estruturas octaedrais $[\text{BO}_{6-\delta}]$ deficientes de chumbo e de oxigênio, no qual $\text{B}=\text{Ti}^{+4}$ ou Zr^{+4} .

Freitas et al.¹⁶⁴ pesquisaram, nos laboratórios do LIEC, a fotoluminescência à temperatura ambiente de pós amorfos de ZT. Foram utilizados os mesmos procedimentos experimentais já descritos nesse trabalho, incluindo o uso do método de síntese dos precursores poliméricos e a excitação por laser de argônio de 488 nm. Eles obtiveram valores razoavelmente coerentes com os de Murakami e colaboradores, tendo obtido para o centro 1 o valores entre 540 nm e 552 nm e para o centro 2 entre 625 nm e 641 nm.

É interessante enfatizar que os resultados obtidos para pós e pastilhas no presente trabalho com excitação de 488 nm concordam razoavelmente com os resultados de ZT de Freitas et al.¹⁶⁴ obtidos para o mesmo comprimento de onda de excitação de 488 nm e por Murakami et al. para uma excitação com 337 nm. Um estudo do tempo de vida da fotoluminescência de titanato de estrôncio amorfo iria, com certeza, aprofundar o conhecimento dos mecanismos da fotoluminescência e contribuir para avaliar se as conclusões obtidas para o ZT se aplicariam ao titanato de estrôncio.

Também cabe ressaltar que todas as amostras apresentaram os picos da primeira e da segunda banda dentro da estreita faixa comentada, não tendo sido notadas alterações significativas do comprimento de onda do pico com a dopagem. Isso sugere que os dopantes não foram responsáveis pelo fenômeno fotoluminescente, apenas criam defeitos que podem influir de modo positivo ou negativo na intensidade da fotoluminescência.

Isso parece sugerir que as diferenças observadas nos valores de pico de emissão, λ , para os diferentes dopantes poderiam ser bastante influenciadas pelas variadas contribuições das duas bandas centradas, respectivamente a cerca de 565 nm e 640 nm.

Com o objetivo de analisar as faixas de comprimento de onda apresentadas, elas foram comparadas, por exemplo, com a fotoluminescência devida ao cromo. Essa última foi reportada como associada aos comprimentos de onda de 872 nm, 831 nm e 794 nm por Stokowski et al.¹⁷² e de 794 nm por Ghosh et al.¹⁷⁸ em matriz hospedeira de SrTiO_3 ; de 785 nm e 788 nm em matriz hospedeira de TiO_2 por Grabner et al.¹⁷¹; de 480 nm e 660 nm em matriz hospedeira de MgTiO_3 por de Haart et al.¹⁵⁴ e em 735 nm em matriz hospedeira de PLZT 8/65/35 por Trepakov et al.¹⁷⁹.

O trabalho de Ronde e Blasse¹⁸⁰, por outro lado, reporta que a emissão de uma série de vanadatos é atribuída às transições ${}^3\text{T}_1(t_1^5 2e) \rightarrow \text{A}_1(t_1^6)$ e ${}^3\text{T}_2(t_1^5 2e) \rightarrow {}^1\text{A}_1$. Eles observaram que o pico do espectro de emissão para os compostos LiMgVO_4 , LiCdVO_4 , LiZnVO_4 e $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2$ variava entre 508 e 551 nm, quando a excitação variava no intervalo de 314 a 322 nm.

A conclusão observada para os pós de que as diferenças observadas nos valores de pico de emissão, λ , para os diferentes dopantes poderiam ser devidas às variadas contribuições das duas bandas é menos

contundente do que para o caso dos filmes. Não obstante, a relação h_2 / h_1 diminui com a dopagem com Cr, podendo ter contribuído para a diminuição do comprimento de onda do pico de emissão.

O fenômeno fotoluminescente não pode ser atribuído aos dopantes, uma vez que eles não contribuíram, nem no caso dos filmes, nem no caso de pós e pastilhas com a criação de um novo centro de fotoluminescência. Eles apenas criam defeitos que podem influir de modo positivo ou negativo na intensidade da fotoluminescência.

Pode ser dito, portanto, que a dopagem do titanato de estrôncio amorfo influencia de maneira secundária a fotoluminescência já importante desse material, haja visto que ele apresenta temperatura de "quenching" superior a 300K. Resultados semelhantes, da importância secundária da dopagem de titanatos amorfos foram observados em trabalhos recentes do LIEC, de Pontes et al.¹⁸¹ e de Lee et al.¹⁸², trabalhando respectivamente em titanato de chumbo, amorfo e cristalino, dopado com Er e em BaTiO₃/SrTiO₃ amorfo dopado com Cr e V.

Foi estudada a fotoluminescência de cromato de estrôncio amorfo, quer sob a forma de pó (pastilha), quer sob a forma de filme sobre silício/platina. Foi encontrada uma fraca luminescência à temperatura ambiente em ambos os casos. Estudo comparativo mostrou que a amostra sob a forma de pó apresentou menor intensidade máxima de luminescência, porém com picos de emissão de fotoluminescência, antes e após a separação, com comprimento de onda menor do que o da amostra sob a forma de filme.

Trabalho de Bars et al.¹⁸³ descreve a estrutura cristalográfica do cromato de cálcio monohidratado, possibilitando se obter alguma informação sobre o cromato de estrôncio. O composto estudado se apresentou como ortorrômbico, grupo espacial Pbca. O cromo se encontra coordenado por quatro oxigênios, apresentando geometria tetraédrica. O trabalho de Bars e sua equipe notificou as quatro distâncias Cr-O variando entre 1,623 e 1,660 Å, não se justificando deformações importantes nos tetraedros CrO₄. O cálcio se apresentou coordenado por 8 átomos de oxigênio, com distâncias Ca-O entre 2,364 e 2,684 Å.

A geometria tetraédrica do cromo, coordenado por quatro oxigênios foi também reportada por Reddy e Sarma¹⁵¹ para o cromato de chumbo, crocoíta, por eles estudado.

As propriedades óticas do cromato foram estudadas por Hor et al.¹⁸⁴, Reddy e Sarma¹⁵¹ e por Dalhoven e Blasse¹⁵². No primeiro caso foi estudado o NH₄ClO₄ dopado com até 1% de CrO₄²⁻, enquanto Reddy et al.¹⁵¹ estudaram o espectro de absorção de amostra de crocoíta, minério de composição PbCrO₄. Esses dados puderam ser tratados utilizando o método Tauc, índice IT(2), e conduziram a um valor de "gap" ótico da ordem de 2,3eV.

O trabalho de Dalhoven e Blasse¹⁵² investigou as curvas de UV/Vis de diversas amostras contendo cromatos, CaCrO₄, KBr contendo pequenas quantidades de K₂CrO₄ e também MgO contendo pequenas quantidades de K₂CrO₄. Os dados da curva de UV/Vis para o CaCrO₄ foram também tratados pelo método Tauc e permitiram o cálculo de um "gap" ótico, índice IT(2), de cerca de 2,4 eV para o CaCrO₄. Os valores calculados para o PbCrO₄ e o CaCrO₄ não

estão muito defasados do valor de 2,56 eV obtido para o SrCrO₄ cristalino em pó, obtido no presente trabalho.

A fotoluminescência de cromatos e dicromatos cristalinos não tem sido muito estudada. O primeiro trabalho publicado foi o de Rreiberg e Rebane¹⁸⁵, de 1979, em que se reportou a fotoluminescência de K₂Cr₂O₇ a temperaturas abaixo de 30K.

Dalhoven e Blasse¹⁵² confirmaram os resultados de luminescência do K₂Cr₂O₇ e reportaram também que o K₂CrO₄ e o Na₂CrO₄ não apresentaram fotoluminescência a 4,2K, enquanto que o CaCrO₄ apresentou resposta fotoluminescente. Para esse último cristal, excitado por espectro de banda larga centrado em cerca de 400 nm, foi observada fotoluminescência a 4,2K, cuja emissão, também como banda larga foi centrada em cerca de 630 nm.

