

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

**“Estudo das Propriedades Fotofísicas de Molibdatos de
Estrôncio Dopados com Európio (III)”**

Marcos Takashi Santos Tanaka*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Prof^ª . Dr^ª Ieda Lucia Viana Rosa

* bolsista CNPq

São Carlos - SP
2011

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

T161ep

Tanaka, Marcos Takashi Santos.

Estudo das propriedades fotofísicas de molibdatos de
estrôncio dopados com európio (III) / Marcos Takashi
Santos Tanaka. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
60 f.

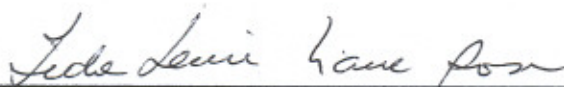
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2011.

1. Química. 2. Luminescência. 3. Terras raras. I. Título.

CDD: 540 (20^a)

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

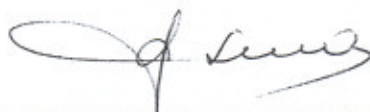
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato **Marcos Takashi Santos Tanaka**, realizada em 30 de junho de 2011:*



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos



Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

“A Falha é a chave do sucesso; cada erro nos ensina algo.”

Morihei Ueshiba

A minha mãe Bernadete, minha irmã Satiko e meus tios Massayoshi e Eugênia

Agradeço pelo grande apoio, confiança e carinho.
Obrigado pelos sábios conselhos em todos os momentos,
por compartilhar suas experiências e sempre acreditar em mim
Obrigado por trazer felicidade e harmonia à minha vida.
Amo vocês, incondicionalmente!

AGRADECIMENTOS

A Profª Drª Ieda, pela orientação, muita paciência e grande amizade.

Ao Prof. Dr. Oswaldo A. Serra (FFCLRP-USP), pela disponibilização de equipamento, que possibilitou a realização de parte deste trabalho.

A pesquisadora Ana Paula, pela amizade e grande vontade de ajudar.

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela disponibilidade de espaço, materiais de laboratório e reagentes.

Aos professores que dedicaram seu tempo e experiência.

A todos meus grandes amigos do curso QUB-04 UFSCar, que estiveram me apoiando e incentivando para a concretização de meus objetivos. Amigos que levarei pelo resto da vida por sua sincera amizade e confiança.

Aos técnicos de laboratório pelo excelente trabalho.

Aos meus familiares, que sempre me apoiaram diante as dificuldades, e estiveram sempre ao meu lado.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+}	5
TABELA 4.1 - Tamanho do cristalito e constantes de rede da estrutura tetragonal ^a dos pós de SrMoO_4 e $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 800°C	22
TABELA 4.2 - Modos vibracionais de Raman dos pós de SrMoO_4 e SrEuMoO_4 tratados termicamente a 800°C por 2 horas.....	33
TABELA 4.3 - Valores de relação de área das transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 500 a 900°C	45
TABELA 4.4 - Valores de tempo de vida $\tau(\text{ms})$ da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 1% de Eu^{3+} (SEMO 1%) tratados de 500 a 900°C , com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.....	52
TABELA 4.5 - Valores de tempo de vida $\tau(\text{ms})$ da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 3% de Eu^{3+} (SEMO 3%) tratados de 500 a 900°C , com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.....	52
TABELA 4.6 - Valores de tempo de vida $\tau(\text{ms})$ da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 5% de Eu^{3+} (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C , com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.....	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Mecanismos de excitação e emissão responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético.....	2
FIGURA 1.2 – Níveis de energia da configuração $4f^n$ de íons lantanídeos trivalentes Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+}	4
FIGURA 1.3 - Níveis de energia do íon Eu^{3+}	6
FIGURA 1.4 - Célula unitária do BaMoO_4^{52} com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO_4^{2-}	9
FIGURA 4.1 - Difractogramas dos pós de SrMoO_4 e SrMoO_4 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} tratados termicamente a 900°C por 2 horas.....	20
FIGURA 4.2 - Difractogramas dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.....	21
FIGURA 4.3 - Difractogramas dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.....	21
FIGURA 4.4 - Difractogramas dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.....	22
FIGURA 4.5 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEMO 1%) tratados termicamente a 400°C , 500°C e 600°C por 2 horas.....	24
FIGURA 4.6 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEMO 1%) tratados termicamente a 700°C , 800°C e 900°C por 2 horas.....	24
FIGURA 4.7 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%) tratados termicamente a 400°C , 500°C e 600°C por 2 horas.....	25
FIGURA 4.8 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%) tratados termicamente a 700°C , 800°C e 900°C por 2 horas.....	25
FIGURA 4.9 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de SrMoO_4 $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados termicamente a 400°C , 500°C e 600°C por 2 horas.....	26

FIGURA 4.10 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados termicamente a 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas.....	26
FIGURA 4.11 - Espectro Raman dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.....	28
FIGURA 4.12 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.....	29
FIGURA 4.13 - Espectro Raman dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.....	29
FIGURA 4.14 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.....	30
FIGURA 4.15 - Espectro Raman dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.....	30
FIGURA 4.16 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.....	31
FIGURA 4.17 - Espectro Raman dos pós de SrMoO_4 (a) e SrEuMoO_4 , sendo (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Eu^{3+} , tratados a 800°C por 2 horas.....	32
FIGURA 4.18 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEMO 1%), tratados termicamente de 400 a 600°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	34
FIGURA 4.19 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEMO 1%), tratados termicamente de 700 a 900°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	35
FIGURA 4.20 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%), tratados termicamente de 400 a 600°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	35
FIGURA 4.21 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%), tratados termicamente de 700 a 900°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	36
FIGURA 4.22 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%), tratados termicamente de 400 a 600°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	36
FIGURA 4.23 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%), tratados termicamente de 700 a 900°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	37
FIGURA 4.24 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ tratado a 900°C, excitado em 394 nm, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	38
FIGURA 4.25 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ tratado a 900°C, excitado em 394 nm, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	38
FIGURA 4.26 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratado a 500°C, excitado em 394 nm, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$	39

FIGURA 4.27 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $500^\circ C$, excitados em 394 nm, $T \sim 25^\circ C$	40
FIGURA 4.28 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $600^\circ C$, excitados em 394 nm, $T \sim 25^\circ C$	40
FIGURA 4.29 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $700^\circ C$, excitados em 394 nm, $T \sim 25^\circ C$	41
FIGURA 4.30 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $800^\circ C$, excitados em 394 nm, $T \sim 25^\circ C$	41
FIGURA 4.31 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $900^\circ C$, excitados em 394 nm, $T \sim 25^\circ C$	42
FIGURA 4.32 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO_4$, tratados termicamente de 500 a $900^\circ C$, $\lambda_{Exc.} = 394$ nm, $T \sim 25^\circ C$	43
FIGURA 4.33 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO_4$, tratados termicamente de 500 a $900^\circ C$, $\lambda_{Exc.} = 394$ nm, $T \sim 25^\circ C$	43
FIGURA 4.34 - Espectros de emissão dos pós de $Sr_{0,95}Eu_{0,05}MoO_4$, tratados termicamente de 500 a $900^\circ C$, $\lambda_{Exc.} = 394$ nm, $T \sim 25^\circ C$	44
FIGURA 4.35 - Espectro de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $500^\circ C$ excitados em 394 (a) e 288 nm (b).....	46
FIGURA 4.36 - Espectro de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $600^\circ C$ excitados em 394 (a) e 288 nm (b).....	46
FIGURA 4.37 - Espectro de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $700^\circ C$ excitados em 394 (a) e 288 nm (b).....	47
FIGURA 4.38 - Espectro de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $800^\circ C$ excitados em 394 (a) e 288 nm (b).....	47
FIGURA 4.39 - Espectro de emissão dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a $900^\circ C$ excitados em 394 (a) e 288 nm (b).....	48
FIGURA 4.40 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO_4$ (SEMO 1%) tratados de 500 a $900^\circ C$, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.....	49
FIGURA 4.41 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO_4$ (SEMO 1%) tratados de 500 a $900^\circ C$, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.....	49
FIGURA 4.42 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO_4$ (SEMO 3%) tratados de 500 a $900^\circ C$, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.....	50

- FIGURA 4.43 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.....50
- FIGURA 4.44 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.....51
- FIGURA 4.45 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.....51

RESUMO

Estudo das Propriedades Fotofísicas de Molibdatos de Estrôncio Dopados com Európio (III). Neste projeto os molibdatos de estrôncio dopados com európio foram caracterizados utilizando-se várias técnicas como difração de raios X, infravermelho, Raman, além de estudar o comportamento luminescente destes materiais inorgânicos. Os materiais foram preparados pelo método de polimerização de complexos. As análises de difração de raios X do pó foram efetuadas e concluiu-se que todos os picos de difração dos materiais foram atribuídos à fase scheelita do SrMoO_4 , apresentando uma simetria tetragonal. Os materiais dopados com o európio em diferentes concentrações foram submetidos a diferentes temperaturas de calcinação. As amostras sintetizadas foram excitadas em comprimentos de onda específicos para se obter os espectros de emissão do európio. Estes espectros dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$), excitados em 288 nm revelam as mesmas características dos espectros excitados em 394 nm, cujas bandas de transições ${}^5\text{D}_{1\rightarrow 7}\text{F}_{0,1,2}$; ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_4$, apresentaram intensidades relativas de emissão menores. A transição mais intensa ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_2$ em 614,6 nm dá aos materiais a característica emissão vermelha. Foram efetuadas medidas de tempo de vida da emissão ${}^5\text{D}_{0\rightarrow 7}\text{F}_2$ do európio em todas as amostras obtidas ($\lambda_{\text{exc.}} = 394$ nm e $\lambda_{\text{em.}} = 614,6$ nm), sendo avaliados em cerca de 0,50 ms. Os espectros de emissão da matriz de molibdato de estrôncio também foram obtidos e analisados, obtendo-se uma banda larga com máximo em 290 nm.

ABSTRACT

Study of the photophysical properties of strontium molybdates doped with Europium (III). In this project the strontium molybdates doped with europium were characterized using various techniques like X-ray diffraction, infrared and Raman spectroscopy, and also the study of the behavior of luminescent inorganic materials. The materials were prepared by complex polymerization method. Analyses of X-ray diffraction powder were performed to determine the achievement of the desired phase in the oxides. The doped materials at different europium concentrations were heated to different temperatures. The emission spectra of europium were achieved exciting the synthesized samples at specific wavelengths. These spectra were analyzed and correlated with the thermal treatment temperature, as well as the concentration of Eu^{3+} . The lifetimes of the europium ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ emission for all samples were evaluated. The emission spectra of the pure strontium molybdate matrix were also obtained and analyzed. These studies permitted to determine the maximum concentration of the soluble europium in the crystal lattice of strontium molybdate framework most favorable for the emission of europium.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Luminescência	1
1.2 - Propriedades espectroscópicas de terras raras	4
1.3 - Molibdatos	7
1.4 - Técnicas de caracterização.....	11
1.4.1 - Espectroscopia no infravermelho	11
1.4.2 Espectroscopia RAMAN	12
1.4.3 Difração por raios X.....	13

2 - OBJETIVOS	15
----------------------------	-----------

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação das resinas poliméricas	16
3.2 - Calcinação da resina para obtenção dos pós	16
3.3 - Tratamento térmico dos pós obtidos	17
3.4 - Caracterização	17
3.4.1 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	17
3.4.2 - Espectros de RAMAN	18
3.4.3 - Difratometria de Raios X	18
3.4.4 - Parâmetros de rede.....	18
3.4.5 - Espectros de Luminescência e Tempo de Vida	19

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Difratometria de Raios X	20
4.2 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho	23
4.3 - Espectroscopia Raman	27
4.4 - Caracterização luminescente	34
4.4.1 - Espectros de excitação	34
4.4.2 - Espectros de emissão	37
4.4.3 – Tempo de vida da emissão	48

5 - CONCLUSÕES	54
-----------------------------	-----------

6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
---	-----------

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - Luminescência

Compostos luminescentes absorvem energia quando submetidos a alguma forma de excitação e convertem em radiação emitida na forma de fótons. Esta radiação eletromagnética pode ser emitida nas regiões visível, ultravioleta e infravermelho do espectro. Este fenômeno de conversão de energia eletromagnética é conhecido como luminescência¹. Dependendo do tipo de energia utilizada para a excitação do material tem-se uma nova classificação para a luminescência como:

I) eletroluminescência: o processo de excitação ocorre através da energia proveniente de tensões elétricas;

II) quimiluminescência: a excitação de elétrons acontece através da energia proveniente das reações químicas;

III) triboluminescência: o processo de excitação ocorre devido a influência da energia mecânica exercida sobre um sólido;

IV) catodoluminescência: ocorre por um feixe de elétrons de alta energia;

V) Termoluminescência: a excitação é estimulada por aquecimento;

VI) Fotoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível ou ultravioleta do espectro eletromagnético.

Dentre esses diversos tipos de luminescência o que vem despertando um grande interesse é a fotoluminescência por abranger tanto a fluorescência como a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de spin eletrônico (estado singlete) assim, resultando em curto tempo de vida (10^{-5} a 10^{-8} segundos). Em contrapartida, uma mudança de spin eletrônico (estado triplete) acompanha as emissões fosforescentes, que apresentam um maior tempo de decaimento ou tempo de vida (10^{-4} segundos)².

A Figura 1.1 representa os mecanismos de excitação e emissão responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético.

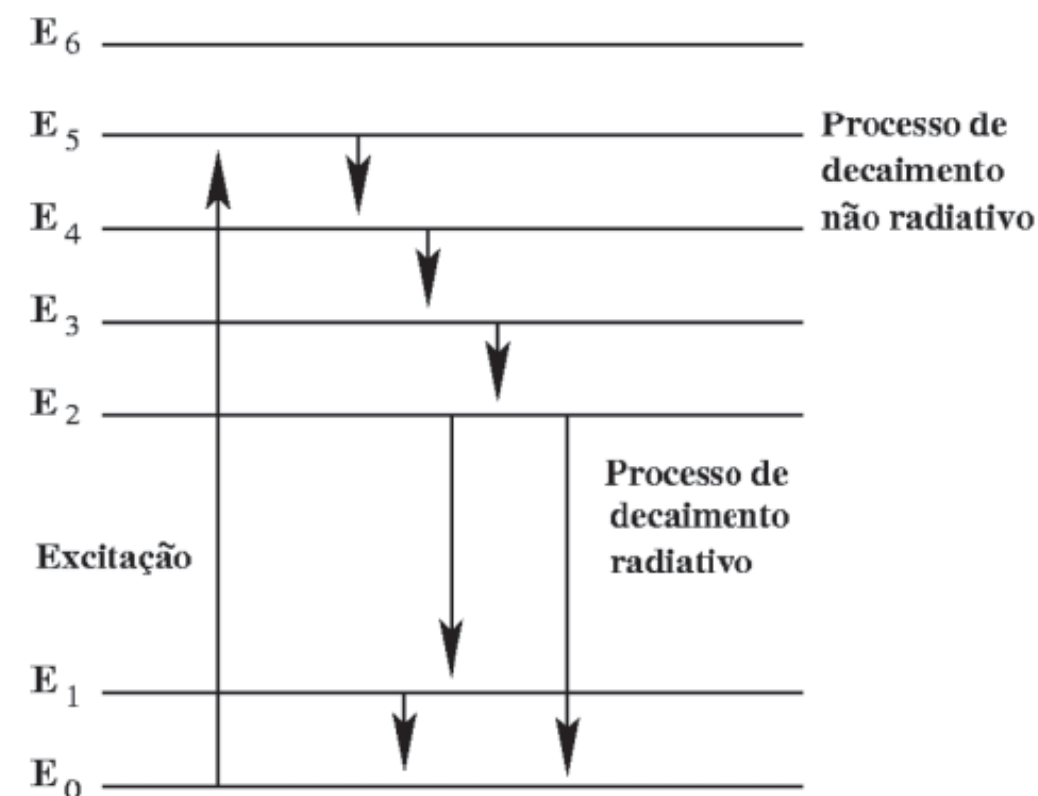


FIGURA 1.1 - Mecanismos de excitação e emissão responsáveis pela fotoluminescência de um material hipotético³.

Na Figura 1.1, E_0 corresponde à energia do estado fundamental e os níveis de energia de E_1 a E_5 representam os estados excitados. Em baixas temperaturas, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. Quando o decaimento destes elétrons ocorrerem do estado E_5 , mais excitado, para o E_4 , o nível adjacente mais próximo, onde temos um intervalo de energia menor, ocorrerá um processo de decaimento não-radiativo, onde a energia será dissipada pela vibração e/ou aquecimento da rede cristalina do material.

O decaimento não radiativo pode ser visto na Figura 1.1 entre os níveis E_5 para E_4 , E_4 para E_3 , E_3 para E_2 e E_1 para E_0 . Quando temos um decaimento radiativo, teremos um grande intervalo de separação entre o estado excitado e o

estado de menor energia para a ocorrência da emissão de um fóton. O processo pode ser visto entre os níveis E_2 para E_1 e E_2 para E_0 .

O tempo de vida de um estado emissor é o tempo necessário para que a população do estado excitado diminua a $1/e$ da população inicial⁴. A Equação 1.1 é usada para ajustar a curva de decaimento exponencial, da qual o tempo de vida pode ser determinado.

$$I_{(t)} = I_0 e^{-t/\tau} \quad \text{Equação 1.1}$$

Onde $I_{(t)}$ é a intensidade da emissão num determinado tempo, t . I_0 é a intensidade inicial da emissão, e é a função exponencial e τ é o tempo de vida do estado excitado.

As propriedades ópticas dos materiais luminescentes são dependentes de sua composição e estrutura, porém as características morfológicas⁵ são igualmente importantes para aplicações tecnológicas específicas.

Os materiais luminescentes encontram várias aplicações como fósforos para lâmpadas, em radiologia médica, cintiladores, LEDs⁶⁻¹⁴ (light emitting diodes), tubos para raios catódicos, lasers e guias de onda^{15,16,17}. No setor de visualização de imagens, os materiais eletroluminescentes, processados como filmes finos, têm apresentado um grande interesse para o desenvolvimento de telas planas¹⁸.

Mesmo com as dificuldades teóricas envolvidas nas tentativas de se compreender as origens das diversas bandas presentes nos espectros de emissão, existem razões suficientes para a aplicação em larga escala da fotoluminescência, não só como ferramenta de pesquisa, mas também na caracterização de materiais em linhas de produção. Uma destas razões é a simplicidade de obtenção dos dados quando comparados a outras técnicas correlatas tais como: absorção óptica, efeito Hall, fotocondutividade e etc. Em condições favoráveis a fotoluminescência pode acusar a presença de quantidades tão pequenas de impurezas quanto 10^{-12} por cm^3 em semicondutores ($\sim 0,1$ ppb).