Miller e Tinti¹⁶⁵ estudaram a fotoluminescência do CaCrO₄ e do SrCrO₄ cristalinos, obtidos pela reação do Na₂CrO₄ respectivamente com CaCl₂ e Sr(NO₃)₂. O trabalho omite os detalhes de tratamento térmico das amostras cristalinas. A emissão do CaCrO₄ persiste ainda a 77K, mas a do SrCrO₄ desaparece a temperaturas acima de cerca de 20K. Os autores obtiveram para os picos de emissão do CaCrO₄ e do SrCrO₄ valores de comprimento de onda de respectivamente 630 nm e 645 nm. Esses valores estão coerentes com os obtidos para Dalhoven e Blasse¹⁵² com relação ao CaCrO₄ cristalino, mas são bem maiores do que o obtido para as amostras de SrCrO₄ amorfo do presente trabalho.

Miller e Tinti¹⁶⁵ também associaram a luminescência dos dois cristais estudados ao estado tripleto do ânion CrO₄²⁻.

Hazenkamp e Blasse¹⁸⁶ estudaram a luminescência de óxido de cromo suportado em matrizes de SiO₂ e Al₂O₃. SiO₂ e Al₂O₃ foram impregnados com solução de (NH₄)₂Cr₂O₇, seguindo-se secagem e tratamento térmico a 525°C. A fotoluminescência desses materiais foi medida a 4,2K, com uma excitação sob forma de banda com pico em 370 nm. A amostra Cr/Al₂O₃ não apresentou luminescência, enquanto que para o Cr/SiO₂ a banda de emissão teve o seu pico em 656 nm. Os autores propõem que a espécie luminescente é um complexo oxigênio-cromo(VI) com duas curtas ligações Cr-O.

Os picos de emissão citados para os cromatos cristalinos, CaCrO₄ de 630 nm¹⁶⁵, SrCrO₄ de 645 nm¹⁶⁵ e para o Cr/SiO₂ de 656 nm¹⁸⁶ estão razoavelmente próximos entre si, porém bastante distantes dos 535 nm encontrados para o pico de emissão do SrCrO₄ amorfo em pó do presente trabalho. Essa comparação sugere que se trata de dois mecanismos de fotoluminescência diferentes.

Deve também ser enfatizado que não foi encontrada na literatura nenhuma referência à fotoluminescência de cromato de estrôncio amorfo, nem sob a forma de pó, nem sob a forma de filmes.

Akhtar e colegas de trabalho⁹⁹ executaram um estudo teórico em defeitos de SrTiO₃ cristalino. Eles estudaram o SrTiO₃ não dopado e chegaram à conclusão de que os defeitos principais eram defeitos Schottky ou defeitos do tipo Schottky. Eles também estudaram o efeito dos dopantes e diferentes mecanismos foram apresentados para diferentes dopantes. Por exemplo, para dopantes monovalentes e divalentes, concluíram que a substituição do Sr²⁺ da rede por

esses dopantes precisava ser compensada pela formação de vacâncias de oxigênio para o caso dos dopantes monovalentes. Dopantes tetravalentes substituíam o Sr^{2+} ou o Ti^{4+} , de acordo com o raio de iônico. Dopantes de valência mais alta não foram estudados

A composição desordenada do SrTiO_3 é causada por SrO não-estequiométrico, pela presença de vacâncias, de modificadores e pelo desordenamento na sub-rede do átomo B. Al^{3+} ou Y^{3+} substituem Sr^{2+} nos sítios A da estrutura cristalina. O equilíbrio de carga é mantido pela criação de vacâncias da rede nos sítios de B e pela liberação de algum SrO ¹⁴⁵.

O arrazoado acima exposto, retirado de literatura específica sobre titanatos cristalinos deve ser subsidiado por outras informações.

Na introdução do presente trabalho, item 1.5, Influência da Estrutura Pentacoordenada na Fotoluminescência dos Titanatos, foi elaborado levantamento de dados da literatura, detalhado na parte referente à introdução, sobre a estrutura e as propriedades fotoluminescentes de 26 titanatos inorgânicos cristalinos, com titânio hexacoordenado, pentacoordenado e tetracoordenado. Os compostos pentacoordenados de titânio apresentaram valores bem mais altos de pico da banda de excitação e de temperatura de “quenching” do que os compostos de coordenação seis e quatro. Trabalho do LIEC com o uso de XANES confirmou a presença de titânio pentacoordenado nas amostras de titanatos amorfos com estrutura perovskita, os quais apresentaram fotoluminescência à temperatura ambiente⁷¹. Por outro lado, como será discutido em mais detalhes posteriormente, estudo mecânico-quântico recente do LIEC conseguiu associar o aumento da deformação do “cluster”, representando a estrutura amorfo do titanato, com um decréscimo do “gap” teórico e com o aumento da intensidade da fotoluminescência.

A correlação apresentada entre titânio pentacoordenado e propriedades fotoluminescentes apresentada na Tabela 1.4 e Figura 1.6 obviamente contribui para um melhor entendimento sobre fotoluminescência de titanatos.

O conceito clássico de elementos formadores de rede e elementos modificadores de rede, apresentado no item 3.1 traz novas luzes para essa discussão. Assim como o conceito de oxigênio não ligante.

Pinheiro¹⁴⁵ efetuou cálculos mecânico-quânticos comparando as distribuições eletrônicas de titanatos de estrutura perovskita, $\text{Sr}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, cristalinos e amorfos. Ele representou a estrutura cristalina e a estrutura amorfa através da escolha adequada de “clusters”. Foi usado o formalismo restrito Hartree-Fock (HF) por meio do software Gaussian 98 com a base 6-31g(d) para o oxigênio e o titânio e a base double- ξ com pseudo-potencial Lan12dz para o Ca, Sr e Ba. O modelo de Orbital de Ligação Natural, “Natural Bond Orbital”, foi usado para determinar as cargas atômicas. Os “gaps” e as densidades de estado foram calculados pelo modelo de “clusters”¹⁸⁷.

Conceitualmente o “cluster” amorfo pode ser obtido a partir do “cluster” cristalino apresentado na Figura 3.21, aumentando a distância da ligação química O(7)-Ti(1), conduzindo à formação de um titânio pentacoordenado TiO_5 . Isso pode introduzir níveis eletrônicos deslocalizados nas proximidades dos níveis

eletrônicos HOMO e LUMO, determinados a partir dos cálculos mecânico-quânticos anteriormente citados.

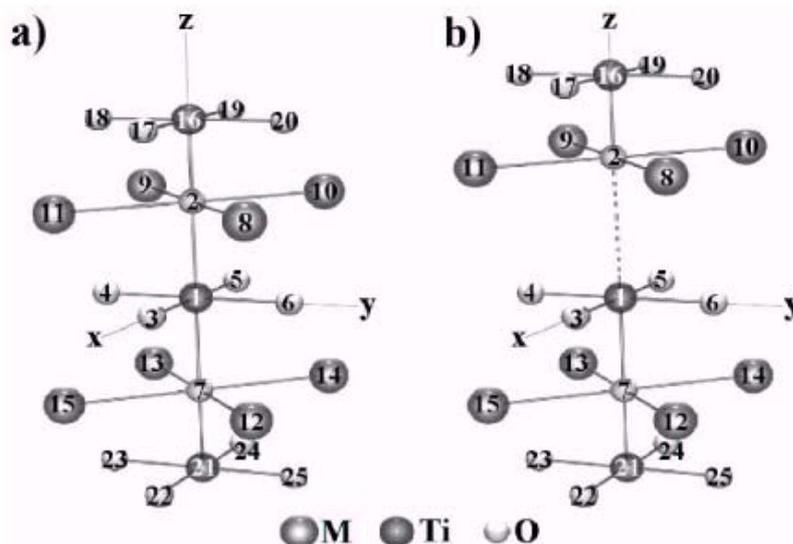


FIGURA 3.21 – Representação esquemática dos “clusters” $\text{Sr}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, $\text{Ca}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ e $\text{Ba}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. a) cristalina e b) deformada. (M = Ca, Sr ou Ba).

Como consequência da formação desses níveis intermediários se obtém “gaps” menores para as estruturas amorfas, o que já foi observado por outros pesquisadores do LIEC¹⁴⁵ e é novamente verificado no presente trabalho.

Esses níveis deslocalizados podem ser relacionados com a formação de uma cauda nos espectros de absorbância de UV-Visível. Uma grande quantidade de superfície “quebrada” e ligações insatisfeitas e centros de defeitos existentes em titanatos amorfos de estrôncio, cálcio e bário podem formar vários níveis de energia localizados dentro do “gap” proibido. Esses níveis de energia podem agir como centros de absorção ótica, os quais podem ocasionar grandes modificações nas propriedades óticas desses materiais e serem responsáveis pela fotoluminescência visível à temperatura ambiente. A Figura 1.3 apresenta esses estados energéticos intermediários entre a banda de condução e a banda de valência. Na Figura 1.3 foi apresentado o modelo de Leonelli e Brebner⁴⁷, dando ênfase ao defeito denominado STE, “self-trapped exciton”, mas a explicação atual do LIEC é mais abrangente quanto ao tipo possível de defeito.

Nesse estudo de Pinheiro¹⁴⁵ foi possível associar o aumento da deformação do “cluster” com um decréscimo do “gap” teórico e com o aumento da intensidade da fotoluminescência.

A Figura 3.22 apresenta o gráfico da densidade de estados do SrTiO_3 , total e com a separação pelos átomos de Sr, Ti e O para diversas estruturas amorfas, com deformações da ligação $\text{Ti}(1) - \text{O}(7) = 1,0 \text{ \AA}^0$, $1,5 \text{ \AA}^0$ e $2,0 \text{ \AA}^0$. A densidade total de estados para o “cluster” $\text{Sr}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, incluindo a banda de valência e a banda de condução para diferentes estados amorfos indica que o

início da borda de absorção ("absorption edge") se relaciona com os estados de energia localizados no "bandgap", típico da cauda de absorção de materiais amorfos.

À medida que a distância entre o metal e o ligante, $\{\text{Ti}(1) - \text{O}(2)\}$, aumenta, a configuração da Figura 3.21 se torna $[\text{TiO}_5]$. Uma vez que a ligação removida se encontra no eixo dos z , os orbitais antiligantes serão estabilizados. Cabe lembrar a interrelação já comentada entre NBO e TiO_5 .

Os resultados teóricos indicam que a formação de titânio pentacoordenado pelo oxigênio, TiO_5 , através do deslocamento do O pode introduzir níveis eletrônicos deslocalizados acima do HOMO do "cluster" cristalino, através de um novo posicionamento dos orbitais $2p_x$, $2p_{xy}$ e $2p_z$ do oxigênio, o que resulta na redução do "gap" do "cluster" amorfo.

Deve ser enfatizado que o arranjo desse "cluster" amorfo apresenta uma geometria similar da ligação Ti-O de compostos cristalinos de titânio que apresentem fotoluminescência à temperatura ambiente. Por exemplo, o $\text{Na}_2\text{TiGeO}_5$ apresenta titânio pentacoordenado, com a geometria de pirâmide de base quadrada e possui uma ligação Ti-O com uma distância menor ($1,72 \text{ \AA}$) e outra maior ($3,44 \text{ \AA}$) que as distâncias ao titânio dos oxigênios dispostos em forma de quadrado (todos eles de $2,00 \text{ \AA}$)^{51,65,110,111}.

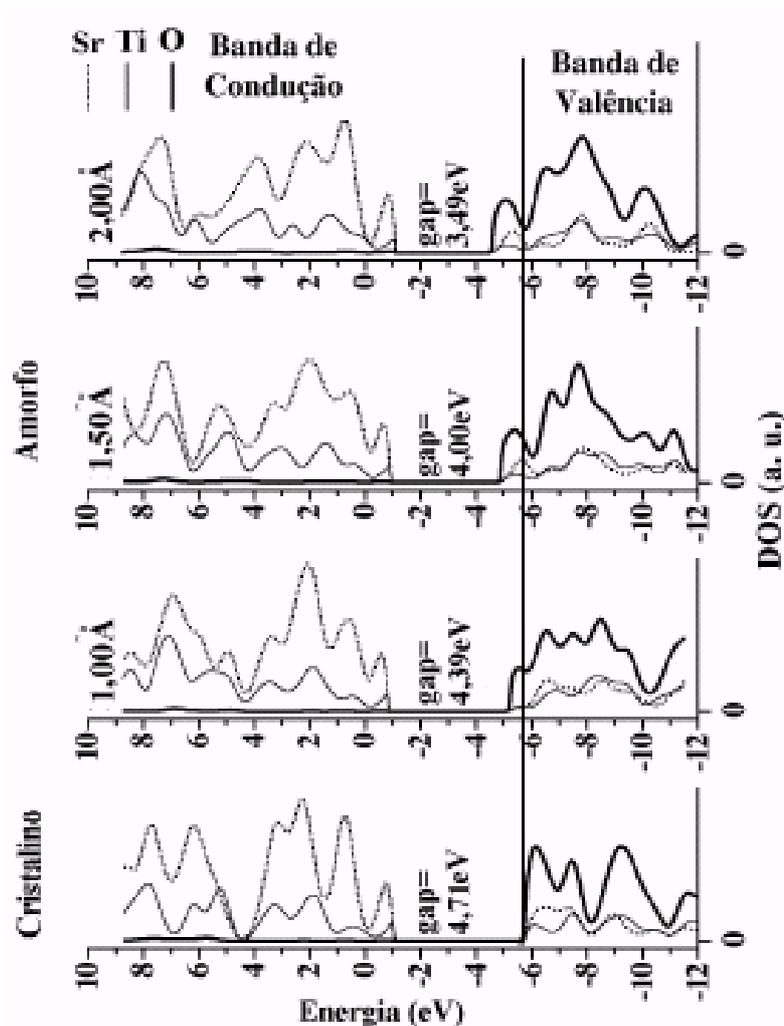


FIGURA 3.22 – Densidade de estados, total e com a separação pelos átomos de Sr, Ti e O para o $\text{Sr}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, contendo as bandas de valência e de condução nas fases cristalina e amorfa. As fases amorfas foram calculadas com 1,0; 1,5 e 2 Å de deformação na ligação Ti(1) – O(2) da Figura 3.21.

Na Figura 3.23 são apresentadas as cargas calculadas dos orbitais de ligação natural, "natural bond orbital", para as estruturas cristalina e amorfa indicando a transferência/redistribuição de carga que ocorre quando da passagem da estrutura cristalina para a estrutura amorfa. Essa alteração de carga pode também modificar o espectro de absorção e portanto as propriedades fotoluminescentes.

Compare-se a alteração de carga dos átomos nos "clusters" cristalino e amorfo com informações da literatura de que, de acordo com dados de ESR para os compostos relacionados à estrutura ABO_3 como, por exemplo, BaTiO_3 ¹⁸⁷, PZT ^{161,163} e PLZT: Mn ¹⁶², os resultados de compensação de carga resultam no aparecimento de Ti^{3+} na posição octaedral B. A impureza de Cr

normalmente é colocada também no sítio de B, não somente como Cr^{3+} mas às vezes também como Cr^{5+} em PbTiO_3 ¹⁶³, BaTiO_3 ¹⁶⁴ e PT ^{138,139}.

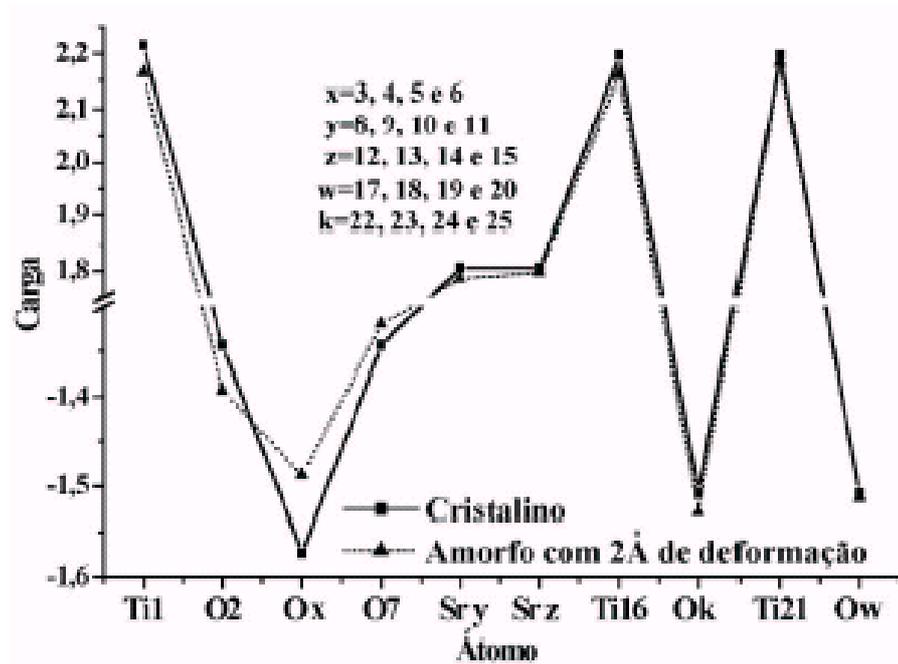


FIGURA 3.23 – Cargas dos orbitais de ligação natural, "natural bond orbital charges", calculadas para átomos selecionados do SrTiO_3 para as estruturas cristalina e amorfa para o caso em que o deformação $\text{Ti}(1) - \text{O}(7) = 2,0 \text{ \AA}$