1.2 - Propriedades espectroscópicas de terras raras

Os espectros de emissão e excitação dos íons de terras raras têm sido extensivamente estudados. As propriedades luminescentes destes íons, como finas linhas de absorção e emissão, são devidas às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Tal camada está protegida do ambiente por elétrons 5s e 5p externos. Deste modo, variações no ambiente do íon são, em geral, refletidas como pequenas variações nas energias características das suas finas linhas espectrais. A Figura 1.2 apresenta os níveis de energia originados da configuração $4f^n$ para os íons trivalentes Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} . A distância de um nível para outro dá uma idéia da ordem de magnitude do desdobramento do acoplamento spin-órbita¹⁹.

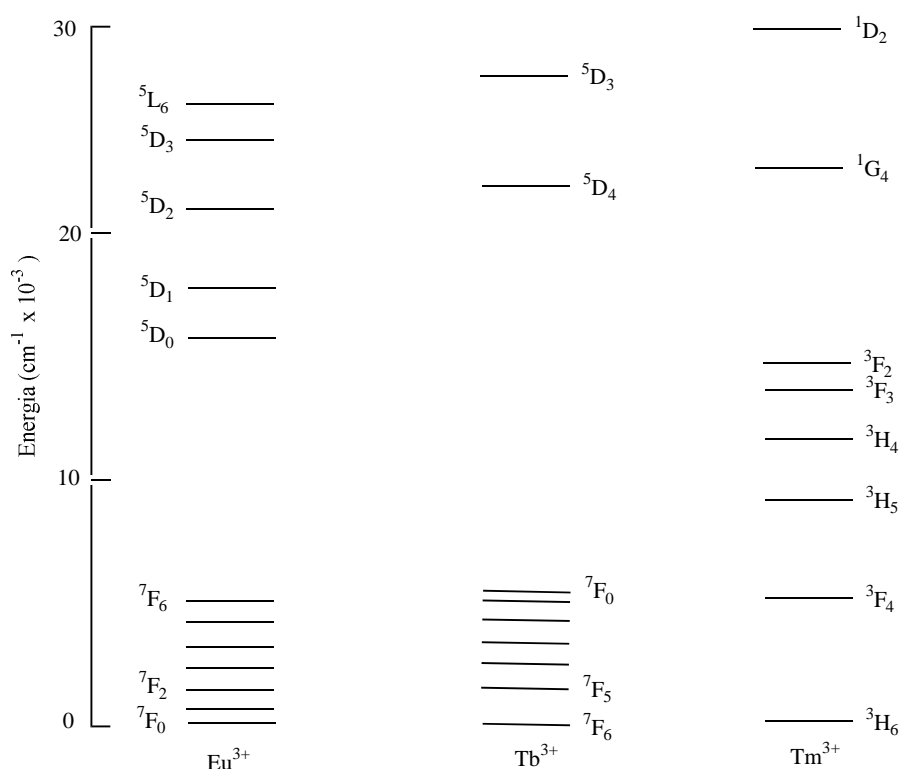


FIGURA 1.2 – Níveis de energia da configuração $4f^n$ de íons lantanídeos trivalentes Eu^{3+} , Tb^{3+} e Tm^{3+} ¹⁹.

As transições 4f são, em princípio, rigidamente proibidas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que não ocorrem mudanças na paridade da

função de onda dos elétrons. Muitas delas são também proibidas por spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidades diferentes não são permitidas para radiações do tipo dipolo-magnéticas. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita, visto que não existem estados energéticos puros^{19, 20, 21}.

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$. As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, ... correspondentes às letras S, P, D, F, ...), o número quântico do momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total J , resultando nos termos espectroscópicos $^{2S+1}L_J$. A posição dos níveis resulta da repulsão intereletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante¹⁹⁻²². Cada nível J tem uma degenerescência de $2J+1$ subníveis. A quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emissor. A Tabela 1.1 apresenta as propriedades espectroscópicas do íon Eu^{3+} ¹⁹.

TABELA 1.1 – Propriedades espectroscópicas do Eu^{3+} .

Transições	Comprimento de onda/ nm	Número máximo de bandas
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580	1
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590	3
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612	5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	650	7
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	695	9

As propriedades espectroscópicas das terras raras têm sido estudadas com base no desdobramento do campo cristalino dos subníveis $^{2S+1}L_J$. Os íons Eu^{3+} ($4f^6$) e Tb^{3+} ($4f^8$) são os que apresentam maior intensidade luminescente. O estudo das propriedades espectroscópicas dos compostos derivados do Tb^{3+} , do ponto de vista teórico, tem atraído uma atenção modesta quando comparado ao Eu^{3+} . Isto se deve ao fato de que o principal nível emissor do Eu^{3+} (5D_0) é não degenerado (momento angular total $J=0$), o que leva a espectros de emissão mais fáceis de serem interpretados. A alta degenerescência dos níveis emissores dos demais íons torna difícil a interpretação dos seus espectros de emissão.

O íon Eu^{3+} tem sido extensivamente utilizado como sonda estrutural devido às seguintes propriedades: (a) estados excitados ${}^5\text{D}_J$ ($J= 0, 1, 2$ e 3) bem separados dos termos fundamentais ${}^5\text{F}_J$ ($J'= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6); (b) o nível emissor principal, ${}^5\text{D}_0$, e o estado fundamental, ${}^7\text{F}_0$, são não-degenerados, levando a uma única transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ quando o íon Eu^{3+} ocupa sítios idênticos em simetria do tipo Cs , C_n ou C_{nv} . Este fato facilita a interpretação dos dados espectrais e fornece informação sobre eventual existência de mais de um sítio de simetria ocupado pelo íon Eu^{3+} ; (c) a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ é usualmente dada como transição de referência pelo fato de ser permitida por mecanismo dipolo-magnético, e conseqüentemente a intensidade da transição não é consideravelmente alterada por perturbação do campo cristalino; (d) tempos de decaimento para o nível ${}^5\text{D}_0$ na faixa de milisegundos e, (e) o espectro pode ser obtido através da excitação direta do nível ${}^5\text{L}_6$ (~ 394 nm) do íon Eu^{3+} ou através de outros estados excitados²³.



FIGURA 1.3 - Níveis de energia do íon Eu^{3+} 19.

A Figura 1.3 apresenta os níveis de energia do íon Eu^{3+} 19. A emissão deste íon consiste usualmente de linhas na região espectral do vermelho. Estas linhas têm uma importante aplicação em iluminação ambiente, telas de televisão a cores e dispositivos para a confecção de diodos. Estas linhas correspondem às

transições do nível excitado 5D_0 para os níveis 7F_J ($J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$ deste íon. Devido à pequena degenerescência das transições do Eu^{3+} ele é intensivamente estudado em diversos materiais. As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e 7F_2 são as mais importantes dos materiais contendo o íon Eu^{3+} . Além de serem as transições mais intensas, seus padrões de desdobramento permanecem relativamente simples mesmo em sistemas de baixa simetria.

Existem íons que apresentam algumas bandas sensíveis à variação na natureza do ligante e mudanças de coordenação. Essas bandas são denominadas hipersensíveis. A intensidade relativa da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é muito sensível à natureza do ambiente ao redor do íon Eu^{3+} , refletindo o caráter hipersensível da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Mesmo em sistemas de baixa simetria a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ conserva seu caráter dipolo-magnético e a sua intensidade pouco depende do ambiente, o que não acontece com as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e 7F_4 , que são predominantemente de caráter dipolo-elétrico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é formalmente proibida, mas aparece em sistemas de baixa simetria devido à mistura de níveis energéticos, e adquire sua intensidade via um mecanismo dipolo-elétrico, sendo também sensível ao ambiente ao redor do íon Eu^{3+} ²¹.

1.3 - Molibdatos

Os materiais cerâmicos pertencentes à família dos molibdatos têm uma longa história, como aplicações na área da eletro-ótica e fotoluminescente, em que a resposta óptica tem sido investigada no visível e ultravioleta próximo. O crescente interesse nestes materiais se deve às suas excelentes propriedades ópticas e sua boa estabilidade química e estrutural, fazendo com que estes materiais apresentem também uma importante propriedade como cintiladores, fazendo com que estes materiais brilhem quando submetidos a uma fonte de radiação, e possam ser utilizados como hospedeiros para laser²⁴. A química do molibdênio é muito proeminente tanto para as áreas industriais, quanto em sistemas biológicos, em que

estudos mostraram que certos molibdatos apresentam atividade antiviral, incluindo ação contra o vírus da AIDS, e também antitumoral²⁵.

Em temperatura ambiente os molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita, são caracterizados pela fórmula geral ABO_4 ($A=Ca, Sr, BA$ e Pb ; $B=Mo$) pertencentes ao grupo espacial $I4_1/a$ ($n^\circ 88$) e grupo pontual C_4h_6 ²⁶⁻³¹, mas com a pressão requerida podem apresentar também as estruturas wolframita ou fergusonita. Neste caso a pressão pode vir a modificar a organização do arranjo estrutural do material por meio de distorções entre ligações M-O e pela diminuição do volume da célula unitária devido à redução nas dimensões dos parâmetros de rede³².

Nos últimos anos a atrativa propriedade fotoluminescente dos molibdatos vem despertando atenção principalmente pela possibilidade das mais variadas aplicações. Nesse sentido, a resposta óptica tem sido investigada no visível, ultravioleta próximo e regiões do infravermelho^{33, 34}.

Os comprimentos de onda dos molibdatos foram atribuídos às transições dentro do grupo MoO_4^{2-} , e MoO_3 , respectivamente. Sendo que a estabilidade e a sua característica estrutural têm sido investigadas sob a influência da temperatura e pressão³⁵ por meio da espectroscopia Raman. Estas técnicas revelaram vantagens essenciais devido às suas propriedades ópticas para aplicação em laser Raman. Desta forma, as linhas intensas no espectro Raman, que correspondem às vibrações simétricas nos grupos iônicos moleculares são encontradas, possibilitando a aplicação destas propriedades³⁶⁻⁴⁰.

Dentre os molibdatos, que são importantes materiais inorgânicos e ocorrem naturalmente como minerais, também podendo ser produzidos sinteticamente⁴¹, destacamos o molibdato de bário ($BaMoO_4$), devido a suas propriedades ópticas e termoelétricas, que, juntamente com suas emissões luminescência azul, verde e laranja, o torna um importante material⁴²⁻⁴⁶.

Recentemente, molibdatos luminescentes apresentaram um grande potencial para aplicações como fósforos dopados com terras raras, laser de estado sólido e detectores de cintilação^{47,48,49}. Em particular o $BaMoO_4$ teve suas propriedades no foco de recentes estudos relatados na literatura⁴⁶⁻⁵¹.

A estrutura do molibdato de bário é do tipo scheelita, onde os íons maiores (modificadores de rede) se ligam a oito átomos de oxigênio, formando uma simetria dodecaédrica. Os íons menores, formadores de rede, estão cercados por

quatro oxigênios e têm uma aproximação tetraedral em relação aos oxigênios^{51,52}. Átomos de molibdênio são cercados por quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica, e bário é cercado por oito átomos de oxigênio em uma configuração pseudo cúbica. Este arranjo pode ser designado como [MoO₄]-[MoO₄]. Nessa estrutura, o sistema formador de rede é composto por átomos de molibdênio, Mo, com ligações de natureza covalente, enquanto que o sistema modificador de rede é composto pelos cátions metálicos que preferivelmente tendem a formar ligações iônicas com os átomos de oxigênio, neste caso o bário (Ba)⁵³. Sendo assim, a estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes: os sítios do bário com coordenação oito e os sítios tetraédricos dos molibdênios. Cada vértice do sítio do bário, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO₄²⁻ adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios de bário (dois para cada oxigênio)⁵². A Figura 1.4 ilustra a célula unitária do BaMoO₄, do tipo scheelita, com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO₄²⁻.

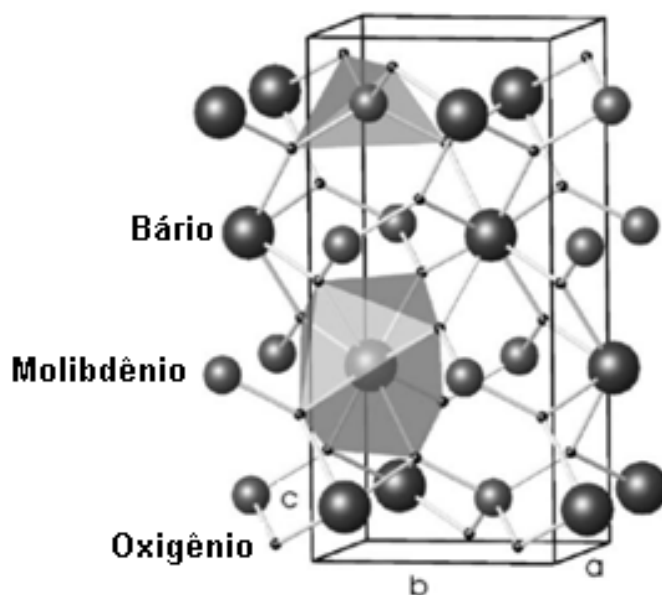
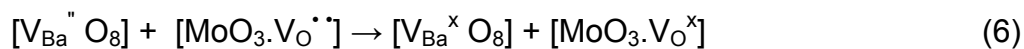
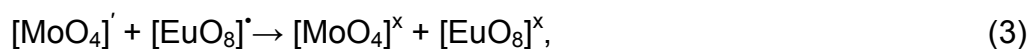


FIGURA 1.4 - Célula unitária do BaMoO₄⁵² com arranjo estrutural do sítio tetraédrico do MoO₄²⁻.

Os pós cristalinos de BaMoO₄:Eu³⁺ são compostos por misturas aleatórias de clusters complexos [MoO₄] e [MoO₃.V_O^Z] ligados por clusters de [BaO₈] ou [EuO₈]^r que são modificadores de rede. Cada cluster complexo [MoO₄] é acompanhado por uma distorção, levando a outros clusters complexos denominados

como $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^Z]$, onde $\text{V}_\text{O}^Z = \text{V}_\text{O}^X, \text{V}_\text{O}^\cdot, \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}$. Vacâncias de oxigênio em molibdênio ocorrem em três diferentes estados de carga. Um deles é o estado complexo $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^X]$ que apresenta dois elétrons emparelhados $\uparrow\downarrow$ e é neutro quando comparado à rede. Outro estado complexo é $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^\cdot]$ que possui uma carga por ter um elétron desemparelhado \uparrow . Entretanto, o estado complexo $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ não captura nenhum elétron e é acompanhado de duas cargas positivas, quando comparado à rede de $\text{BaMoO}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$. O molibdênio que é o formador de rede idealmente tende a se ligar com quatro átomos de oxigênio, mas antes que possa alcançar sua configuração ideal, a estrutura é uma mistura de clusters complexos de MoO_x (x =preferencialmente 3 e 4) intercalados com átomos modificadores de rede. É esperado que clusters complexos $[\text{EuO}_8]^\cdot$ ocupem sítios de $[\text{BaO}_8]$ na matriz BaMoO_4 . Devido à substituição não equivalente, um excesso de carga positiva na rede deve ser compensado. Dois clusters $[\text{EuO}_8]^\cdot$ substituem três clusters $[\text{BaO}_8]$ para balancear a carga, criando dois defeitos positivos $[\text{EuO}_8]^\cdot$ e um defeito negativo $[\text{V}_{\text{Ba}}'' \text{O}_8]$. Antes da excitação do doador, um buraco no acceptor e um elétron no doador são criados, de acordo com a notação de Kröger-Vink, usada para clusters complexos⁵⁴:



Em que $[\text{MoO}_4]^\cdot$, $[\text{V}_{\text{Ba}}'' \text{O}_8]$ e $[\text{V}_{\text{Ba}}^\cdot \text{O}_8]$ são doadores; $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^\cdot]$ são doadores/acceptores e $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ e $[\text{EuO}_8]^\cdot$ são acceptores.

Os clusters $[\text{MoO}_4]^\cdot$ agem como doadores de elétrons no material, enquanto o complexo de vacância $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^\cdot]$ tende a capturar elétrons e/ou buracos, e $[\text{MoO}_3 \cdot \text{V}_\text{O}^{\cdot\cdot}]$ atua como capturador de elétrons. Temperaturas de tratamento maiores promovem a formação de mais clusters complexos $[\text{MoO}_4]^X$ e $[\text{EuO}_8]^\cdot$, favorecendo o processo de emissão fotoluminescente. E ainda, um aumento na cristalinidade quando a temperatura de tratamento aumenta pode levar a uma melhor emissão.

Propriedades fotoluminescentes no material sem terras raras estão diretamente relacionadas ao grau estrutural de ordem e desordem^{55,56}. Uma desordem estrutural no material pode resultar em uma melhor emissão fotoluminescente quando comparada à estrutura completamente ordenada. Em geral, materiais que são estruturalmente desordenados apresentam vacâncias de oxigênio, defeitos na rede, impurezas e/ou ligações distorcidas que rendem níveis eletrônicos localizados no band gap. Estes níveis eletrônicos são responsáveis por um aumento no processo de emissão fotoluminescente. A inserção de clusters de terras raras [EuO₈][•] na rede cristalina e a substituição parcial de clusters [BaO₈] promove a desordem do sistema e favorece a propriedade fotoluminescente.

1.4 - Técnicas de caracterização

1.4.1 - Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada desde 1940 pelos cientistas russos, mas só em 1950 foram comercializados os primeiros espectrômetros dispersivos. É um método de caracterização físico para análises qualitativas e determinações quantitativas de traços de elementos. Isto é possível porque os átomos que formam as moléculas possuem frequências específicas de vibração, que variam de acordo com a estrutura, composição e com o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho⁵⁷. Os instrumentos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação na região do infravermelho.

A região de principal interesse do espectro eletromagnético no infravermelho é a que compreende de 4000 a 200 cm⁻¹. Na região abaixo de 400 cm⁻¹ a radiação tem energia suficiente para provocar modificações nos níveis de

energia vibracional da molécula, e estas modificações são acompanhadas por alterações do nível de energia rotacional.

Para que um modo vibracional apareça no espectro de absorção, causando absorção da radiação incidente, é essencial que ocorra modificação no momento de dipolo durante a vibração.

Esta técnica tem se tornado cada vez mais importante e útil na análise qualitativa e quantitativa de materiais, e sua utilização está se estendendo para outras áreas tais como medidas de espessuras, refletividade e índice refrativo. Esta é uma técnica que encontra uma extensa variedade de utilização em laboratórios analíticos industriais e de pesquisa de todos os tipos, no fornecimento de informações úteis entre outras já vistas, no cálculo de várias constantes físicas, na determinação da estrutura de compostos, e em muitas outras áreas. Análise no infravermelho pode ser usada para alguma amostra, contanto que o material seja um composto ou contenha compostos (no lugar de elementos puros). Esta análise é não-destrutiva (a amostra pode normalmente ser recuperada para novo uso) e é útil para a utilização em micro amostras (faixa inferior a sub-micrograma). Anteriormente, a espectroscopia na região do infravermelho foi usada primeiramente para materiais orgânicos, mas, especialmente desde o advento de instrumentação de longo comprimento de onda, tem sido utilizado também para análise de compostos inorgânicos⁵⁷.