4 – CONCLUSÕES

Foi elaborado levantamento de dados da literatura sobre a estrutura e as propriedades fotoluminescentes de 26 titanatos inorgânicos cristalinos, com titânio hexacoordenado, pentacoordenado e tetracoordenado. Os compostos pentacoordenados de titânio apresentaram valores bem mais altos de pico da banda de excitação e de temperatura de “quenching” do que os compostos de coordenação seis e quatro

Foram confirmados maiores valores de “gap” ótico para as amostras cristalinas do que para as amostras amorfas, corroborando com a criação de estados intermediários dentro da banda proibida confirmada recentemente em trabalhos mecânico-quânticos do LIEC.

Os valores de “gap” ótico do titanato de estrôncio cristalino não dopado, da ordem de 3,0 eV para o pó e de 4,1 eV para o filme, estão coerentes com os valores citados na literatura.

Pode ser afirmado que o titanato de estrôncio amorfo é sensível à dopagem.

A grosso modo, a dopagem com cromo tendeu a apresentar diminuição do comprimento de onda do pico de emissão, enquanto que o oposto se verificou no caso da dopagem com vanádio.

Os espectros de fotoluminescência puderam ser eficazmente separados em apenas duas gaussianas apenas. No caso das amostras em pó, o pico de menor comprimento de onda se situa dentro de uma estreita faixa, de 560 a 570 nm. O pico de maior comprimento de onda se situa também dentro de uma estreita faixa, de 635 a 650 nm. Esses picos concordam razoavelmente com os valores encontrados em amostras de ZT não dopada, amorfa, também em pó.

O fenômeno fotoluminescente dos titanatos amorfos não deve ser atribuído aos dopantes. Eles apenas criam defeitos que podem influir de modo positivo ou negativo na intensidade da fotoluminescência.

Os resultados obtidos sugerem que as diferenças observadas nos diversos valores de pico de emissão poderiam ser influenciadas pelas variadas contribuições das duas bandas obtidas pela separação.

A dopagem do titanato de estrôncio amorfo influencia de maneira secundária a fotoluminescência já importante desse material, haja visto que ele apresenta temperatura de “quenching” superior a 300K.

5 – TRABALHOS FUTUROS

As atividades do LIEC na área de fotoluminescência terão obviamente prosseguimento. Três áreas despontam como áreas que merecem atenção especial:

1) Cálculos mecânico-quânticos teóricos visando a estudar o comportamento fotoluminescente do titanato de estrôncio amorfo, dopado com diversos níveis de Al, Y, Cr, Nb e V.

2) Levantamento das propriedades fotoluminescentes de amostras de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com Al, Y, Cr, Nb e V resolvidas no tempo.

3) Levantamento das propriedades fotoluminescentes de amostras de titanato de estrôncio amorfo, não dopado e dopado com Al, Y, Cr, Nb e V a baixas temperaturas.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] G. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C. "*Luminescent Materials*", Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [2] ZENATTI, A., "*Síntese e Caracterização de Compostos de Dióxido de Titânio e Titanatos e Suas Propriedades*", São Carlos, USP, 2001. Dissertação de mestrado.
- [3] NASSAU, K., "*The Physics and Chemistry of Color – The Fifteen Causes of Color*", John Wiley & Sons, New York, 1ª Edição, 1983.
- [4] ROPP, R. C. Ropp, "*Studies in Inorganic Chemistry. 12 - Luminescence and the Solid State*", Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1ª Edição, 1991.
- [5] Site da Internet, <http://climate.gi.alaska.edu/Curtis/curtis.html#NORTHERN>
Acessado em 07/02/2003.
- [6] Site da Internet, <http://www.iww.is/art/shs/pages/page3.html>
Acessado em 07/02/2003.
- [7] LUMB, M. D. Editor, "*Luminescence Spectroscopy*", Academic Press Inc. Ltd., Londres, 1ª Edição, 1978.
- [8] Site da Internet, http://tlc.discovery.com/tlcpages/fireworks/fireworks_science.html
Acessado em 23/01/2003.
- [9] Site da Internet, http://www.gap-system.org/~history/HistTopics/Light_1.html
Acessado em 05/02/2003.
- [10] Site da Internet, <http://inventors.about.com/library/weekly/aa980107.htm>
Acessado em 06/02/2003.
- [11] Site da Internet,
<http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Stokes.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [12] Site da Internet,
<http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Maxwell.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [13] Site da Internet,
<http://web.ccr.jussieu.fr/radioactivite/biographie/BioBecquerel.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [14] Site da Internet, <http://www.dhm.de/lemo/html/biografien/BecquerelAntoine/>
Acessado em 05/02/2003.

- [15] Site da Internet, <http://www.nobel.se/physics/laureates/1901/index.html>
Acessado em 03/02/2003.
- [16] Site da Internet, http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/HistTopics/The_Quantum_age_begins.html#19
Acessado em 03/02/2003.
- [17] Site da Internet, <http://www.nobel.se/physics/laureates/1906/thomson-bio.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [18] Site da Internet,
<http://www-gap.dcs.st-and.ac.uk/~history/Mathematicians/Planck.html>
Acessado em 03/02/2003.
- [19] KRÖGER, F. A., “*Some Aspects of the Luminescence of Solids*”, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1948.
- [20] Site da Internet, <http://www.incwell.com/Biographies/Edison.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [21] Site da Internet, <http://www.nobel.se/cgi-bin/laureate-search-small>
Acessado em 06/02/2003.
- [22] Site da Internet, <http://www.oplin.lib.oh.us/products/PPF/ohioans/inventors/puzzler.html#person2>
Acessado em 05/02/2003.
- [23] Site da Internet, <http://americanhistory.si.edu/lighting/prec20.htm>
Acessado em 05/02/2003.
- [24] Site da Internet, <http://demoroom.physics.ncsu.edu/html/demos/514.html>
Acessado em 05/02/2003.
- [25] Site da Internet, http://www.todayinsci.com/cgi-bin/indexpage.pl?http://www.todayinsci.com/5/5_07.htm
Acessado em 23/01/2003.
- [26] Site da Internet, <http://imaginis.com/ct-scan/history.asp>
Acessado em 23/01/2003.
- [27] Site da Internet, <http://www.tvhistory.tv/index.htm>
Acessado em 23/01/2003.
- [28] RACK, P. D. & HOLLOWAY, P. H., “The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays”, *Materials Science and Engineering*, Volume R21, p. 171-219, 1998.

- [29] Site da Internet, <http://medicinal.terra.com.br/temas/temas.asp?tema=86>
Acessado em 03/02/2003.
- [30] Site da Internet, http://imaginis.com/ct-scan/how_ct.asp
Acessado em 03/02/2003.
- [31] Site da Internet, <http://electronics.howstuffworks.com/plasma-display1.htm>
Acessado em 04/02/2003.
- [32] Site da Internet, http://www.activelight.com/about_ActiveLight/about_technology.asp?X=1
Acessado em 04/02/2003.
- [33] Site da Internet, http://www.arundisplay.co.uk/glossary/plasma_display.htm
Acessado em 04/02/2003.
- [34] Site da Internet, <http://electronics.howstuffworks.com/monitor.htm>
Acessado em 04/02/2003.
- [35] Site da Internet, <http://accept.la.asu.edu/courses/phs110/expmts/exp13a.html>
Acessado em 23/01/2003.
- [36] Site da Internet, http://whatis.techtarget.com/definition/0,,sid9_gci213532,00.html
Acessado em 23/01/2003.
- [37] Site da Internet, <http://www.adm.uwaterloo.ca/infohs/lasermanual/documents/section5.html>
Acessado em 04/02/2003.
- [38] Site da Internet, <http://www.thetech.org/exhibits/online/lasers/Basics/light.html>
Acessado em 04/02/2003.
- [39] SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI JR., F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A., "Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ – the influence of acceptor-type dopants", *Applied Physics A*, Vol. 75, p. 629-632, 2002.
- [40] BLASSE, G., "The luminescence of closed-shell transition-metal complexes. New developments", *Structure and Bonding*, Vol. 42, p. 1-41, 1980.
- [41] BLASSE, G., "Luminescence of inorganic solids: from isolated centres to concentrated systems", *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 18, p. 79-171, 1988.
- [42] PONTES, F. M. L., "*Filmes Finos de (Ba,Sr)TiO₃ para Capacitores de Alta Densidade em Memórias*", UFSCar, São Carlos, 2001. Tese de Doutorado.