1.4.2 Espectroscopia RAMAN

A técnica de espalhamento RAMAN é uma espectroscopia molecular vibracional que deriva de um processo de espalhamento de luz inelástico⁵⁸. Com a espectroscopia RAMAN, um laser é espalhado pela amostra e perde energia durante o processo. A quantidade de energia perdida é vista como uma mudança na energia de irradiação. Esta energia perdida é característica de uma ligação particular na molécula. Assim o RAMAN produz um espectro preciso como se fosse uma impressão digital molecular.

A espectroscopia RAMAN tem se tornado uma ferramenta poderosa para análise e monitoramento químico. É uma técnica que pode ser usada para se analisar sólidos, líquidos e soluções, fornecendo características físicas tais como fase e orientação cristalina.

1.4.3 Difração por raios X

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X².

Raios X são radiações eletromagnéticas de comprimento de onda curto, na faixa de 10⁻⁵ a 100 Å.

Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, Equação 1.2, que estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Equação 1.2}$$

n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destaca-se a simplicidade e rapidez do método, a

confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

2 - Objetivos

Neste trabalho foram obtidos os molibdatos de estrôncio dopados com európio trivalente, $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$, pelo Método de Polimerização de Complexos (MPC) e estudar algumas das propriedades destes pós através das técnicas de difração de raios X do pó (DRX), infravermelho (IR) e espectroscopia RAMAN. O estudo das propriedades fotoluminescentes foi realizado através dos espectros de emissão e excitação do Eu^{3+} nos materiais obtidos, assim como das medidas do tempo de vida da emissão deste íon. Estes dados foram comparados com as medidas realizadas na matriz pura sem a presença de Eu^{3+} . Foram realizados ainda estudos do efeito da dopagem com diferentes concentrações de Eu^{3+} nos molibdatos de estrôncio.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Preparação das resinas poliméricas

As resinas de $\text{SrMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (SEMO) foram preparadas nas concentrações de 1%, 3%, 5% em mol de Eu^{3+} através do método dos precursores poliméricos.

Dissolveu-se ácido cítrico em água destilada, mantendo sob agitação e temperatura de 70°C. Em seguida adicionou-se ácido molibídico. Verificando a total dissolução deste, adicionou-se então carbonato de estrôncio.

A adição do dopante Eu^{3+} foi realizada através de uma solução de nitrato de európio (esta solução foi preparada através da abertura do óxido de európio com ácido nítrico), sendo esta solução adicionada após a dissolução de carbonato de estrôncio no meio reacional.

Por fim, adicionou-se etileno glicol e elevou-se a temperatura até 90°C para evaporação de água. A evaporação foi controlada por tempo arbitrário, até perceber uma maior viscosidade da resina (possibilitando sua polimerização após adição de etileno glicol).

O aquecimento foi interrompido, esperando a resina esfriar até temperatura ambiente, realizando uma filtração simples. A resina foi armazenada em um frasco plástico.

3.2 - Calcinação da resina para obtenção dos pós

Colocou-se a resina sintetizada em um béquer, levando-o para uma mufla a temperatura de 350°C com uma rampa de aquecimento de 5°C/min por 2 horas. Obteve-se como material resultante da queima da resina um aglomerado, conhecido como “puff”. Este foi macerado com a finalidade de obter o pó fino do material (desaglomerado), com o auxílio de um almofariz e pistilo. Após o processo

de desaglomeração, o pó obtido foi guardado em recipiente plástico ao abrigo de luz, calor e umidade, sendo reservado para posterior tratamento térmico.

3.3 - Tratamento térmico dos pós obtidos

Realizaram-se diferentes calcinações com o pó obtido pela queima a 350°C. Foram efetuadas seis calcinações em um forno tipo mufla (EDGCON 3P):

- 400°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas
- 500°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas
- 600°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas
- 700°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas
- 800°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas
- 900°C, patamar de aquecimento 5°C/min por 2 horas

A rampa de resfriamento das temperaturas para todos os pós foi de 30°C, com patamar de 5°C/ min por 2 horas.

3.4 - Caracterização

3.4.1 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Os pós foram caracterizados por FTIR na região compreendida entre 380-3000 cm^{-1} . Para isto eles foram prensados como pastilhas (1 % do material em massa para 99% KBr), utilizando um espectrofotômetro Equinox /55 (Bruker).

3.4.2 - Espectros de RAMAN

Os espectros de Raman por Transformada de Fourier (FT-Raman) foram obtidos usando um equipamento RFS/100/S Bruker FT-Raman com resolução de espectro de 4 cm^{-1} acoplado a um laser Nd:YAG, cuja excitação é de 1064 nm, em um intervalo de 100 a 1000 cm^{-1} .

3.4.3 - Difractometria de Raios X

O material foi caracterizado por difração de raios X através de um difratômetro (Rigaku Dmax2500PC), utilizando uma radiação CuK_{α} , com uma taxa de varredura de $0,02^{\circ}/\text{min}$ para intervalo de 2θ de 5 a 75° . Os difratogramas obtidos foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) do material estudado.

3.4.4 - Parâmetros de rede

Para determinar os parâmetros de rede dos pós foi utilizado o programa REDE93. Baseado no método dos mínimos quadrados, este programa permite estimar os parâmetros de rede e o volume de uma célula unitária a partir dos dados obtidos por DRX, tais como, tipo de simetria do retículo cristalino, posição dos picos de difração em 2θ e os valores dos planos hkl .

3.4.5 - Espectros de Luminescência e Tempo de Vida

Utilizando um espectrofotômetro Jobin Yvon-Fluorolog III (IQ FFCLRP-USP) com uma lâmpada de xenônio de 450 W, obtiveram-se os dados de fotoluminescência dos pós. Os dados de decaimento da emissão do Eu^{3+} foram obtidos acoplado a este equipamento um acessório de fosforimetria modelo 1934D. As amostras foram colocadas em tubos capilares de vidro para a obtenção dos espectros.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Difratomia de Raios X

As Figuras 4.1 e 4.2 abaixo mostram os difratogramas obtidos para as amostras dos pós de SrMoO_4 dopados com 1% em mol de Eu^{3+} . As Figuras 4.3 e 4.4 mostram os difratogramas correspondentes às dopagens de 3 e 5% em mol de Eu^{3+} , respectivamente.

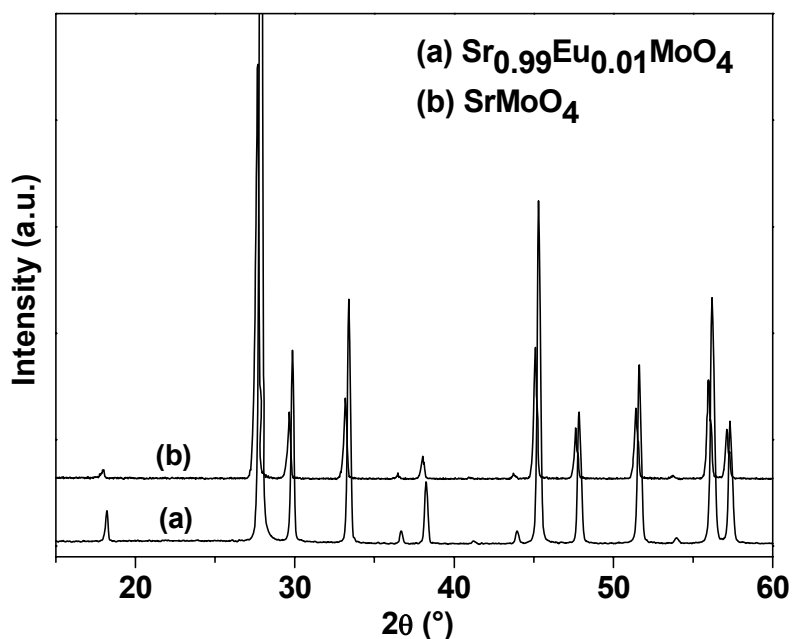


FIGURA 4.1 - Difratomogramas dos pós de SrMoO_4 e SrMoO_4 dopado com 1% em mol de Eu^{3+} tratados termicamente a 900°C por 2 horas.

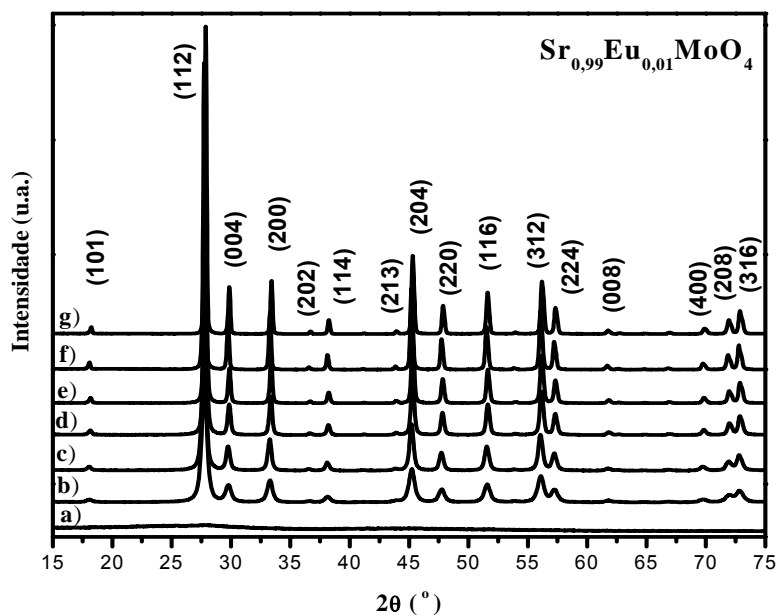


FIGURA 4.2 - Difratomogramas dos pós de $\text{Sr}_{0.99}\text{Eu}_{0.01}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.

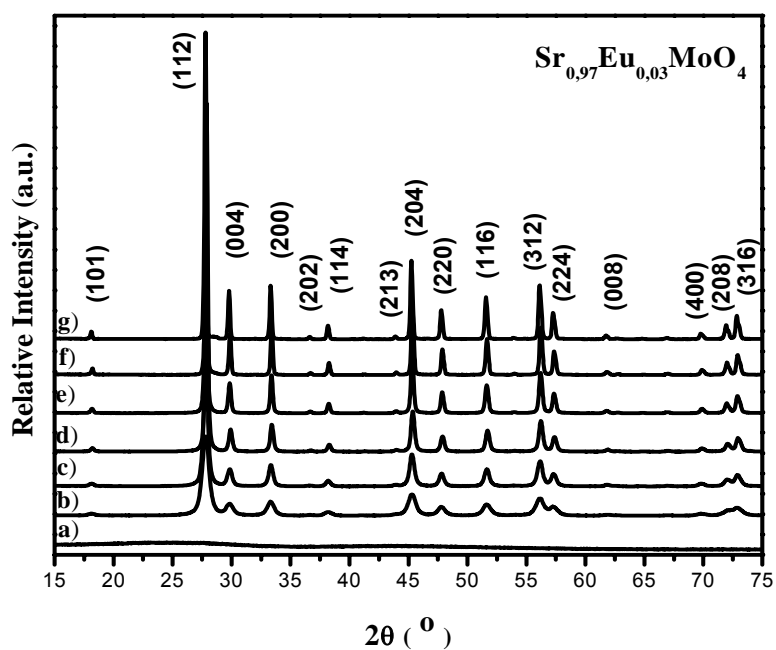


FIGURA 4.3 - Difratomogramas dos pós de $\text{Sr}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.

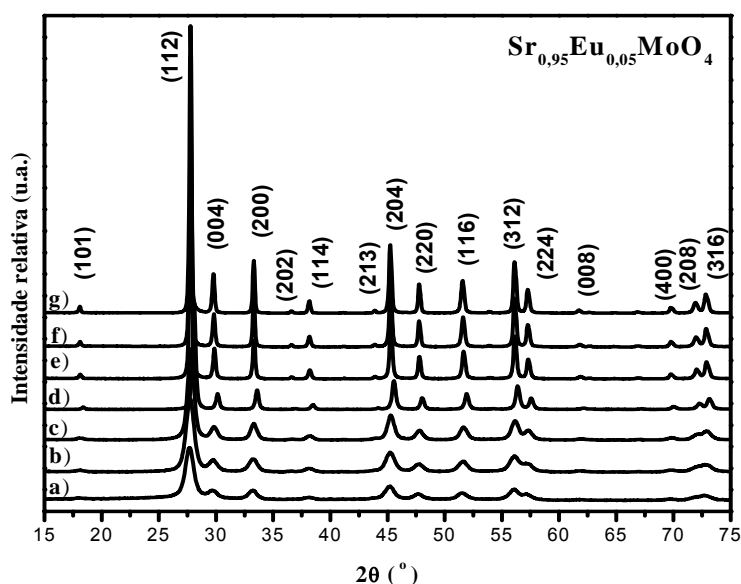


FIGURA 4.4 - Difratomogramas dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratados termicamente a : 350°C a); 400°C b); 500°C c); 600°C d); 700°C e); 800°C f) e 900°C g), por 2 horas.

De acordo com os dados do JCPDS⁵⁹ todos os picos de difração foram atribuídos à fase scheelita do SrMoO_4 apresentando uma simetria tetragonal. Os parâmetros de rede **a** e **c** foram calculados utilizando o refinamento do menor quadrado, através do programa REDE 93. A Tabela 4.1 apresenta o tamanho de cristalito e as constantes de rede **a** e **c** da estrutura tetragonal dos pós SrMoO_4 e $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 800°C por duas horas.

TABELA 4.1 - Tamanho do cristalito e constantes de rede da estrutura tetragonal^a dos pós de SrMoO_4 e $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 800°C.

Amostra	Diâmetro de cristalito ^b (D_{crys} , nm)	Constantes de rede (Å)	
		a	c
SrMoO_4	48 ± 2.4	5.399(0)	12.041(1)
SrEuMoO_4 1.00% Eu^{3+}	48 ± 2.4	5.389(1)	12.018(2)
SrEuMoO_4 3.00% Eu^{3+}	48 ± 2.4	5.379(1)	11.982(6)
SrEuMoO_4 5.00% Eu^{3+}	40 ± 2.0	5.386(0)	12.002(2)

^a $\mathbf{a} = 5.394 \text{ \AA}$ e $\mathbf{c} = 12.02 \text{ \AA}$ ⁶⁰.

^bcalculado usando o pico (112), pico de difração 100%.

A média do diâmetro de cristalito (D_{crys}) foi determinada usando o pico de difração (112) da fase SrMoO_4 , em que 2θ está localizado em 26.5° (pico 100%)⁶¹. É observado na Tabela 4.1 que as amostras contendo 1 e 3% de Eu^{3+} apresentaram o mesmo valor de tamanho de cristalito de 48 nm, bem como os pós de SrMoO_4 tratados a 800°C . Pode-se perceber também que quando a concentração de Eu^{3+} foi de 5% o material apresentou uma diminuição neste parâmetro, sendo de 40 nm. Esta diminuição nos valores de tamanho de cristalito indica a substituição de íons Sr^{2+} presentes na rede SrMoO_4 por Eu^{3+} , visto que existe uma pequena diferença nos tamanhos destes íons.

4.2 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

As Figuras 4.5 a 4.10 mostram os espectros de Absorção na Região do Infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$).

O estiramento $\nu(\text{CO})$ ocorre entre 2375 e 1100 cm^{-1} , mostrando que ligantes orgânicos ainda estão presentes no pó tratado. Vibrações por volta de 1700 cm^{-1} são atribuídas à vibração assimétrica do COO. As bandas por volta de 1550 e 1390 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações simétricas do COO. Apenas os modos $F_2(\nu_3, \nu_4)$, B_g e E_g são ativos no infravermelho. As vibrações $F_2(\nu_3)$ são estiramentos anti-simétricos, e as vibrações $F_2(\nu_4)$ são modos angulares.

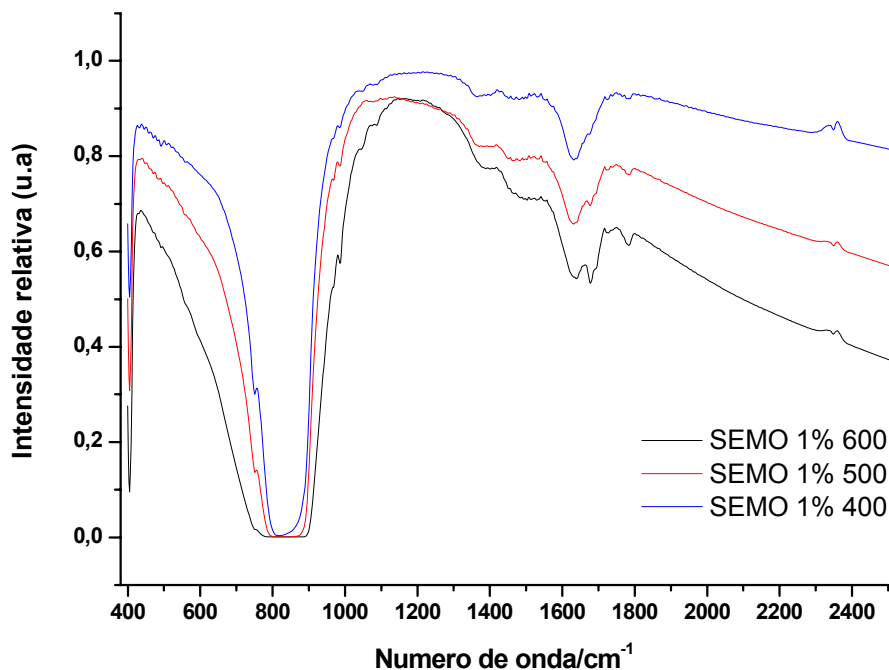


FIGURA 4.5 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO₄ (SEM 1%) tratados termicamente a 400°C, 500°C e 600°C por 2 horas.

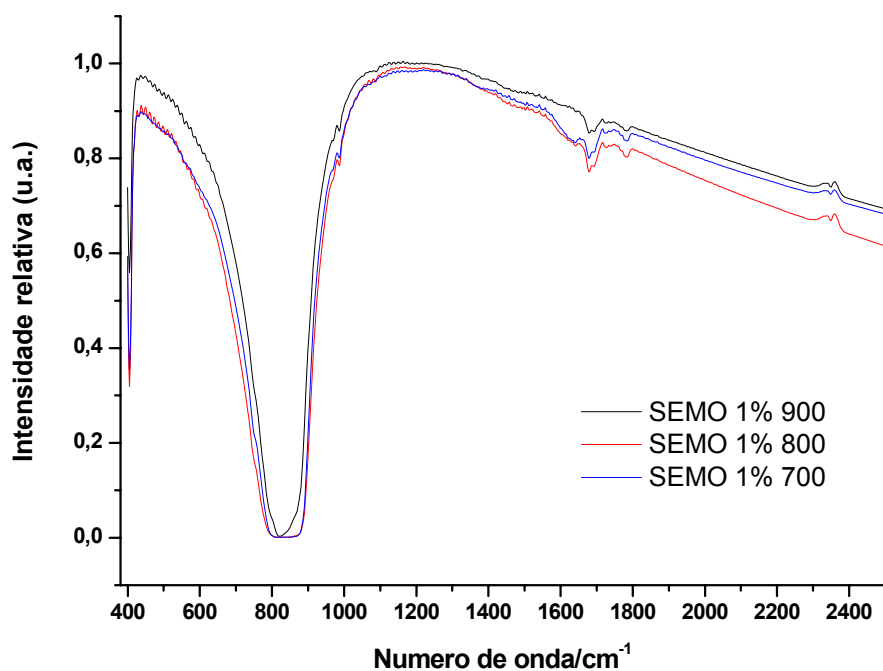


FIGURA 4.6 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO₄ (SEM 1%) tratados termicamente a 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas.