- [43] JONA, F. & SHIRANE, G., *"Ferroelectric Crystals"*, Dover Publications Inc., New York, 1993.
- [44] BLASSE, G. & CORSMIT, A. F., "Electronic and vibrational spectra of ordered perovskites", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 6, p. 513-518, 1973.
- [45] YET-MING CHIANG; BIRNIE III D. P. & KINGERY, W. D. , *"Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering"*, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1997.
- [46] SIHVONEN, Y. T., "Photoluminescence, photocurrent, and phase-transition correlations in SrTiO₃", *Journal of Applied Physics*, Vol. 38, No. 11, p. 4431-4435, 1967.
- [47] LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. , "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate", *Physical Review B*, Vol. 33, No. 12, p. 8649-8656, 1986.
- [48] BLASSE, G. & DIRKSEN, G. J. , "The luminescence of barium titanium phosphate, BaTi(PO₄)₂", *Chemical Physics Letters*, Vol. 62, No. 1, p. 19-20, 1979.
- [49] BLASSE, G. ; DIRKSEN G. J. & BRIXNER, L. H. , "KTiOPO₄ and Cs₂WO₂Cl₄: two exceptional cases of d⁰ ion luminescence", *Materials Research Bulletin*, Vol. 20, p. 989-995, 1985.
- [50] VAN DEN CRAATS, A. M.; DIRKSEN G. J. & BLASSE, G., "The luminescence of Ba₂TiO₄, a compound with titanium tetrahedra", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 118, p. 337-340, 1995.
- [51] BOUMA, B. & BLASSE, G., "Dependence of luminescence of titanates on their crystal structure", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 56, p. 261-265, 1995.
- [52] BLASSE, G. & BRIL, A. , "Fluorescence of Eu³⁺ - activated sodium lanthanide titanates (NaLn_{1-x}Eu_xO₄)", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 48, p. 3652-3656, 1968.
- [53] BLASSE, G ; DIRKSEN G. J.; TANAKA, I. & KOJIMA, H., "The luminescence of titanite (CaTiSiO₅)", *Materials Research Bulletin*, Vol. 23, p. 1727-1730, 1988.
- [54] KUDO, A. & SAKATA, T. , "Photoluminescence of layered alkali-metal titanates (A₂Ti_nO_{2n+1}, A = Na, K) at 300 and 77K", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 3(10), p. 1081-1082, 1993.

- [55] KUDO, A & KONDO, T. , "Photoluminescent and photocatalytic properties of layered caesium titanates $\text{Cs}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ ($n = 2,5,6$)", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 7(5), p. 777-780, 1997.
- [56] BLASSE, G, "Fluorescence of compounds with fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSiO}_8$) structure", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 30, p. 2283-2284, 1968.
- [57] DE HAART, L. G. J. ; DE VRIES, A. J. & BLASSE, G, "On the Photoluminescence of Semiconducting Titanates Applied in Photoelectrochemical Cells", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 59, p. 291-300, 1985.
- [58] FOLKERTS, H. F. & BLASSE, G, "Luminescence of Pb^{2+} in SrTiO_3 ", *Chemistry of Materials*, Vol. 6, p. 969-972, 1994.
- [59] MACKE, A. J. H., "Investigations on the luminescence of titanium-activated stannates and zirconates", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 18, p. 337-346, 1976.
- [60] MACKE, A. J. H., "Luminescence and energy transfer in the ordered perovskite system $\text{La}_2\text{MgSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_6$ ", *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 39, p. 117-123, 1977.
- [61] BLASSE, G, "Fluorescence of niobium-activated antimonates and an empirical criterion for the occurrence of luminescence", *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 48, No. 7, p. 3108-3114, 1968.
- [62] BLASSE, G, & BRIL, A. , "Luminescence of tungsten-activated tellurates", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 2, p. 291-294, 1970.
- [63] BLASSE, G, & BRIL, A., "Luminescence in some tantalate host lattices", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 3, p. 69-74, 1971.
- [64] ALARCON, J. & BLASSE, G, "On the factors determining the titanate luminescence in solids", *Physica Status Solidi (a)*, Vol. 135, p. 627-631, 1993.
- [65] ZIADI, A. ; THIELE, G. & ELOUADI, B. , "The crystal structure of $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 109, p. 112-115, 1994.
- [66] KIM, S. Y. ; OH, J. M. ; PARK, J. C. & BYEON, S. H., "Structure of new layered oxides $\text{M}^{\text{II}}_{0.5}\text{LaTiO}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Cu}, \text{and Zn}$) synthesized by the ion-exchange reaction", *Chemistry of Materials*, Vol. 14, p. 1643-1648, 2002.
- [67] ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D. , "The crystal structure of $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ", *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 15, p. 663-669, 1961.
- [68] WU, K. K. & BROWN, I. D. , "The crystal structure of β -barium orthotitanate, β - Ba_2TiO_4 , and the bond strength - bond length curve of Ti-O", *Acta Crystallographica*, Vol. B29, p. 2009-2012, 1973.
- [69] BLASSE, G. , "Fresnoite ($\text{Ba}_2\text{TiSiO}_8$): a luminescent compound with a long decay time", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 41, p. 639-641, 1979.

- [70] PAQUES-LEDENT, M. Th. ,“Infrared and Raman studies of M_2TiO_5 compounds (M = rare earths and Y): isotopic effects and group theoretical analysis”, *Spectrochimica Acta*, Vol. 32A, p. 1339-1344, 1976.
- [71] LEITE, E. R. ; PONTES, F. M.; PARIS, E. C. ; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H. ; LONGO, E. ; PIZANI, P. S. ; VARELA, J. A. & MASTELARO, V. “Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature”, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, Vol. 10, p. 235-240, 2000.
- [72] LEITE, E. R.; CARREÑO, N. L. V. ; SANTOS, L. P. S. ; RANGEL, J. H. ; SOLEDADE, L. E. B. ; LONGO, E. ; CAMPOS, C. E. M. ; LANCIOTTI JR., F.; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. ,“Photoluminescence in amorphous $TiO_2 - PbO$ systems”, *Applied Physics A*, Vol. 73, p. 567-569, 2001.
- [73] LEITE, E. R. ; PONTES, F. M. ; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R. ; LONGO, E.; PONTES, D. S. L.; NUNES, M. S. J. ; MACEDO, H. R.; PIZANI, P. S. ; LANCIOTTI JR., F.; BROSCHI, T. M.; VARELA, J. A. & PASKOCIMAS, C. A. , “A Novel approach for the development of photoluminescent material”, *Applied Physics A*, Vol. A74, p. 529-532, 2002.
- [74] PIZANI, P. S.; LEITE, E. R. ; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H. ; LEE, E. J. H. ; LONGO, E. ; DELEGA, P. & VARELA, J. A. , “Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites”, *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 6, p. 824-826, 2000.
- [75] PIZANI, P. S.; BLASSO, H. C. ; LANCIOTTI JR., F.; BROSCHI, T. M. ; PONTES, F. M. ; LONGO, E. & LEITE, E. R. , “Visible photoluminescence in amorphous ABO_3 perovskites”, *Applied Physics Letters*, Vol. 81, No. 3, p. 1-3, 2002.
- [76] LEITE, E. R.; PARIS, E. C.; PONTES, F. M.; PASKOCIMAS, C. A. ; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C. D. ; VARELA, J. A. ; PIZANI, P. S. ; CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI JR., F. , “The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate”, *Journal of Materials Science*, Vol. 38, p. 1175-1178, 2003.
- [77] MUMME, W. G. & WADSLEY, A. D. , “The structure of orthorhombic Y_2TiO_5 , an example of mixed seven-and fivefold coordination”, *Acta Crystallographica*, Vol. B24, p. 1327-1333, 1968.
- [78] BOKHIMI, X. ; J. L. BOLDÚ; MUÑOZ, E. & NOVARO, O. ; “Structure and composition of the nanocrystalline phases in a $MgO-TiO_2$ system prepared via sol-gel technique”, *Chemistry of Materials*, Vol. 11, p. 2716-2721, 1999.
- [79] LIDE, D. R. Editor-in-Chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd Edition 2002-2003, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