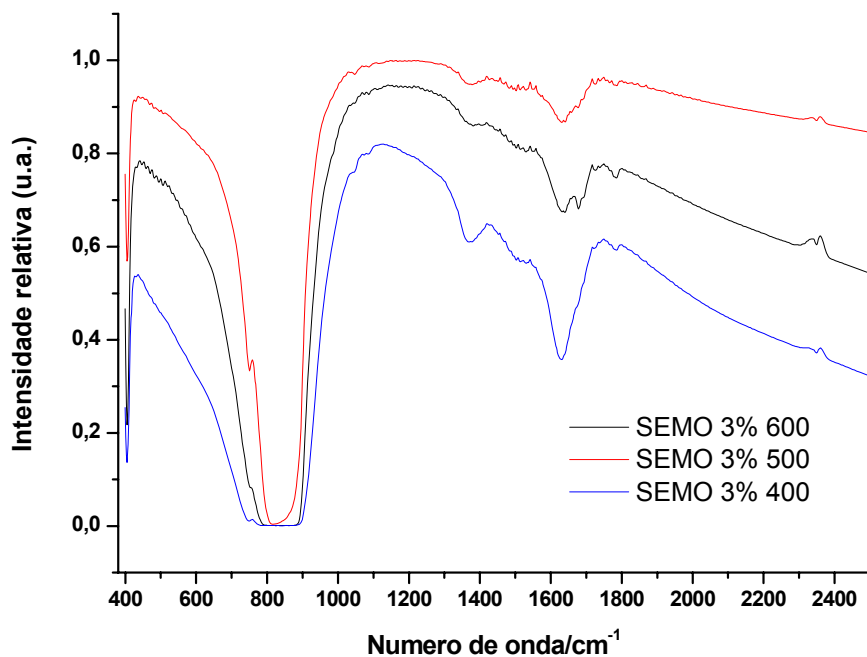


FIGURA 4.7 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO₄ (SEM 3%) tratados termicamente a 400°C, 500°C e 600°C por 2 horas.

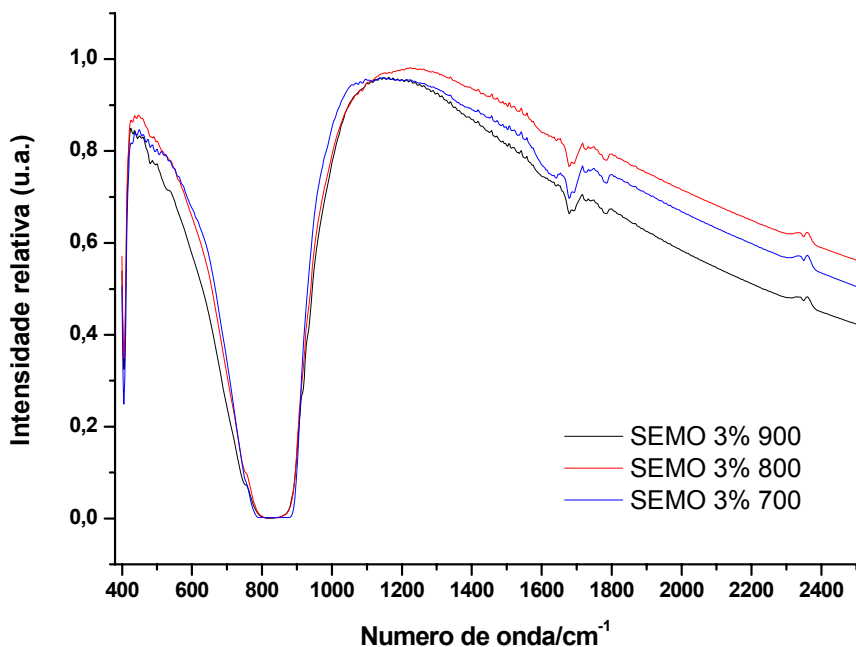


FIGURA 4.8 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO₄ (SEM 3%) tratados termicamente a 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas.

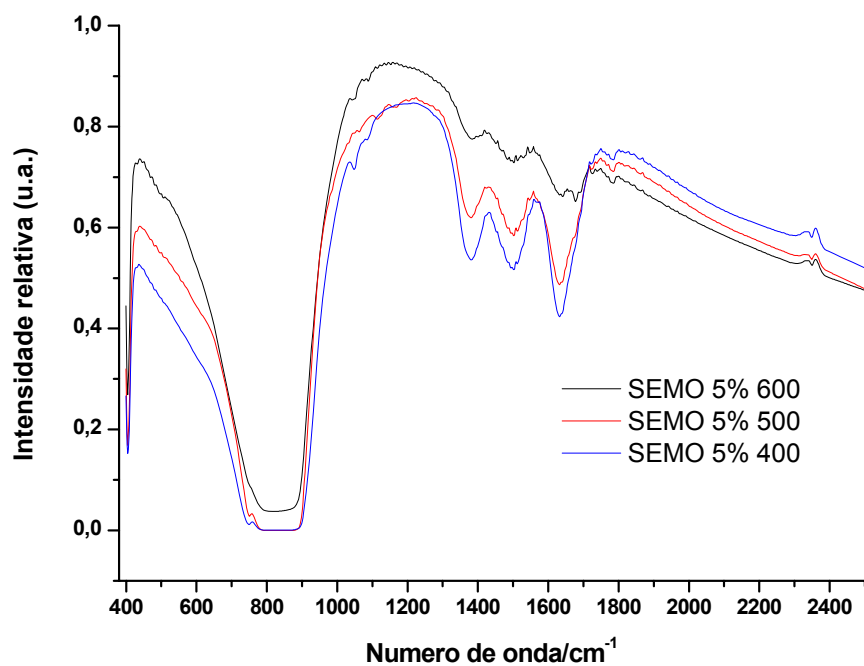


FIGURA 4.9 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de SrMoO_4 $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEM 5%) tratados termicamente a 400°C, 500°C e 600°C por 2 horas.

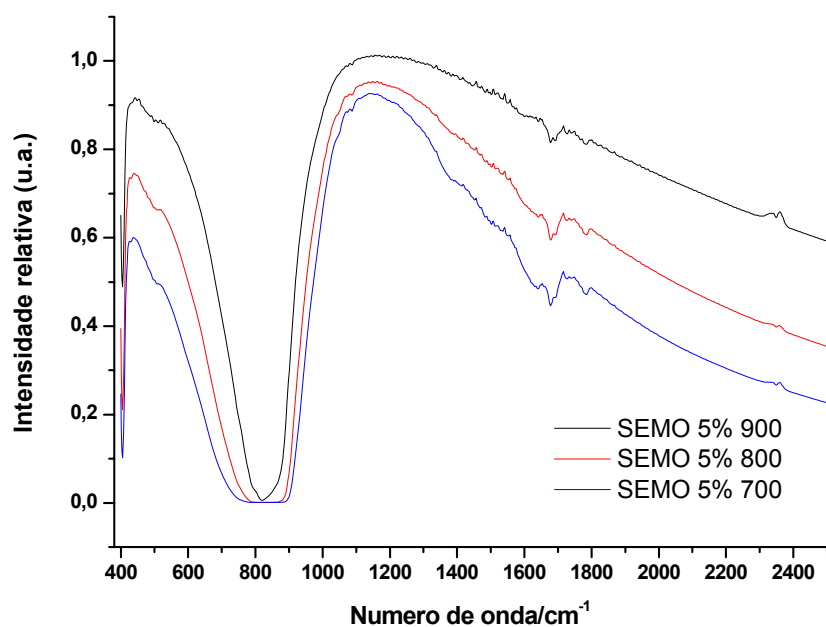


FIGURA 4.10 - Espectros de absorção no infravermelho dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEM 5%) tratados termicamente a 700°C, 800°C e 900°C por 2 horas.

Os espectros de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 400°C a 900°C mostram uma banda larga de absorção de 810 a 830 cm^{-1} , atribuída a vibrações de estiramento $F_2(\nu_3)$ anti-simétrico, devido a vibrações de estiramento Mo-O em MoO_4^{2-} tetraédrico⁶², enquanto que a banda em 410 cm^{-1} foi atribuída ao modo de estiramento simétrico entre as ligações Mo-O^{63,64}. A banda referente à 2350cm^{-1} é atribuída à presença de CO_2 atmosférico adsorvido nas amostras.

4.3 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para avaliar informações estruturais de materiais, tais como, composição e evolução de fases, em função das impurezas e tratamentos térmicos. A célula primitiva do cristal do tipo scheelita tem simetria C_{4h6} à temperatura ambiente e inclui uma unidade da fórmula AMoO_4 ³⁷. Uma peculiaridade da estrutura scheelita é o grupo iônico molecular $(\text{MoO}_4)^{2-}$ com fortes ligações covalentes M-O. Devido à fraca interação entre o grupo iônico e o cátion A^{2+} , os modos de vibração observados no espectro Raman da estrutura scheelita podem ser divididos em dois grupos, externo e interno. No primeiro as vibrações externas ou fônons de rede correspondem ao movimento dos cátions (A^{2+}) e a rígida unidade molecular. No segundo, as vibrações internas correspondem às oscilações dentro do grupo molecular do molibdato $(\text{MoO}_4)^{2-}$, com centro de massa imóvel. No espaço livre, o $(\text{MoO}_4)^{2-}$ tetraédrico possui um ponto de simetria cúbico T_d ⁶⁵ com sua vibração sendo composta por quatro modos internos denominados por $\nu_1(A_1)$, $\nu_2(E_1)$, $\nu_3(F_2)$ e $\nu_4(F_2)$, além de um modo de rotação livre $\nu_{f.r.}(F_1)$ e um modo de translação (F_2).

Cálculos da teoria de grupo apresentam 26 diferentes vibrações para AMoO_4 , mostrado na Equação 4.1^{66,67}.

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde todas as vibrações (A_g , B_g e E_g) são ativas no Raman, A e B são modos não degenerados e os modos E são duplamente degenerados, enquanto os modos excedentes, $4A_u$ e $4E_u$, podem ser registrados somente no espectro de

infravermelho. As três vibrações B_u são modos silenciosos. A Equação 4.1 ainda inclui as vibrações acústicas, uma A_u e outra E_u . Deste modo, é de se esperar 13 centros ativos no modo Raman para $AMoO_4$, presentes na Equação 4.2^{67,68}:

$$\Gamma = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad \text{Equação 4.2}$$

As Figuras 4.11 a 4.16 mostram os espectros Raman dos pós de $Sr_{1-x}Eu_xMoO_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$), para as temperaturas de tratamento efetuadas: 400, 500, 600, 700, 800 e 900°C.

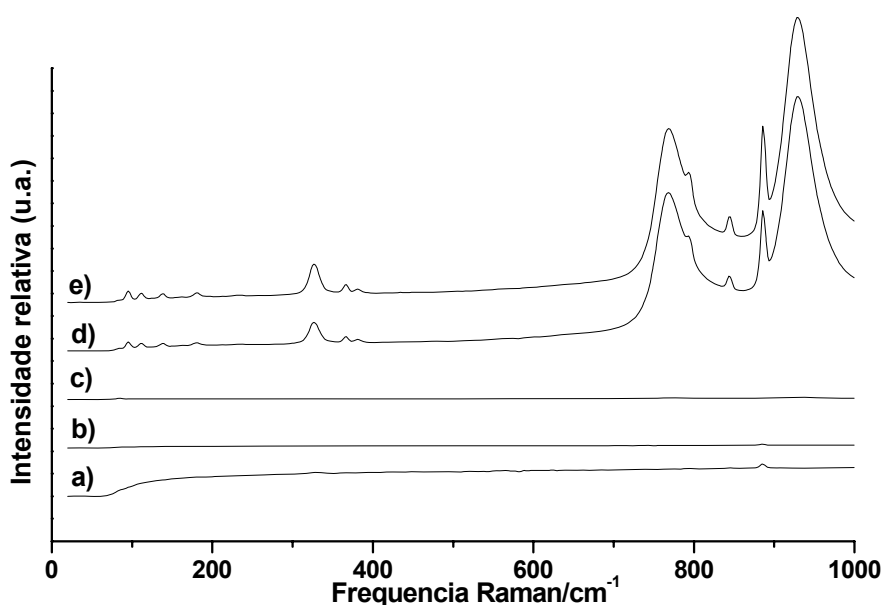


FIGURA 4.11 - Espectro Raman dos pós de $Sr_{0.99}Eu_{0.01}MoO_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.

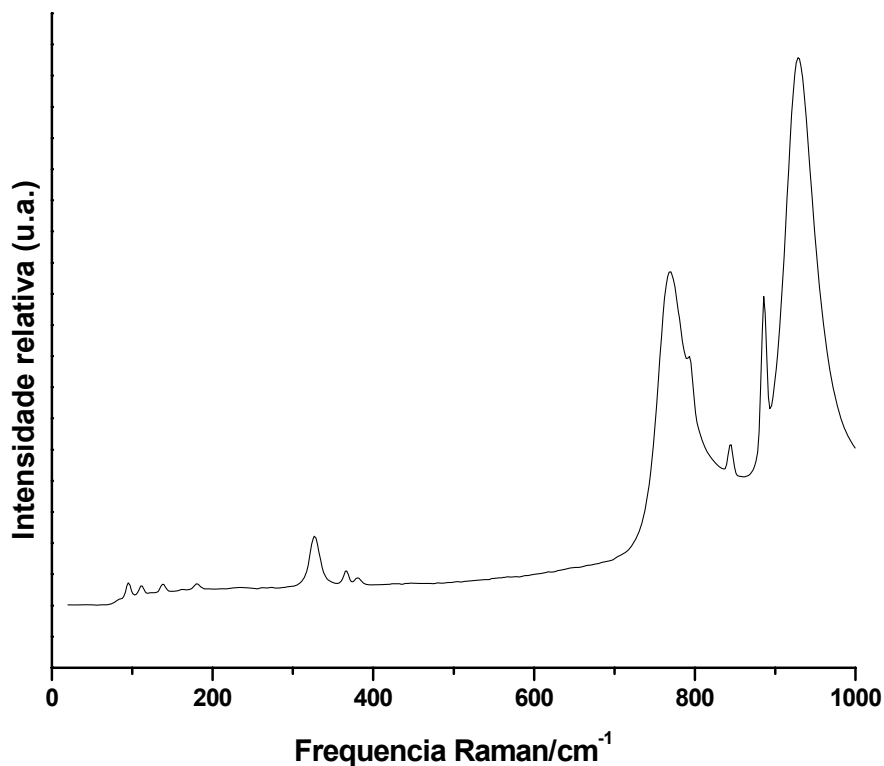


FIGURA 4.12 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.

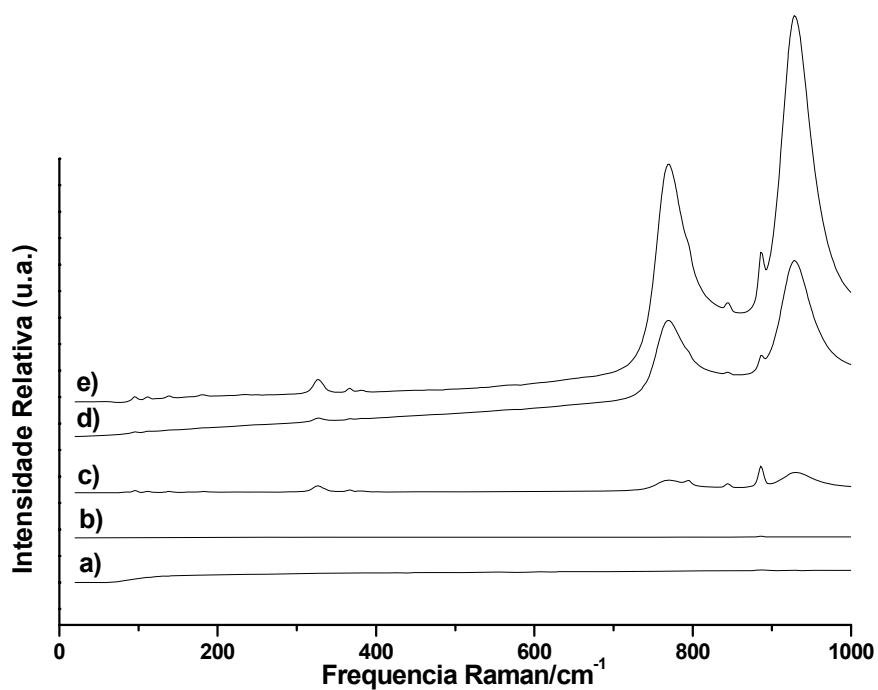


FIGURA 4.13 - Espectro Raman dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.

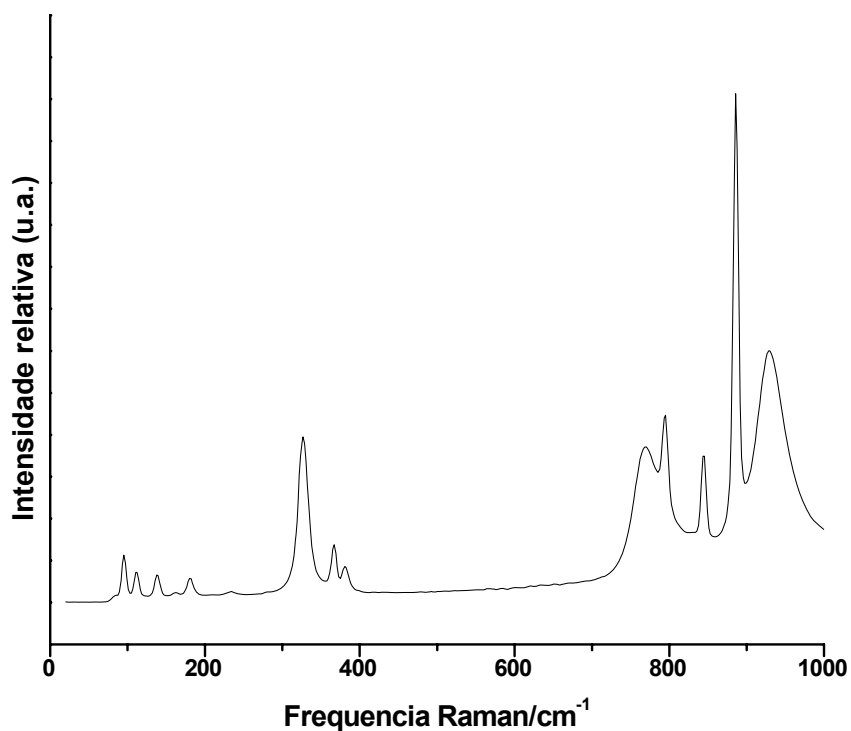


FIGURA 4.14 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.

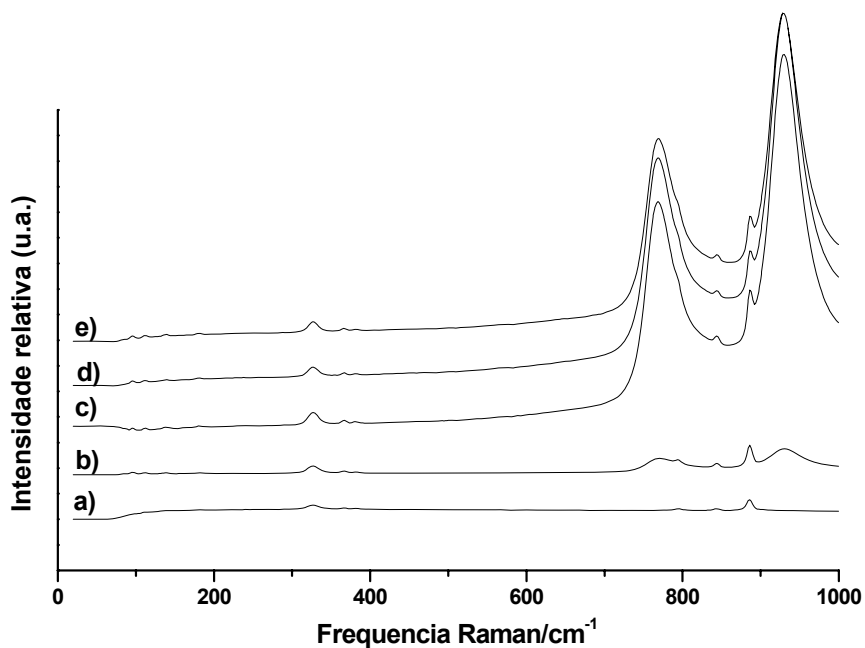


FIGURA 4.15 - Espectro Raman dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$, tratados termicamente a: 400 a), 500 b), 600 c), 700 d), e 800°C e), por 2 horas.

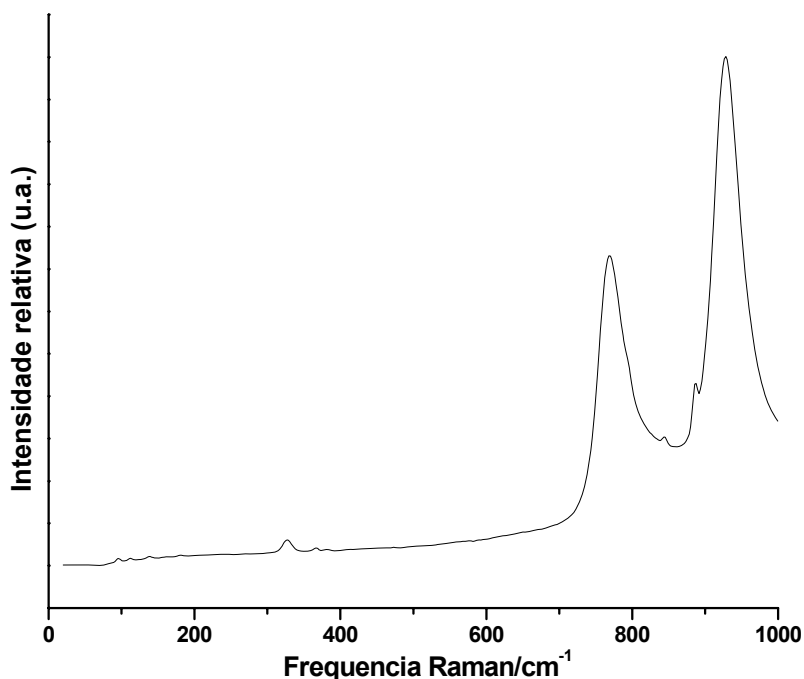


FIGURA 4.16 - Espectro Raman do pó de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratado termicamente a 900°C por 2 horas.

Os espectros de Raman dos pós de SrMoO_4 e $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 800°C são apresentados na Figura 4.17 e as atribuições das bandas aparecem em detalhe na Tabela 4.2. Estes espectros mostram picos finos bem resolvidos para o pó de SrMoO_4 tratado a 800°C , indicando que o pó sintetizado está altamente cristalino, e possui ordenação a curta distância.

Os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 400 a 800°C apresentam no espectro Raman dois modos vibracionais diferentes do material sem adição de Eu^{3+} , em 770 e 929 cm^{-1} , que aparecem com (*) na Figura 4.17. Tais modos vibracionais são intensos e mais alargados, e revelam ser o deslocamento da frequência dos modos internos ν_3 (F_2) e ν_1 (A_1). Estas diferenças são assumidas como sendo relacionadas às variações entre as ligações Mo-O, causadas pela presença de európio na estrutura, o que pode proporcionar desordem do material a curta distância.

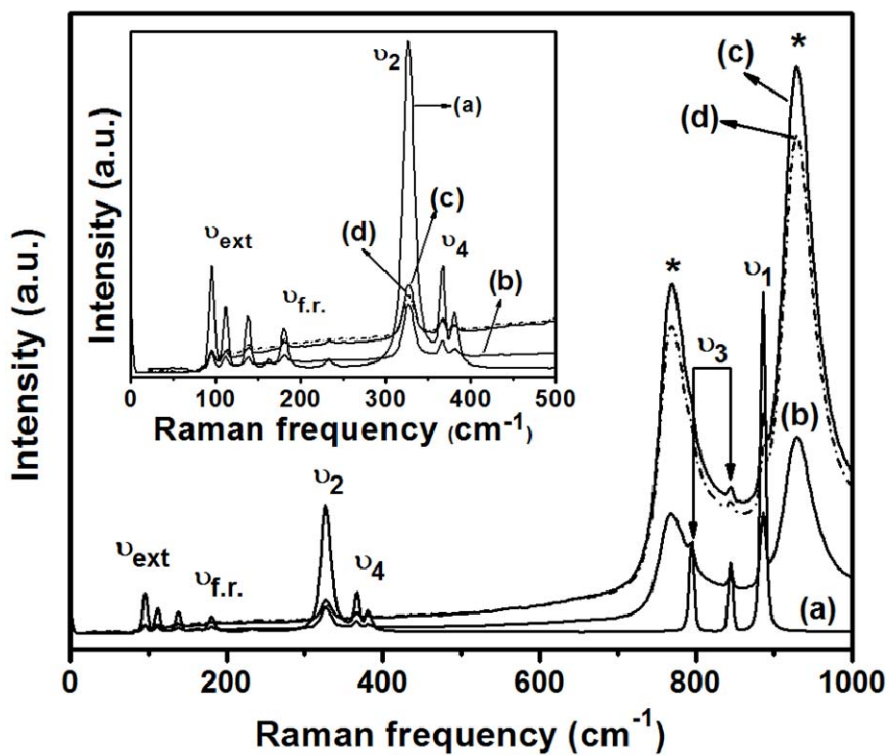


FIGURA 4.17 - Espectro Raman dos pós de SrMoO₄ (a) e SrEuMoO₄, sendo (b) 1%, (c) 3% e (d) 5% de Eu³⁺, tratados a 800°C por 2 horas.

TABELA 4.2 - Modos vibracionais de Raman dos pós de SrMoO₄ e SrEuMoO₄ tratados termicamente a 800°C por 2 horas.

Simetria da rede	Sr _{1-x} Eu _x MoO ₄			SrMoO ₄ ^b	Atribuições
	0.01	0.03	0.05		
A _g C ₆ _{4h}	929	929	928		ν ₁ (A ₁)
	886	886	886	886	
B _g	844	845	844	845	
E _g	793	793	794	795	ν ₃ (F ₂)
	772	770	771		
E _g	381	381	381	381	ν ₄ (F ₂)
B _g	367	367	367	367	
B _g	327	327	327	327	ν ₂ (E)
A _g	232			234	
E _g	180	182	181	180	ν _{f.r.} (F ₁) rotação livre
B _g	161			163	ν _{ext.} – modos de vibração externa do MoO ₄ ²⁻ e Sr ²⁺
E _g	138	139	139	138	
B _g	112	112	112	112	
E _g	95	95	95	95	

^b Ref.⁶¹

4.4 - Caracterização luminescente

4.4.1 - Espectros de excitação

Os espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) exibiram as mesmas características espectrais, apresentando diversas bandas resultantes da transição entre os níveis de energia da configuração $4f^6$ do íon Eu^{3+} . O comprimento de onda máximo de intensidade apresentado foi de 394 nm, sendo esta a energia necessária para excitar o íon Eu^{3+} do nível 7F_0 ao nível 5L_6 , resultando numa melhor resposta com relação à emissão das amostras.

Estes espectros apresentam uma banda larga próxima de 288 nm. Esta é atribuída à transferência de carga intraconfiguracional da unidade MoO_4^{2-} para o íon de Eu^{3+} .

As Figuras 4.18 a 4.23 apresentam os espectros de excitação para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0.01; 0.03; 0.05$) tratados termicamente de 400 a 900°C, obtidos com a emissão fixada em 614,6 nm.

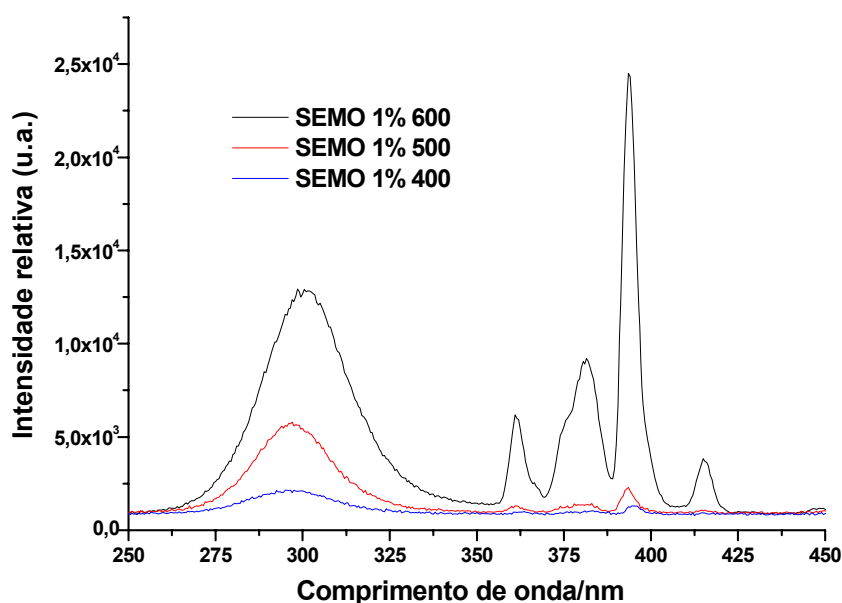


FIGURA 4.18 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEMO 1%), tratados termicamente de 400 a 600°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6$ nm, $T \simeq 25$ °C.

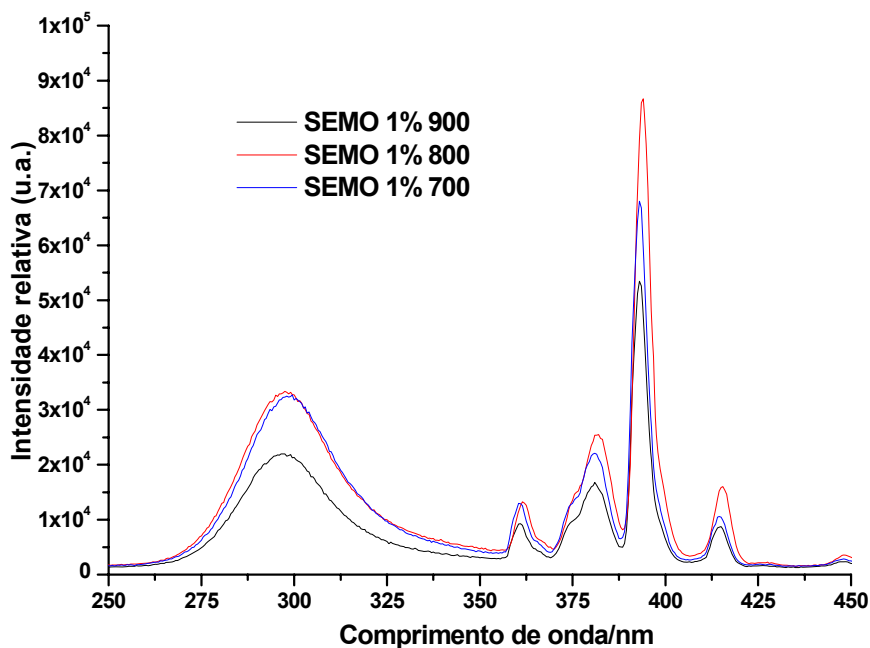


FIGURA 4.19 - Espectros de excitação dos pós de Sr_{0,99}Eu_{0,01}MoO₄ (SEMO 1%), tratados termicamente de 700 a 900°C, $\lambda_{EM.} = 614,6$ nm, $T \approx 25$ °C.

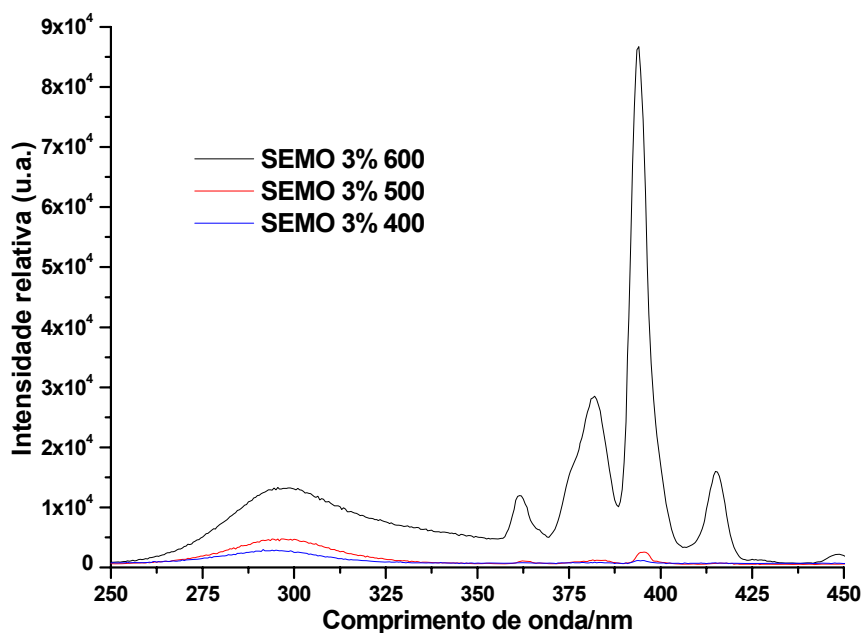


FIGURA 4.20 - Espectros de excitação dos pós de Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO₄ (SEMO 3%), tratados termicamente de 400 a 600°C, $\lambda_{EM.} = 614,6$ nm, $T \approx 25$ °C.

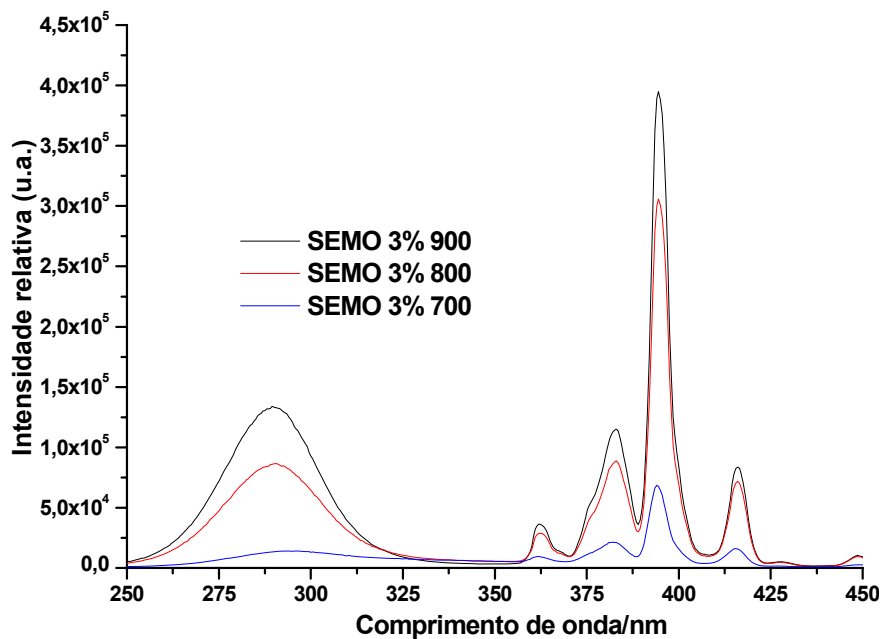


FIGURA 4.21 - Espectros de excitação dos pós de Sr_{0,97}Eu_{0,03}MoO₄ (SEMO 3%), tratados termicamente de 700 a 900 °C, $\lambda_{EM.} = 614,6$ nm, $T \simeq 25$ °C.

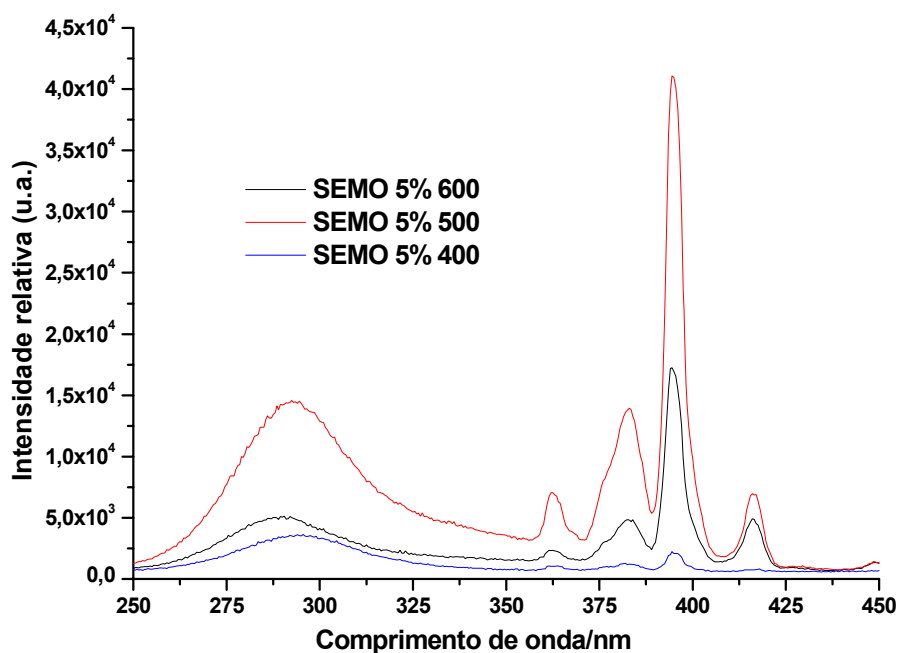


FIGURA 4.22 - Espectros de excitação dos pós de Sr_{0,95}Eu_{0,05}MoO₄ (SEMO 5%), tratados termicamente de 400 a 600 °C, $\lambda_{EM.} = 614,6$ nm, $T \simeq 25$ °C.