- [80] ROBERTSON, A. ; FLETCHER, J. G. ; SKAKLE, J. M. S. & WEST, A. R., "Synthesis of LiTiPO_5 and LiTiAsO_5 with the $\alpha\text{-Fe}_2\text{PO}_5$ structure", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 109, p. 53-59, 1994.
- [81] JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS , *JPDS – Powder Diffraction Files*, 2002.
- [82] DORRIAN, J. F. & NEWNHAM, R. E., "Refinement of the structure of Li_2TiO_3 ", *Materials Research Bulletin*, Vol. 4, p. 179-184, 1969.
- [83] DORRIAN, J. F. & NEWNHAM, R. E., "Crystal Structure of Li_2TiO_3 ", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 48, No. 4, p. 401, 1969.
- [84] SKAKLE, J. M. S. ; CASTELLANOS, M. A. R.; TRUJILLO, S. T. & WEST, A. R. "Synthesis of $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, a new partially ordered rock salt structure", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 131, p. 115-121, 1997.
- [85] LANG, G., "Strukturvergleiche an ternären und quaternären oxiden", *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 348, p. 246-256, 1966.
- [86] DE HAART, L. G. J.; MEIMA, G. R. & BLASSE, G. , "Photoelectrochemical properties of titanates with the hollandite structure", *Materials Research Bulletin*, Vol. 18, p. 203-210, 1983.
- [87] DONAY, J. D. H. , General Editor , *Crystal Data – Determinative Tables. Second Edition. ACA Monograph Numbers*, Published by the American Crystallographic Association. Washington, USA, 1963.
- [88] BAYER, G. & HOFFMAN, W. , "Complex alkali titanium oxides $\text{A}_x(\text{B}_y\text{Ti}_{8-y})\text{O}_{16}$ of the $\alpha\text{-MnO}_2$ structure-type", *The American Mineralogist*, Vol. 51, p. 511-516, 1966.
- [89] BYSTRÖM, A. & BYSTRÖM, A. M. , "The crystal structure of hollandite, the related manganese oxide minerals, and $\alpha\text{-MnO}_2$ ", *Acta Crystallographica* , Vol. 3, p. 146-154, 1950.
- [90] HAIDER, A. F. M. Y. & EDGAR, A. , "ESR study of transition metal ions in magnesium titanate", *Journal of Physics C: Solid State Physics*, Vol. 13, p. 6239-6250, 1980.
- [91] OKAZAKI, H. , "Crystal chemistry of $\text{M}^{2+}_{2-x}\text{Li}_x\text{M}^{4+}\text{O}_{4-x}\text{CF}_x$ crystals", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 5, p. 559-560, 1966.
- [92] ZABICKY, J.; FRAGE, N.; KIMMEL, G. ; HAZAN, N. ; EL-FAHEL, H.; GONCHAROV, E. ; MANOR, E. & SHNEK, R. , "Metastable magnesium titanate phases synthesized in nanometric systems", *Philosophical Magazine B*, Vol. 76, No. 4, p. 605-614, 1997.

- [93] WECHSLER, B. A. & VON DREELE, R. B. , "Structure of Mg_2TiO_4 , $MgTiO_3$ and $MgTi_2O_5$ by time-of-flight neutron powder diffraction", *Acta Crystallographica B*, Vol. B45, p. 542-549, 1989.
- [94] MACKE, A. J. H. & BLASSE, G. , "Vibrational spectra of oxidic stannates in relation to order-disorder phenomena", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 38, p. 1407-1409, 1976.
- [95] PAULING, L. , *Zeitschrift Kristallogr.*, Vol. 73, p. 97-112, 1930.
- [96] LIND, M. D. & HOUSLEY, R. M. , "Crystallization studies of lunar igneous rocks: crystal structure of synthetic armalcolite", *Science*, Vol. 175, p. 521-523, 1971.
- [97] KIMMEL, G. & ZABICKY, J. , "XRPD analysis of stable and metastable magnesium titanate phases", *Materials Science Forum*, Vols. 278-281, p. 624-629, 1998.
- [98] CARDONA, M. , "Optical properties and band structure of $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ ", *Physical Review*, Vol. 140, No. 2A, p. A651-A655, 1965.
- [99] AKHTAR, M. J.; AKHTAR, Z. U. N.; JACKSON, R. A. & CATLOW, C. R. A., "Computer simulation studies of strontium titanate", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 78, No. 2, p. 421-428, 1995.
- [100] CHEN, Z. X. ; CHEN, Y. & JIANG, Y. S. , "Comparative study of ABO_3 perovskite compounds. 1. $ATiO_3$ (A = Ca, Sr, Ba and Pb) perovskites", *Journal of Physico-Chemistry B*, Vol. 106, p. 9986-9992, 2002.
- [101] QIN, S. ; WU, X. ; SEIFERT, F. & BECERRO, A. I. "Micro-Raman study of perovskites in the $CaTiO_3$ - $SrTiO_3$ system", *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, p. 3751-3753, 2002.
- [102] MÜLLER, K. A. ; BERLINGER, W. e ALBERS, J. , "Paramagnetic resonance and local position of Cr^{3+} in ferroelectric $BaTiO_3$ ", *Physical Review B*, Vol. 32, No. 9, p. 5837-5844, 1985.
- [103] MASSE, R. & DURIF, A. , "Préparation et données cristallographiques sur quelques monophosphates de type yavapaiite", *Comptes Rendus de l'Academie de Sciences de Paris*, Tome 274, Série C, p. 1692-1695, 1972.
- [104] HUTTON, C. O., "Yavapaiite, an anhydrous potassium, ferric sulphate from Jerome, Arizona", *The American Mineralogist*, Vol. 44, p. 1105-1114, 1959.
- [105] GRAEBER, E. J. & ROZENZWEIG, A. , "The crystal structures of yavapaiite, $KFe(SO_4)_2$ and goldichite, $KFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ", *The American Mineralogist*, Vol. 56, p. 1917-1933, 1971.

- [106] PAQUES-LEDENT, M. Th. , “ $A^{II}B^{IV}(XO_4)_2$ phosphates and arsenates with the yavapaiite structure I: isostructural relationship and vibrational study”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 39, p. 11-17, 1977.
- [107] BLASSE, G. ; BRIL, A. & NIEUWPOORT, W. C. , “On the Eu^{3+} fluorescence in mixed metal oxides. Part I – the crystal structure sensitivity of the intensity ratio of electric and magnetic dipole emission”, *Journal of Physico-Chemistry of Solids*, Vol. 27, p. 1587-1592, 1966.
- [108] SCHEUNEMANN, K. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. K. , “Zur kristallstruktur von $La_2Ti_2O_7$ ”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 37, p. 1879-1881, 1975.
- [109] CAMPET, G. ; JAKANI, M.; DOUMERC, P. P. ; CLAVERIE, J. & HAGENMULLER, P., “Photoconduction mechanisms in titanium and rare earth n-type semiconducting electrodes with pyrochlore and perovskite structures”, *Solid State Communications*, Vol. 42, No. 2, p. 93-96, 1982.
- [110] NYMAN, H. & O’KEEFFE, M., “Sodium titanium silicate, Na_2TiSiO_5 ”, *Acta Crystallographica B*, Vol. B34, p. 905-906, 1978.
- [111] VERKHOVSKII, V. YA. ; KUZ’MIN, É. A.; ILYUKHIN, V. V. & BELOV, N. V., “Crystal structure of Na titanogermanate $Na_2(TiO)[GeO_4]$ ”, *Soviet Physics - Doklady*, Vol. 15, No.1, p. 7-8, 1970.
- [112] RICHARD, ; GOGLIO, M. G. & BROHAN, L., “Contribution to the structural characterization of a sodium yttrium titanate layered perovskite and its protonated forms”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 30, No. 8, p. 925-931, 1995.
- [113] BLASSE, G. , “Crystallographic data of sodium lanthanide titanates ($NaLnTiO_4$)”, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 30, p. 656-658, 1968.
- [114] TODA, K.; KAMEO, Y.; KURITA, S. & SATO, M. , “Crystal structure determination and ionic conductivity of layered perovskite compounds $NaLnTiO_4$ ($Ln =$ rare earth)”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 234, p. 19-25, 1996.
- [115] BLASSE, G. & VAN DEN HEUVEL, G. P. M., “Vibrational spectra and structural considerations of compounds $NaLnTiO_4$ ”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 10, p. 206-210, 1974.
- [116] TANAKA, I.; OBUCHI, T. & KOJIMA, H. , “Growth and characterization of titanite ($CaTiSiO_5$) single crystals by the floating zone method”, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 87, p. 169-174, 1988.
- [117] ANDERSSON, S. & WADSLEY, A. D., “Five co-ordinated titanium in $K_2Ti_2O_5$ ”, *Nature*, Vol. 187, p. 499-500, 1960.