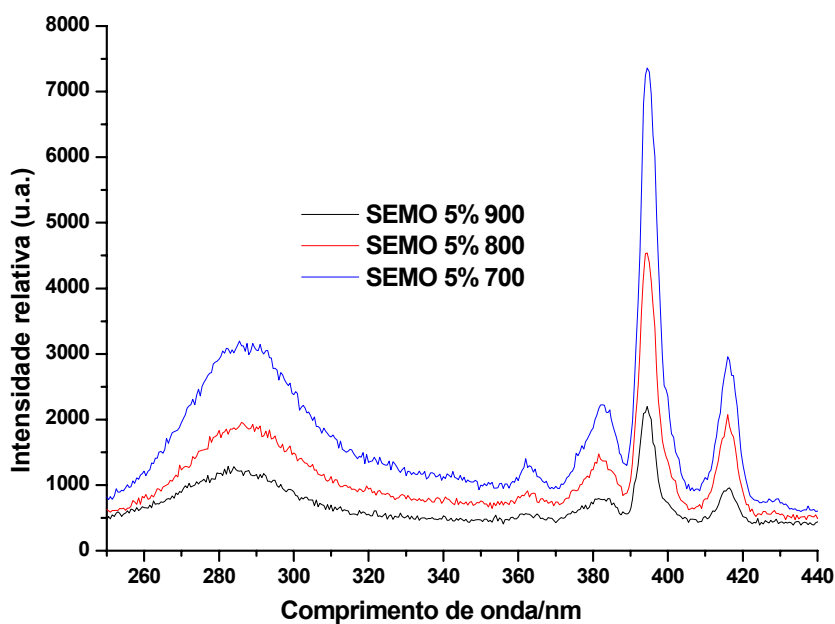


FIGURA 4.23 - Espectros de excitação dos pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%), tratados termicamente de 700 a 900°C, $\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$, $T \approx 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2 - Espectros de emissão

Os espectros de emissão são semelhantes entre si. Apresentam as bandas características, atribuídas às transições ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,1,2}$; ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$, como visto nas figuras 4.24 a 4.26 para os pós de SrMoO_4 dopados com 1, 3 e 5% de Eu^{3+} respectivamente.

A transição mais intensa ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 614,6 nm é responsável pela emissão vermelha dos materiais quando excitados em 394 nm.

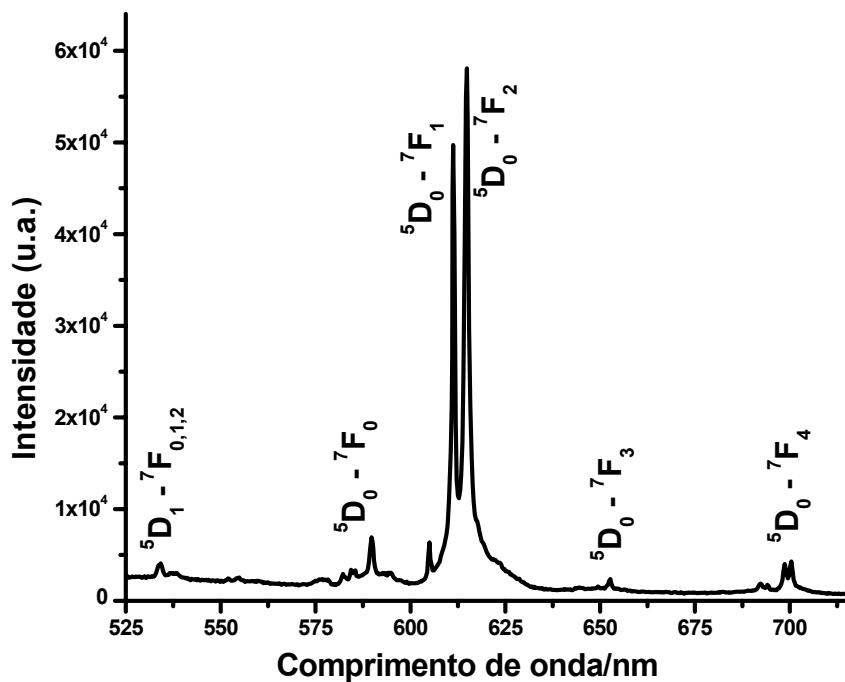


FIGURA 4.24 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ tratado a 900°C , excitado em 394 nm, $T \sim 25^\circ\text{C}$.

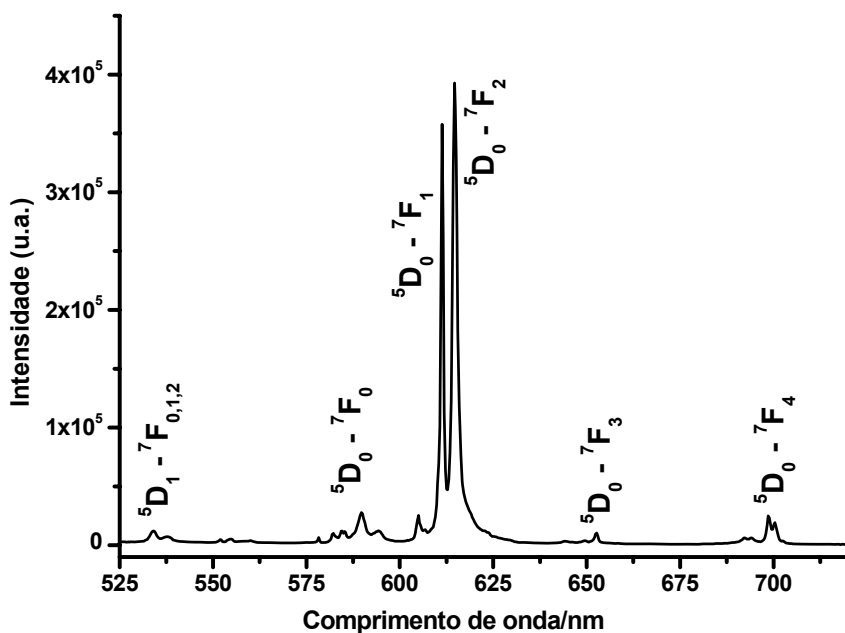


FIGURA 4.25 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ tratado a 900°C , excitado em 394 nm, $T \sim 25^\circ\text{C}$.

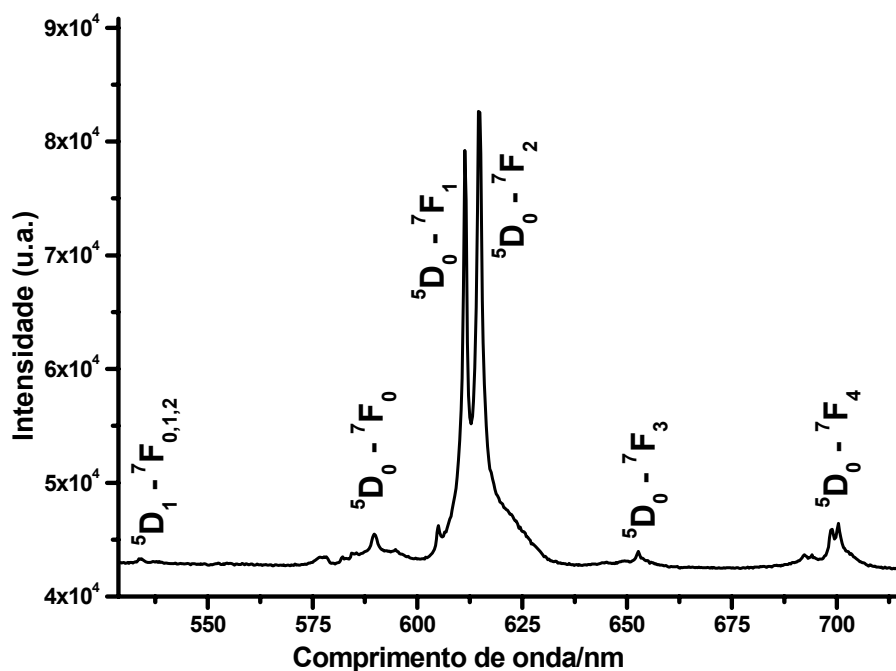


FIGURA 4.26 - Espectro de emissão do pó de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ tratado a 500°C , excitado em 394 nm, $T \sim 25^\circ\text{C}$.

As Figuras 4.27 a 4.31 mostram os espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$), com relação às intensidades relativas de emissão em diferentes concentrações de Eu^{3+} para uma mesma temperatura de tratamento, com excitação em 394 nm.

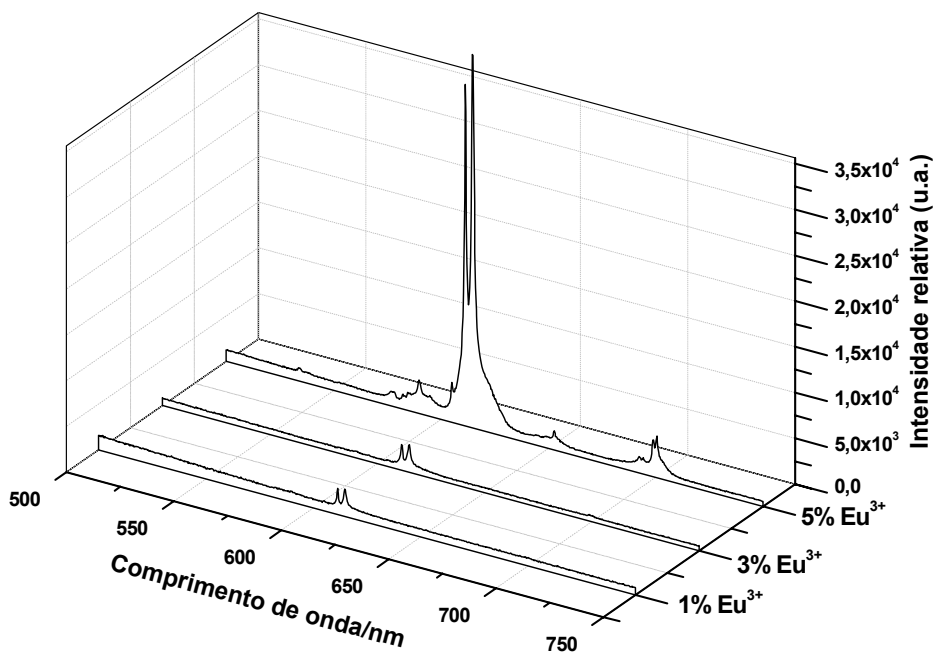


FIGURA 4.27 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 500°C, excitados em 394 nm, T~25°C.

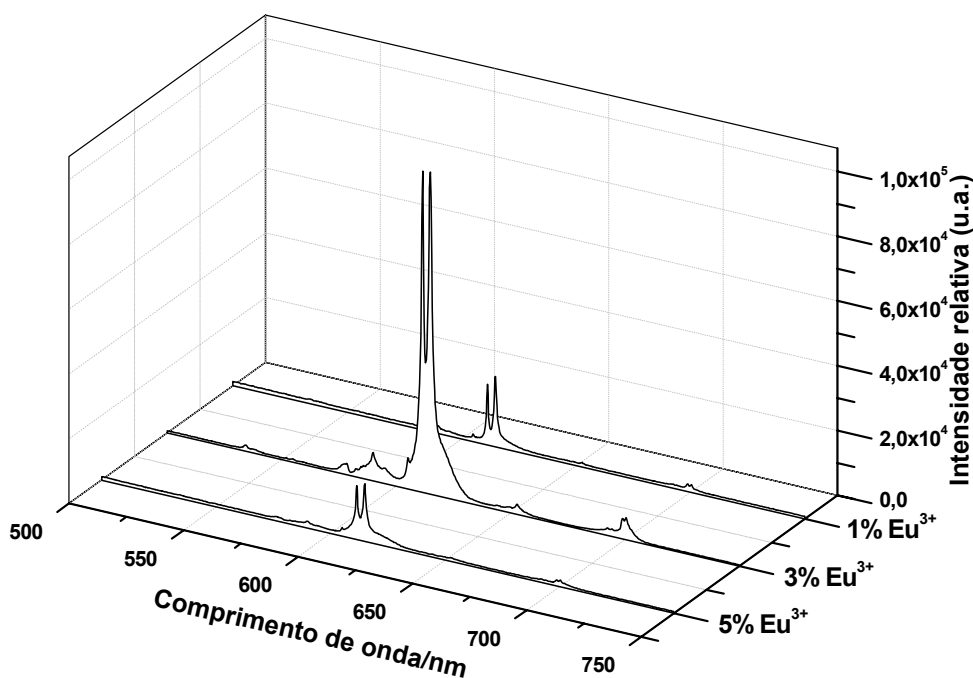


FIGURA 4.28 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 600°C, excitados em 394 nm, T~25°C.

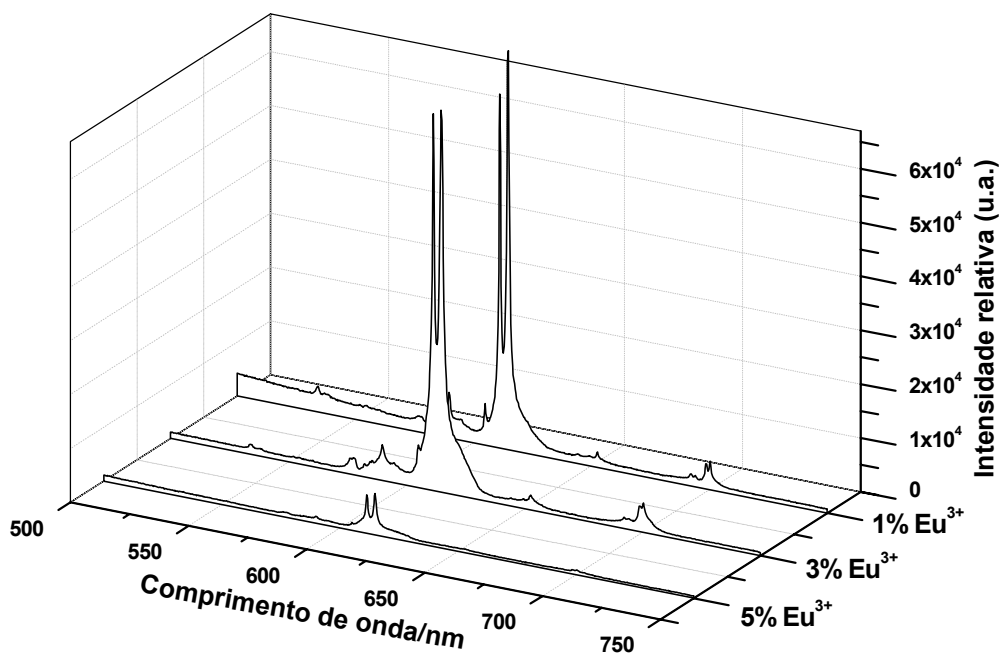


FIGURA 4.29 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 700°C, excitados em 394 nm, T~25°C.

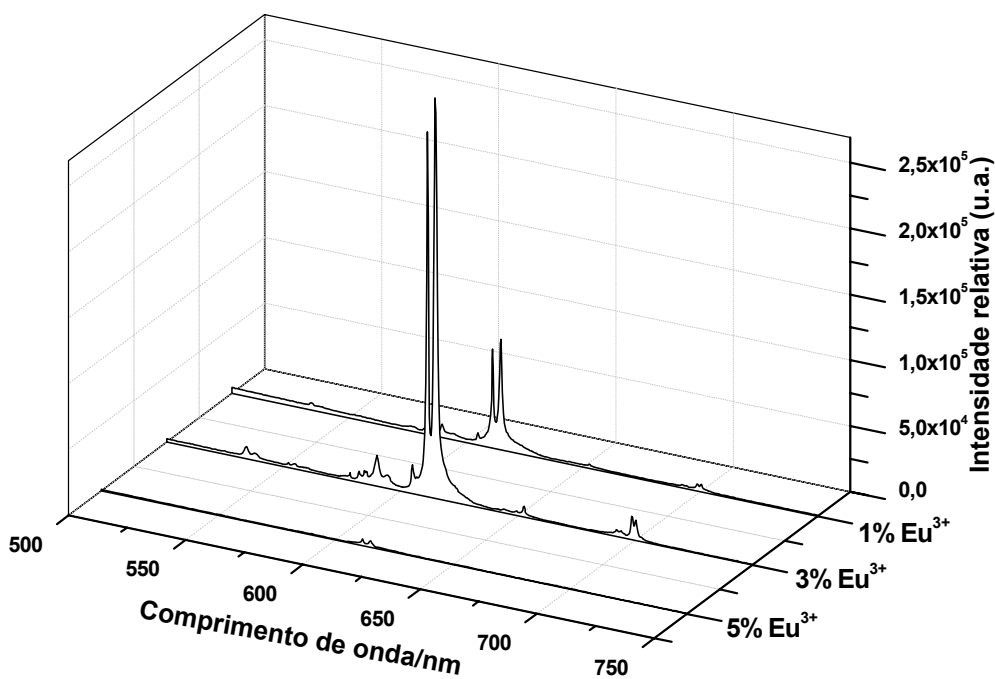


FIGURA 4.30 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 800°C, excitados em 394 nm, T~25°C.

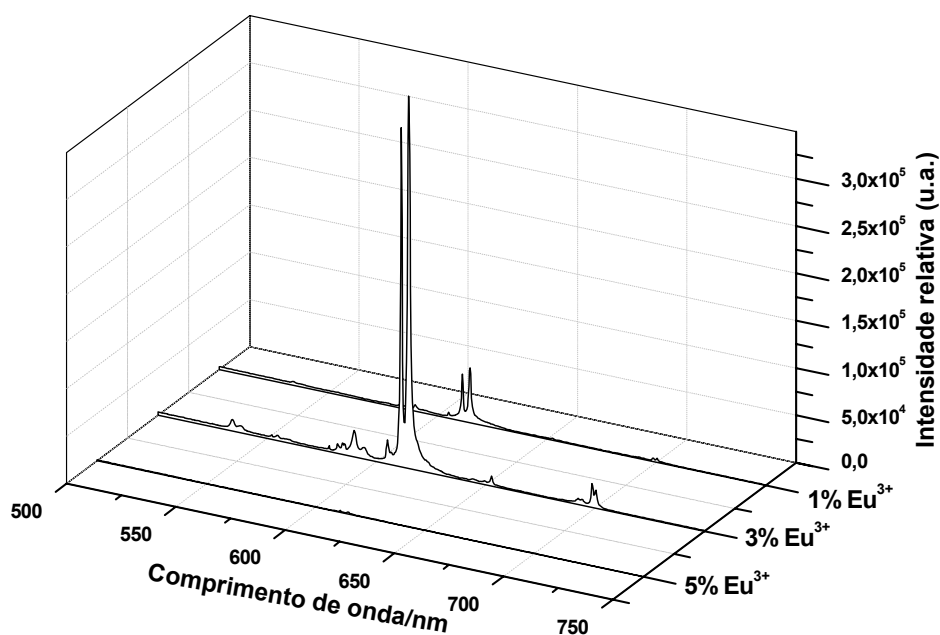


FIGURA 4.31 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 900°C, excitados em 394 nm, T~25°C.