- [118] GUILLEN, M. & BERTAUT, E. F. , “Détermination de la structure de La_2TiO_5 aux rayons X et aux neutrons”, *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences de Paris*, Tome 262, Série B, p. 962-965, 1966.
- [119] FARGES, F. ; BROWN, G. E. & REHR, J. J. , “Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds. Comparison between theory and experiment”, *Physical Review B*, Vol. 56, No. 4, p. 1809-1819, 1997.
- [120] FARGES, F. ; BROWN, G. E. & REHR, J. J., “Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, No. 16, p. 3023-3028, 1996.
- [121] FARGES, F. ; BROWN, G. E. & REHR, J. J., “Ti K-edge XANES studies of oxides: theory vs. experiment”, *Journal de Physique IV France 7 (1997), Colloque C2*, Supplément au Journal de Physique III d'avril 1997, p. C2/191-C2/193, 1997.
- [122] PHILLIPS, M. L. F.; HARRISON, W. T. A.; STUCKY, G. D.; MCCARRON III, E. M.; CALABRESE, J. C. & GIER, T. E. , “Effects of substitution chemistry in the KTiOPO_4 structure field”, *Chemistry of Materials*, Vol. 4, p. 222-233, 1992.
- [123] LONGO, J. M. & KIERKEGAARD, P. , “The crystal structure of NbOPO_4 ”, *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 20, p. 72-74, 1966.
- [124] SPEER, J. A. & GIBBS, G. V. , “The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO_4 , and the domain textures of natural titanites”, *The American Mineralogist*, Vol. 61, p. 238-247, 1976.
- [125] MALCHEREK, T. , “Structure and phase transitions of LiTaOGeO_4 ”, *Acta Crystallographica Section B*, Vol. B58, p. 607-612, 2002.
- [126] MOORE, P. B. & LOUISNATHAN, J. , “Fresnoite: unusual titanium coordination”, *Science*, Vol. 156, p. 1361-1362, 1967.
- [127] BLAND, J. A. , “The crystal structure of barium orthotitanate, Ba_2TiO_4 ”, *Acta Crystallographica*, Vol. 14, p. 875-881, 1961.
- [128] BLAND, J. A., “The crystal structure of Ba_2TiO_4 ”, *Acta Crystallographica*, Vol. 13, p. 1015, 1960.
- [129] ZANETTI, S. M., “Preparação e Caracterização de Filmes Finos Ferroelétricos de $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ e $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ Obtidos por Método Químico”, São Carlos, UFSCar, 2001. Tese de Doutorado.
- [130] VIVEIROS, L. T. ; LEITE, E. R. & SOLEDADE, L. E. B. , “Desenvolvimento de modelo para ajuste rápido da viscosidade de deposição de resinas Pechini”, *Anais da 25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, MG, maio 2002.

[131] SOLEDADE, L. E. B. ; LONGO, E. ; LEITE, E. R. ; PONTES, F. M. ; LANCIOTTI JR., F. ; CAMPOS, C. E. ; PIZANI, P. S. & VARELA, J. A. , “Desenvolvimento de modelo para ajuste rápido da viscosidade de resinas Pechini para deposição”, *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, RN, novembro 2002.

[132] MIYAZU, T., ; OKUYAMA, Y., ; SUZUKI, N., ; FUKUYAMA, T. & MORI, T., “The blending design using many kinds of coal and the evaluation system for single coal”, *Nippon Kokan Technical Report-Overseas*, December 1975.

[133] PERRY, J., *Chemical Engineer's Handbook*, 4th Edition, 1963.

[134] ABCR Gelest, *Silanes, Silicones and Metal-Organics Catalog*, 2000.

[135] ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. & VARELA, J.A. , “Cracks developed during SrTiO₃ thin-film preparation from polymeric precursors”, *Applied Organometallic Chemistry*, Vol.13, p. 373-382, 1999.

[136] WOOD, D. L. & TAUC, J. , “Weak absorption tails in amorphous semiconductors”, *Physical Review B*, Vol. 5 , Number 8, p. 3144-3151, 1972.

[137] PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; CAMPOS, C. E. M. & LANCIOTTI, F. , “Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin film obtained by chemical route”, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, Vol. 10, p. 81-89, 2000.

[138] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; LAZARO, S. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI , F. , “The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, p. 227-233, 2002.

[139] PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; DE LAZARO, S. R.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI , F. , “Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route”, *Journal of Luminescence*, Vol. 104, p. 175-185, julho 2003.

[140] PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M. & LANCIOTTI Jr., F. , “The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃”, *Applied Physics A*, Vol. 77, p. 81-85, junho 2003.

[141] LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R. ; LONGO, E.; D. S. L. PONTES, M. S. J. NUNES, PIZANI, P. S.; LANCIOTTI JR., F. ; BOSCHI, T. M. ; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A. ; PINHEIRO, C. D. & TAFT, C. A. “Chemically processed amorphous metal oxide: a novel class of photoluminescent material”, (*Submetido*).

- [142] ALLEN, S. M. & THOMAS, E. L. , “*The Structure of Materials*”, John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [143] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K. & UHLMANN, D. R. , “*Introduction to Ceramics*”, John Wiley & Sons Inc., New York, USA, 1976.
- [144] KROGER, F. A. & VINK, H. J. , “Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids”, *Solid State Physics – Advances in Research and Applications*, Vol. 3, p. 307-435, 1956.
- [145] PINHEIRO, C. D., “*Estudo Mecânico-Quântico de Compostos com Propriedades Luminescentes*”, São Carlos, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado,.
- [146] YANG , X.; GUANFENG , X.; LI, H.; ZHU, J. & WANG, X. “ Optical absorption edge of Mg+Zn:LiNbO₃”, *Crystal Research and Technology*, Vol. 31, Number 4, p. 521-527, 1996.
- [147] JIANGOU, Z.; SHIPIN, Z.; DINGQUAN, X.; WIU, W. & GUANFENG, X. , “Optical absorption properties of doped lithium niobate crystals”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 4, p. 2977-2983, 1992.
- [148] KAMALASANAN, M.N.; KUMAR, N.D. & CHANDRA, S. “Structural, optical and dielectric properties of sol-gel deposited SrTiO₃ thin films”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 74, p. 679-686, 1993.
- [149] PANDA, B.; DHAR, A.; NIGAM, G. D.; BHATTACHARYA, D. & RAY, S. K., “Optical properties of RF sputtered strontium substituted barium titanate thin films”, *Thin Solid Films*, Vol. 332, p. 46-49, 1998.
- [150] THIELSCH, R.; KAEMMER, K.; HOLZAPFEL, B. & SCHULTZ, L. “Structure related optical properties of laser-deposited Ba_xSr_{1-x}TiO₃ films grown on MgO (001)”, *Thin Solid Films*, Vol. 301, p. 203-210, 1997.
- [151] REDDY, B. J. & SARMA, K. B. N. , “Optical properties of chromate centers in crocoite”, *Physics Letters A*, Vol. 86A, Number 6&7, p. 386-388, 1981.
- [152] DALHOEVEN, G. A. M. & BLASSE, G. , “On the luminescence of the chromate (CrO₄²⁻) complex,”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 76, No. 1, p. 27-29, 1980.
- [153] BALACHANDRAN, U. & EROR, N G. , “Electrical conductivity in strontium titanate”, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 39, p. 351-359, 1981.
- [154] DE HAART, L. G. J.; DE VRIES, A. J. & BLASSE, G. , “Photoelectrochemical properties of MgTiO₃ and other titanates with the ilmenite structure”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 19, p. 817-824, 1984.

- [155] Capizzi, M.; & Frova, A. , “Determination of the nature of the optical gap of SrTiO₃”, *Il Nuovo Cimento*, Vol. 5B, Number 2, p. 181-203, 1971.
- [156] MENG, J. F.; RAI, B. K.; KATIYAR, R. S. & ZOU, G. T. , “Study of visible emission and phase transition in nanocrystalline A_{1-x}A_xTiO₃ systems”, *Physics Letters A*, Vol. 229, p. 254-258, 1997.
- [157] COHEN, M. I. & BLUNT, R. F. , “Optical properties of SrTiO₃ in the region of the absorption edge”, *Physical Review* , Vol. 168, Number 3, p. 929-933, 1968.
- [158] RAJESHWAR, K.; SINGH, P. & DUBOW, J. , “Energy conversion in photoelectrochemical systems – A review”, *Electrochimica Acta*, Vol. 23, p. 1117-1144, 1978.
- [159] SOLEDADE, L. E. B.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R. & LONGO, E., “Utilização de correlação polinomial para a obtenção das causas da correlação por intermédio do uso de soma de gaussianas”, *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal - RN, 2002.
- [160] WILLIAMS, E.W. , “Evidence of self-activated luminescence in GaAs: the gallium vacancy – donor center”, *Physical Review*, Vol. 168, N. 3, p. 922-928, 1968.
- [161] MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D. & MORITA, M. , “Photoluminescence and decay profiles of undoped and Fe³⁺, Eu³⁺- doped PLZT ceramics at low temperatures down to 10 K”, *Inorganica Chimica Acta*, Vol. 300–302, p. 1014–1021, 2000.
- [162] MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; SAKURAI, T. & MORITA, M. , “Low-temperature luminescence and energy transfer processes in Eu³⁺, Nd³⁺ and Cr-doped sol-gel PLZT ceramics”, *Journal of Luminescence*, Vol. 83&84, p. 215-219, 1999.
- [163] MURAKAMI, S.; HERREN, M.; MORITA, M.; OHKUBO, S. & SUZUKI, T., “Photoluminescent properties of Eu³⁺, Nd³⁺ Co-doped PLZT ceramics involving energy-transfer processes”, *Journal of Luminescence*, Vol. 66&67, p. 294-298, 1996.
- [164] FREITAS, G.F.G.; SOLEDADE, L.E.B.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T.M.; PASKOCIMAS, C.A.; VARELA, J.A.; MELO, D.M.A.; CERQUEIRA, M. & NASAR, R.S., “Photoluminescence in amorphous zirconium titanate”, *Aceito para publicação no Applied Physics A*.
- [165] MILLER, R. M. & TINTI, D. S. , “Luminescence and ODMT of the spin-triplet CaCrO₄ and SrCrO₄ at 1.4K”, *Journal of Luminescence*, Vol. 36, p. 143-147, 1986.
- [166] LU, X. M.; ZHU, J. S.; ZHANG, W. Y.; MA, G. Q. & WANG, Y. N. , “The energy gap of RF sputtered BaTiO₃ thin films with different grain size”, *Thin Solid Films*, Vol. 274, p. 165-168, 1996.

- [167] ZHU, J. S.; LU, X. M.; JIANG, W.; TIAN, W.; ZHU, M.; ZHANG, M. S.; CHEN, X. B. & LIU, X., "Optical study on the size effects in BaTiO₃ thin films", *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, Number 3, p. 1392-1395, 1997.
- [168] ROTTER, L. D.; VAUDIN, M. D.; BONEVICH, J. E.; KAISER, D. L. & OH PARK, S., "Correlation of the optical gap of (Ba,Sr)_yTiO_{2+y} thin films with film composition", *Thin Solid Films*, Vol. 368, p. 41-48, 2000.
- [169] KRISHNA, M. G. & BHATTACHARYA, A. K. , "Effect of thickness on the optical absorption edge of sputtered vanadium oxide films", *Materials Science and Engineering*, Vol. B49, p. 166-171, 1997.
- [170] GRABNER, L. , "Photoluminescence in SrTiO₃", *Physical Review*, Vol. 177, p. 1315-1323, 1969.
- [171] GRABNER, L.; STOKOWSKI, S. E. & BROWER JR., W. S. , "No-Phonon ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} transitions of Cr³⁺ in TiO₂ ", *Physical Review B* , Vol. 2, Number 3, p. 590-597, 1970.
- [172] STOKOWSKI, S. E. & SCHAWLOW, A. L., "Spectroscopic studies of SrTiO₃ using impurity-ion probes", *Physical Review* , Vol. 178, Number 2, p. 457-464, 1969.
- [173] AGUILAR, M.& AGULLÓ-LOPEZ, F. , "X-ray induced processes in SrTiO₃", *Journal of Applied Physics*, Vol. 53, Number 12, p. 9009-9014, 1982.
- [174] LEONELLI, R.& BREBNER, J. L. , "Evidence for bimolecular recombination in the luminescence spectra of SrTiO₃", *Solid State Communications*, Vol. 54, No. 6, p. 505-507, 1985.
- [175] COOPER, R.; SMITH, K. L.; COLELLA, M.; VANCE, E. R. & PHILLIPS, M. , "Optical emission due to ionic displacements in alkaline earth titanates", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 289, p. 199-203, 2001.
- [176] ZHANG, W. F. & ZHANG, M. S. , "Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate", *Applied Physics A* , Vol. 70, p. 93-96, 2000.
- [177] MENG, J. F.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; SHU, Z. & ZOU, G. , "Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃ ", *Physics Letters A*, Vol. 205, p. 72-76, 1995.
- [178] GHOSH, A. K.; ADDISS JR., R. R. & LAUER, R. B., "Excitation mechanism of the Cr³⁺ luminescence center in SrTiO₃", *Journal of Applied Physics*, Vol. 44, Number 8, p. 3798-3800, 1973.
- [179] TREPAKOV, V.; DIMZA, V.; JASTRABIK, L.; SAVINOV, S. & BRYKNAR, Z., "Luminescence and optical absorption in nominally pure and Cr-Doped PLZT ceramics", *Physica Status Solidi (b)*, Vol. 183, p. 299-307, 1994.

[180] RONDE, H. & BLASSE, G., "The nature of the electronic transitions of the vanadate group", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 40, p. 215-219, 1978.

[181] PONTES, F. M.; LEAL, S. H.; SANTOS, M. R. C.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; SOLEDADE, L. E. B.; CHIQUITO, A. J.; MACHADO M. A. C. & VARELA, J. A., "Structural and ferroelectric properties of $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ thin films", *Aceito para publicação pelo Applied Physics A*.

[182] LEE, E. J. H.; SHIBUYA, M. K.; PONTES, F. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; BOSCHI, T. M. & PIZANI, P. S., "Fotoluminescência em filmes finos amorfos de $(Ba,Sr)TiO_3$ dopados com Cr^{3+} e V^{5+} preparados pelo método Pechini", *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal-RN, 2002.

[183] BARS, O.; LE MAROUILLE J. Y & GRANDJEAN, D., "Étude de chromates, molybdates et tungstates hydratés. II. Étude structurale de $CaCrO_4 \cdot H_2O$ ", *Acta Crystallographica Section B*, Vol. B33, p. 3751-3755, 1977.

[184] HOR, A. M.; RADHAKRISHNA, S. & JACOBS, P. W. M., "Optical and electrical properties of ammonium perchlorate doped with chromate ions", *Canadian Journal of Physics*, Vol. 34, p. 1669-1675, 1976.

[185] FREIBERG, A. & REBANE, L. A., "Luminescence of Potassium Dichromate $K_2Cr_2O_7$ Crystals", *Journal of Luminescence*, Vol. 18/19, p. 702-706, 1979.

[186] HAZENKAMP, M. F. & BLASSE, G., "A Luminescence spectroscopy study on supported vanadium and chromium oxide catalysts", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, p. 3442-3446, 1992.

[187] FRISCH, M. J. *et al.*, *Gaussian 98, Revision a6* (Gaussian, Inc. Pittsburgh, PA, EUA), 1998.