Pode-se observar certa dependência na intensidade relativa da emissão luminescente com relação à concentração do dopante Eu³⁺ na rede do molibdato. As intensidades relativas das transições do íon Eu³⁺ sofrem um aumento ao elevar a concentração deste íon de 1 para 3 %. No entanto na amostra contendo 5 % de Eu³⁺ foi observado um decréscimo nas intensidades relativas. Isto mostra que ocorre uma supressão da luminescência deste íon com o aumento da sua concentração. A transferência de energia entre os íons Eu³⁺ presentes na matriz de SrMoO₄ é responsável por este comportamento.

As Figuras 4.32 a 4.34 mostram os espectros de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados de 500 a 900°C, excitados em 394 nm. Revelam o efeito do tratamento térmico para cada concentração de Eu³⁺ aplicada.

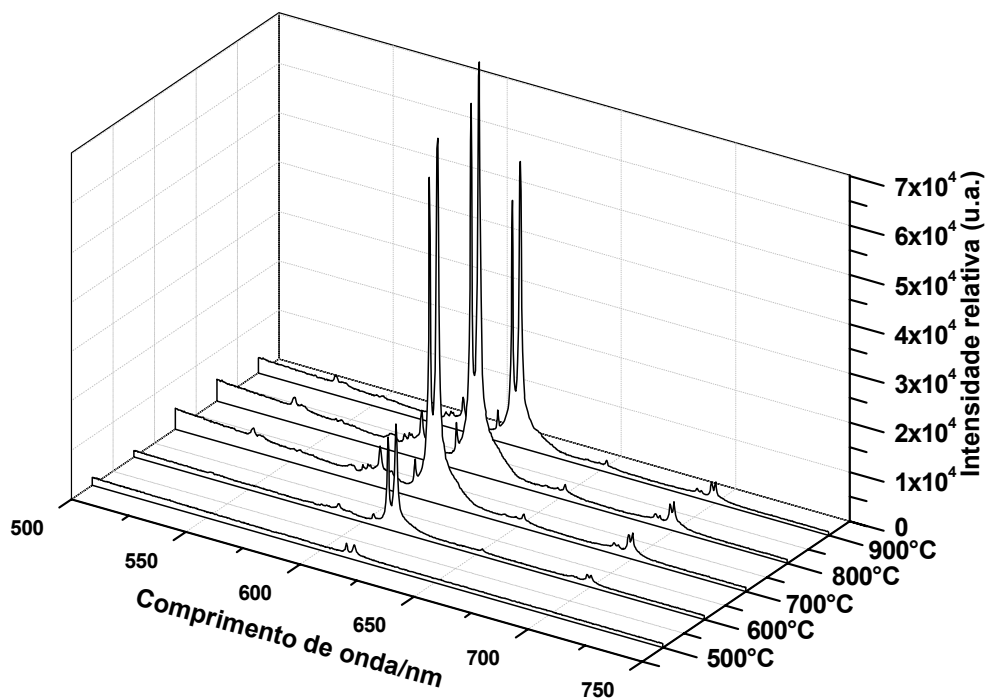


FIGURA 4.32 - Espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$, tratados termicamente de 500 a 900 $^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 394 \text{ nm}$, $T \simeq 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

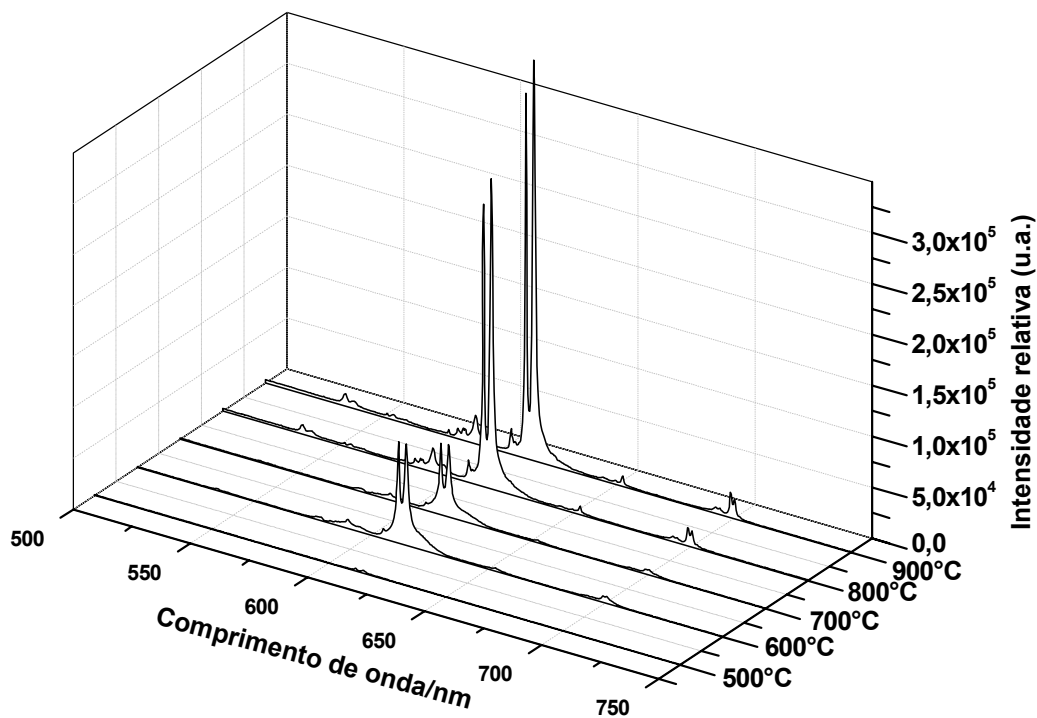


FIGURA 4.33 - Espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$, tratados termicamente de 500 a 900 $^\circ\text{C}$, $\lambda_{\text{Exc.}} = 394 \text{ nm}$, $T \simeq 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

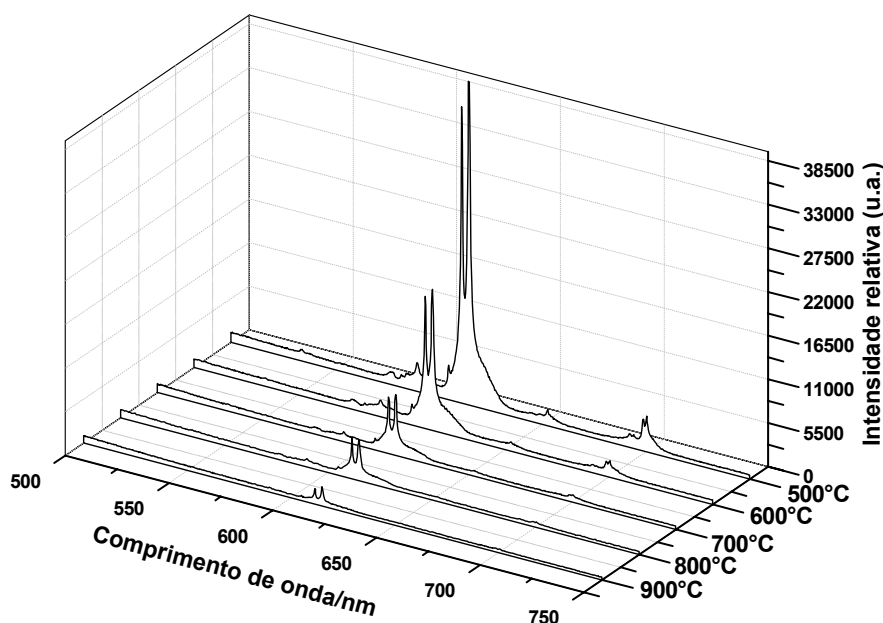


FIGURA 4.34 - Espectros de emissão dos pós de Sr_{0,95}Eu_{0,05}MoO₄, tratados termicamente de 500 a 900°C, $\lambda_{\text{Exc.}} = 394 \text{ nm}$, $T \simeq 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se que a intensidade relativa da emissão luminescente também é afetada pelo tratamento térmico aplicado nas amostras. Todas as amostras apresentaram as bandas características das transições do Eu³⁺ já referidas anteriormente. Os espectros de emissão dos pós de SrMoO₄ dopados com 1 e 3% de Eu³⁺, tratados de 500 a 900°C, revelaram um grande acréscimo na intensidade de emissão do Eu³⁺ com o aumento da temperatura. Por outro lado os pós de SrMoO₄ dopados com 5% de Eu³⁺ apresentaram grande decréscimo na intensidade de emissão do Eu³⁺ com o aumento da temperatura.

Nos espectros de emissão de todos os pós sintetizados a banda correspondente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ é mais intensa que a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Isto é uma indicação de que o íon Eu³⁺ está ocupando sítios sem centro de inversão. A intensidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, conhecida como hipersensível, é fortemente dependente da vizinhança do íon Eu³⁺ devido ao seu caráter de dipolo elétrico. Entretanto a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ tem caráter de dipolo magnético, e sua intensidade é quase que independente do ambiente. Então, a razão entre a intensidade da

emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com relação à intensidade de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ revela informações sobre o sítio onde o íon Eu^{3+} está localizado⁶⁹. A relação de área dos picos referentes às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ foi avaliada para as amostras de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratadas de 500 a 900°C, e os valores aparecem na Tabela 4.3.

TABELA 4.3 - Valores de relação de área das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 500 a 900°C.

T (°C)	Relação de área ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pós $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$		
	$\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$	$\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$	$\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$
900	1,80	1,87	1,73
800	1,73	1,79	1,50
700	1,76	1,56	1,55
600	1,88	1,64	1,63
500	2,24	1,78	1,75

Para as temperaturas de tratamento de 800 e 900°C, SrMoO_4 com 3% de Eu^{3+} apresenta maiores valores de relação de área, seguido de SrMoO_4 com 1% de Eu^{3+} e por último com 5% de Eu^{3+} . Assim, para estas temperaturas de tratamento, a amostra SrMoO_4 com 3% de Eu^{3+} , provavelmente o íon európio se encontra em um sítio de menor simetria com relação às demais amostras. Para as temperaturas 500, 600 e 700°C, com o aumento da concentração de Eu^{3+} percebe-se uma diminuição dos valores de relação de área, indicando mudança para uma simetria maior ao redor do Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 500 a 900°C, com comprimento de excitação em 288 nm, também foram obtidos. Este comprimento de onda pertence ao máximo de intensidade da banda larga presente nos espectros de excitação dos pós, referente à absorção de energia da unidade MoO_4^{2-} .

A fim de comparar as intensidades relativas de emissão, com excitação em 394 e 288 nm, as Figuras 4.35 a 4.39 apresentam os espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 500 a 900°C.

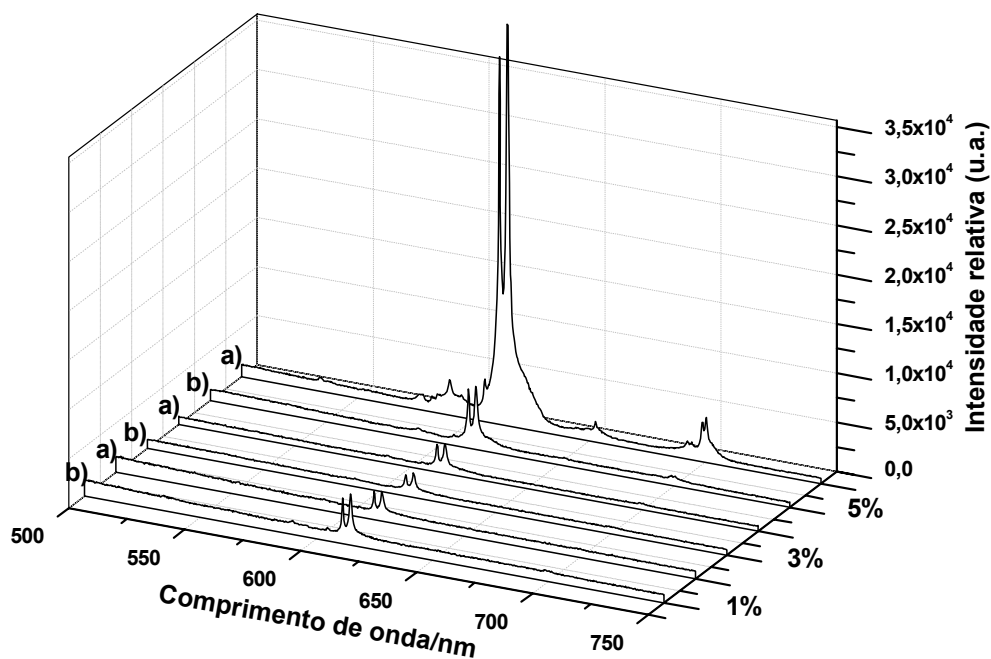


FIGURA 4.35 - Espectro de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 500°C excitados em 394 (a) e 288 nm (b).

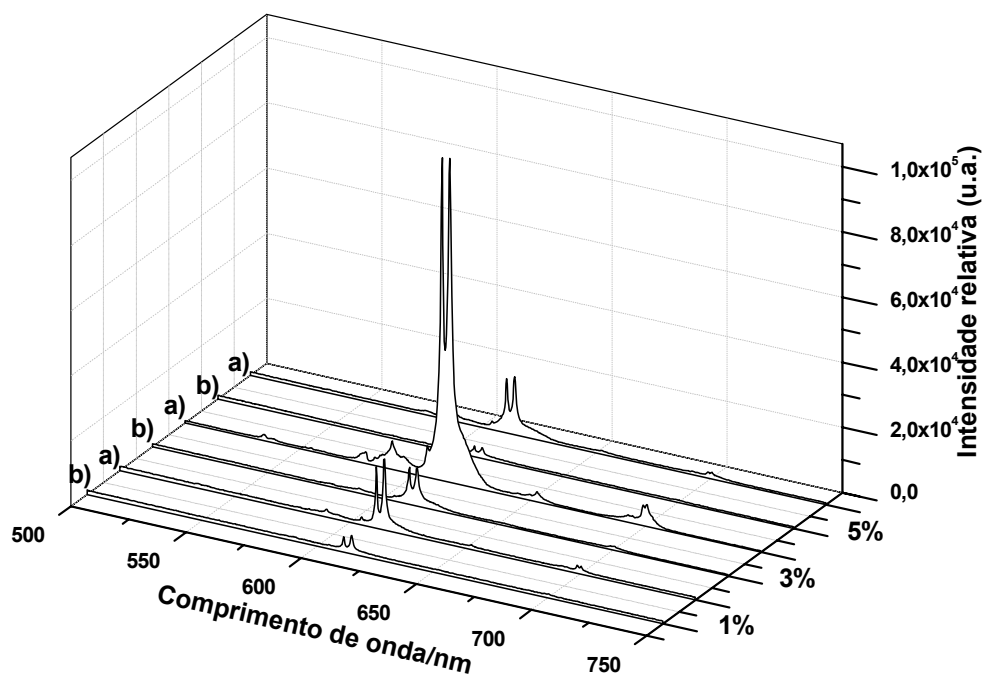


FIGURA 4.36 - Espectro de emissão dos pós de Sr_{1-x}Eu_xMoO₄ (x = 0,01; 0,03; 0,05) tratados a 600°C excitados em 394 (a) e 288 nm (b).

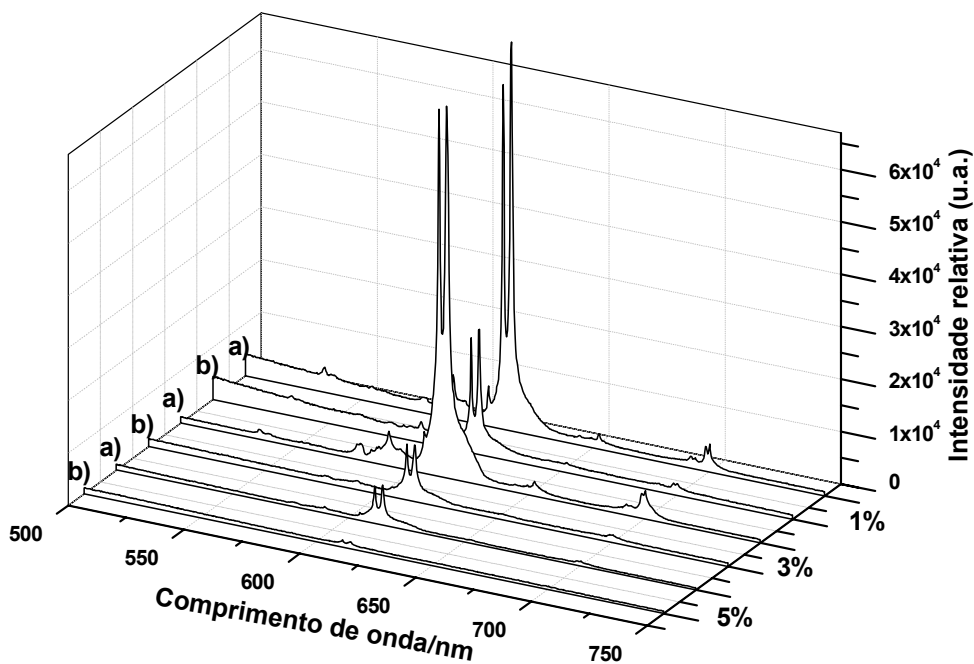


FIGURA 4.37 - Espectro de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 700°C excitados em 394 (a) e 288 nm (b).

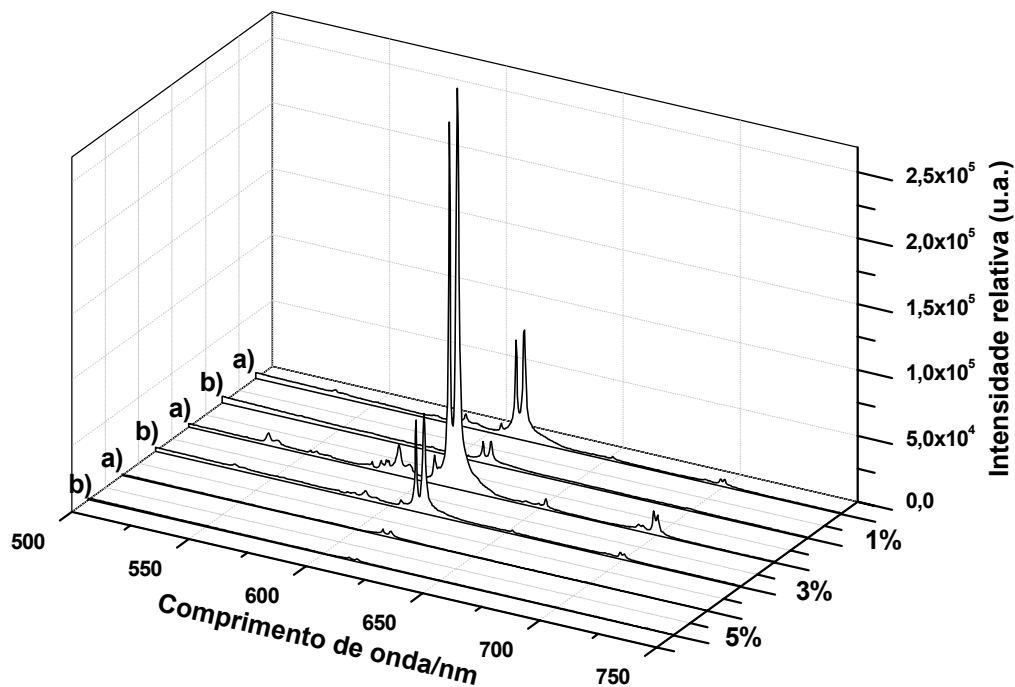


FIGURA 4.38 - Espectro de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 800°C excitados em 394 (a) e 288 nm (b).

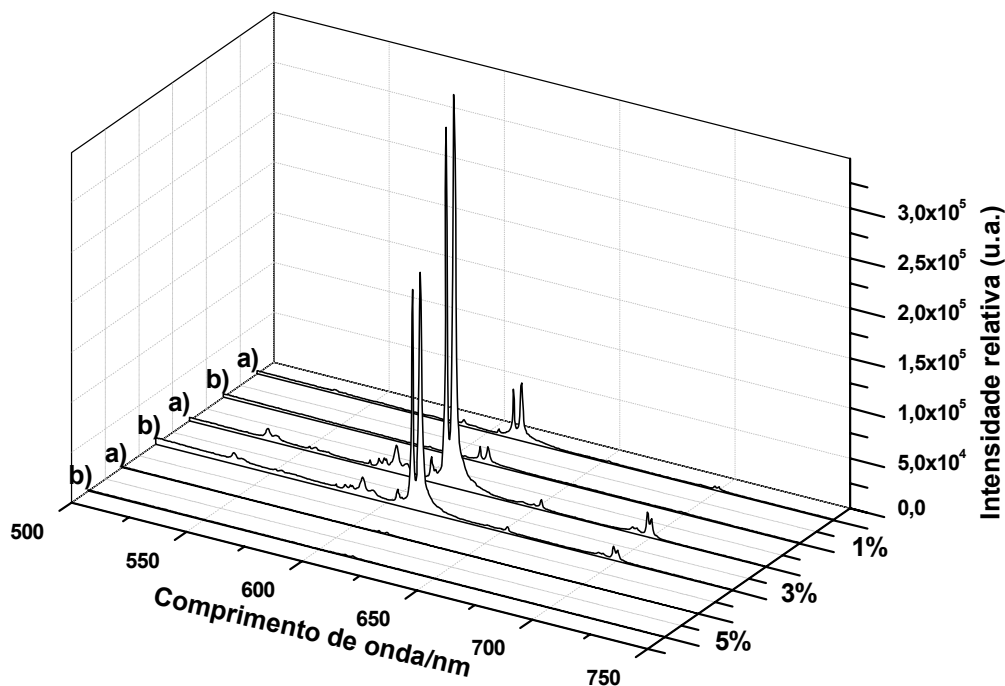


FIGURA 4.39 - Espectro de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados a 900°C excitados em 394 (a) e 288 nm (b).

Os espectros dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$), excitados em 288 nm revelam as mesmas características da excitação em 394 nm, mas com intensidades relativas de emissão menores.

4.4.3 – Tempo de vida da emissão

As curvas de decaimento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ para os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) foram obtidas usando a emissão em 614,6 nm e excitação em 394 ou 288 nm. As curvas de decaimento foram ajustadas para um comportamento mono-exponencial, resultando em um único tempo de vida, indicando apenas um tipo de sítio de simetria do íon Eu^{3+} , como mostrado nas Figuras 4.40 a 4.45. Os valores de tempo de vida são também mostrados nas Tabelas 4.4 a 4.6, para cada comprimento de onda de excitação aplicado.

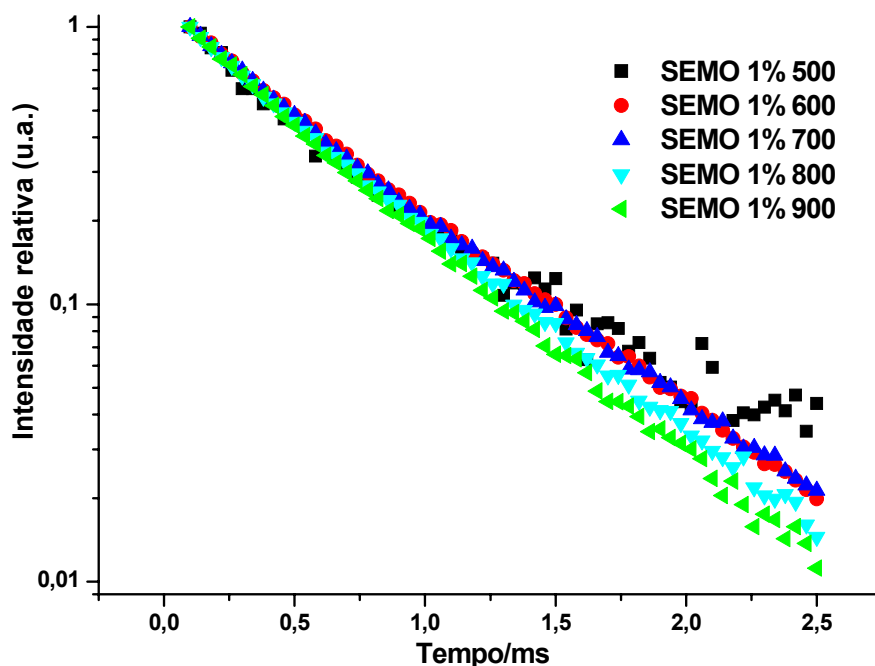


FIGURA 4.40 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEM 1%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.

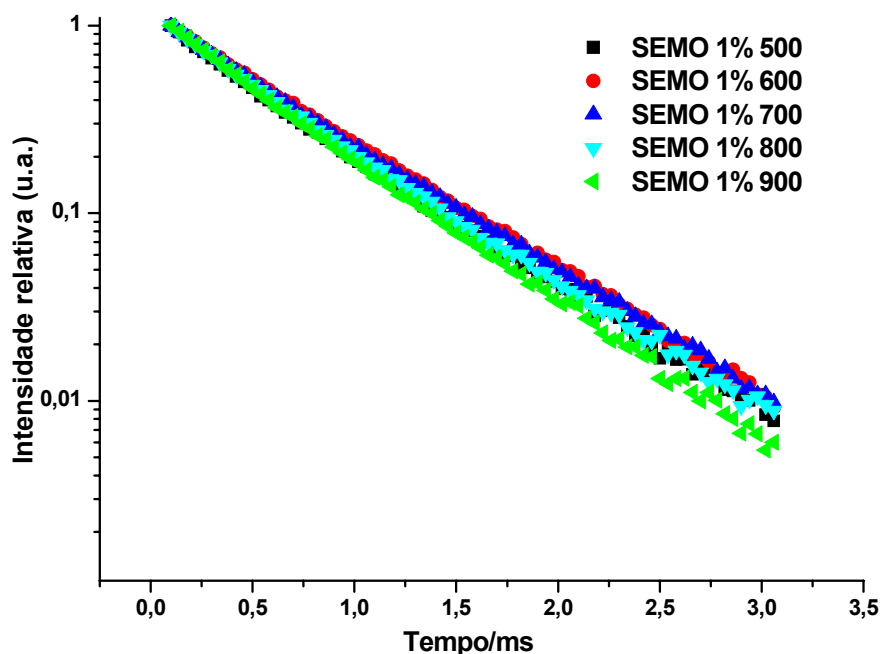


FIGURA 4.41 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,99}\text{Eu}_{0,01}\text{MoO}_4$ (SEM 1%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.

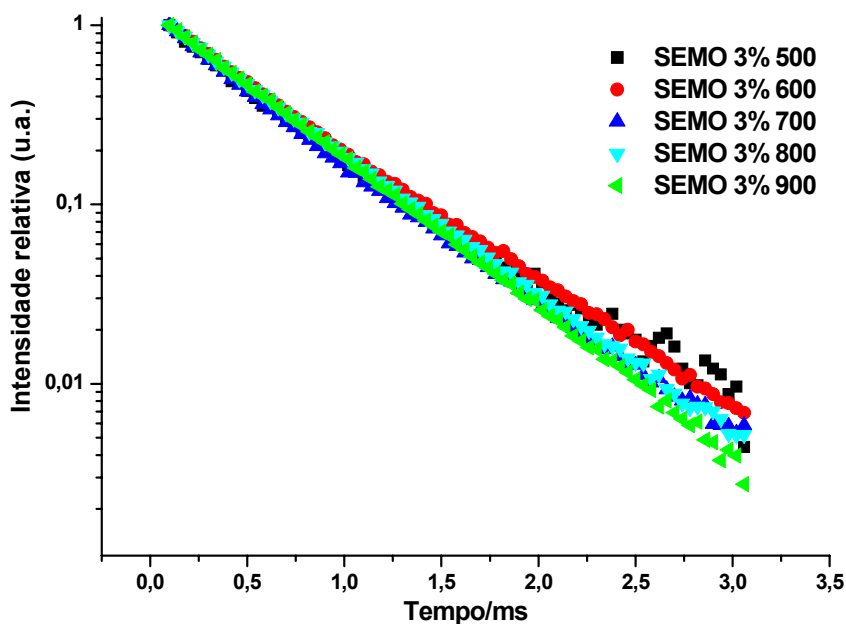


FIGURA 4.42 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.

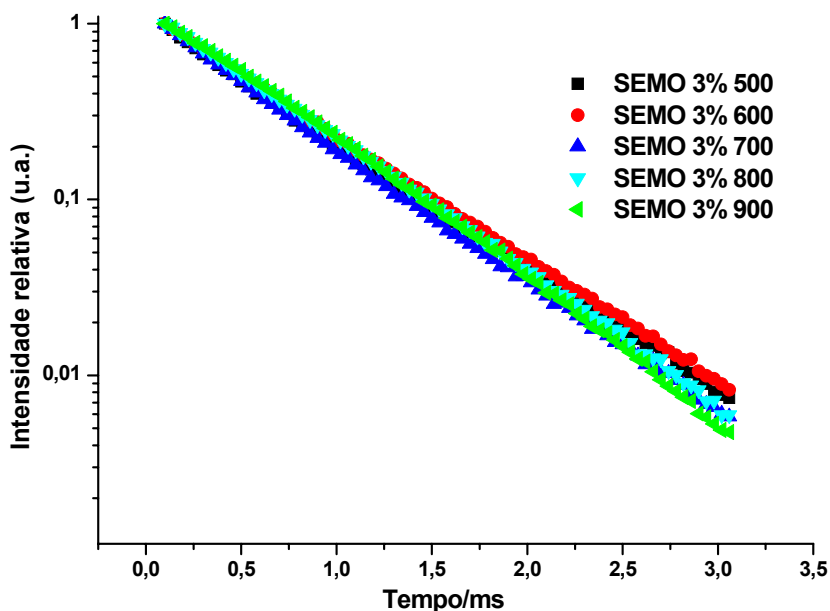


FIGURA 4.43 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,97}\text{Eu}_{0,03}\text{MoO}_4$ (SEMO 3%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.

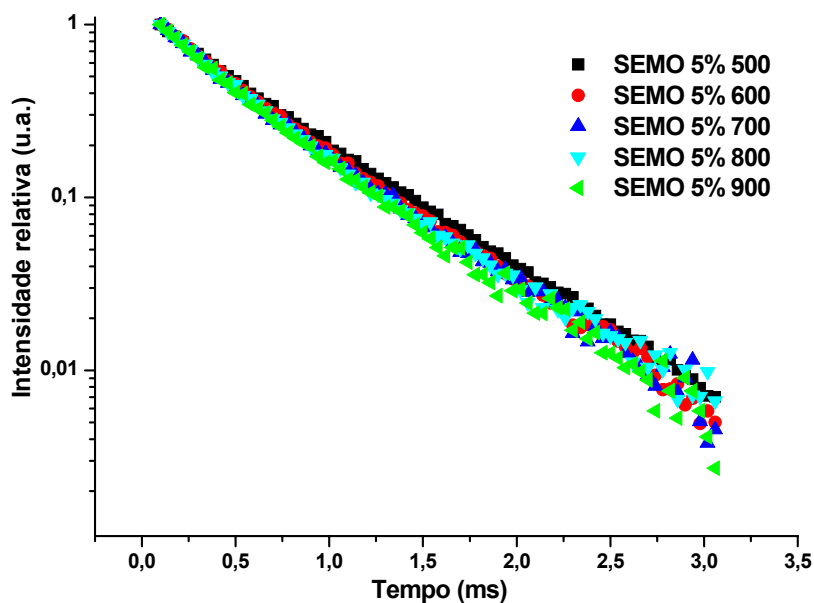


FIGURA 4.44 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 394 nm.

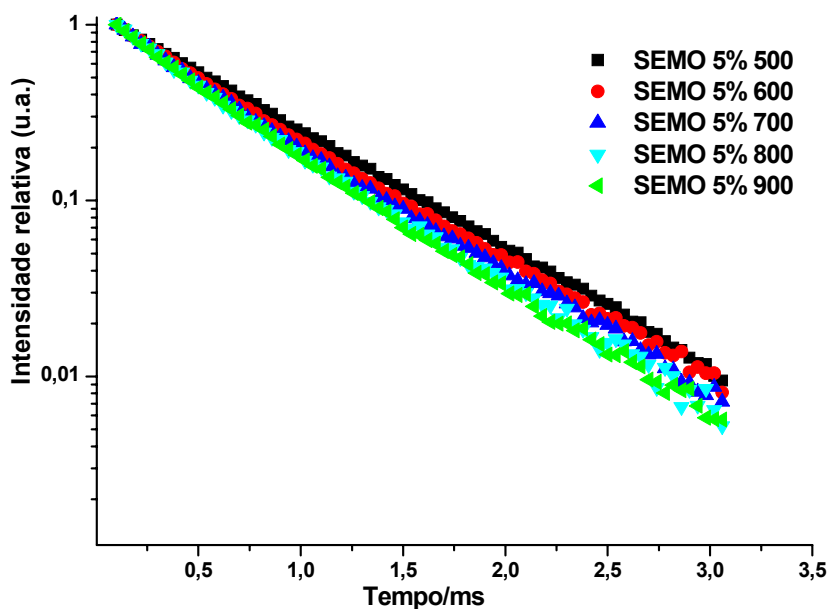


FIGURA 4.45 - Curvas de decaimento da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de $\text{Sr}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{MoO}_4$ (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 nm.

TABELA 4.4 - Valores de tempo de vida τ (ms) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 1% de Eu^{3+} (SEMO 1%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.

	τ (ms)	τ (ms)
SEMO 1%	$\lambda_{EM.} = 614,6$ nm	$\lambda_{EM.} = 614,6$ nm
	$\lambda_{EXC.} = 394$ nm	$\lambda_{EXC.} = 288$ nm
500°C	0,52	0,55
600°C	0,57	0,63
700°C	0,56	0,61
800°C	0,53	0,57
900°C	0,51	0,53

TABELA 4.5 - Valores de tempo de vida τ (ms) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 3% de Eu^{3+} (SEMO 3%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.

	τ (ms)	τ (ms)
SEMO 3%	$\lambda_{EM.} = 614,6$ nm	$\lambda_{EM.} = 614,6$ nm
	$\lambda_{EXC.} = 394$ nm	$\lambda_{EXC.} = 288$ nm
500°C	0,51	0,56
600°C	0,55	0,61
700°C	0,49	0,53
800°C	0,54	0,60
900°C	0,53	0,61

TABELA 4.6 - Valores de tempo de vida τ (ms) da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ para os pós de SrMoO_4 dopados com 5% de Eu^{3+} (SEMO 5%) tratados de 500 a 900°C, com emissão em 614,6 nm e excitação em 288 ou 394 nm.

	τ (ms)	τ (ms)
SEMO 5%	$\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{EM.}} = 614,6 \text{ nm}$
	$\lambda_{\text{EXC.}} = 394 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{EXC.}} = 288 \text{ nm}$
500°C	0,56	0,65
600°C	0,51	0,58
700°C	0,49	0,54
800°C	0,49	0,51
900°C	0,47	0,51

A transferência de carga do estado O (2p) para Mo (4d) está presente, e aumenta quando a concentração de Eu^{3+} aumenta de 1 para 3%. A unidade MoO_4^{2-} absorve a energia de excitação e depois a transfere para o Eu^{3+} . Este processo apresenta tempo de vida levemente maior comparado à excitação em 394 nm.

5 - CONCLUSÕES

Neste trabalho a síntese dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) foi efetuada pelo método dos precursores poliméricos, sendo caracterizados pelas técnicas de DRX, Raman, IR e fotoluminescência.

Os dados de IR e Raman caracterizam o material pela presença de bandas específicas das ligações Mo-O, O-Mo-O e $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

Os pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$) tratados de 400 a 800°C apresentam no espectro Raman dois modos vibracionais diferentes do material sem adição de Eu^{3+} , tais diferenças são assumidas como sendo relacionadas às variações entre as ligações Mo-O, causadas pela presença de európio na estrutura, o que proporciona uma pequena desordem do material a curta distância. Os dados obtidos dos difratogramas de raios x revelaram que todos os picos de difração foram atribuídos à fase scheelita do SrMoO_4 apresentando uma simetria tetragonal.

Os espectros de excitação apresentaram comprimento de onda de intensidade máximo em 394 nm, sendo esta a energia necessária para excitar o íon Eu^{3+} do nível $^7\text{F}_0$ ao nível $^5\text{L}_6$, resultando numa melhor resposta com relação à emissão das amostras. Estes espectros apresentam também uma banda larga próxima de 288 nm. Esta é atribuída à transferência de carga intraconfiguracional da unidade MoO_4^{2-} para o íon de Eu^{3+} .

Os espectros de emissão dos pós de $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MoO}_4$ ($x = 0,01; 0,03; 0,05$), excitados em 288 nm revelam as mesmas características dos espectros excitados em 394 nm, com as bandas características, atribuídas às transições $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, mas com intensidades relativas de emissão menores. A transição mais intensa $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ em 614,6 nm dá aos materiais uma emissão vermelha.

As amostras apresentaram dependência na intensidade relativa da emissão luminescente com relação à concentração do dopante Eu^{3+} na rede do molibdato. As intensidades relativas das transições do íon Eu^{3+} sofrem um aumento ao elevar a concentração deste íon de 1 para 3 % em mol. No entanto na amostra contendo 5 % em mol de Eu^{3+} foi observado um decréscimo nas intensidades

relativas. Isto mostra que ocorre uma supressão da luminescência deste íon com o aumento da sua concentração.

Observa-se que a intensidade relativa da emissão luminescente também é afetada pelo tratamento térmico aplicado nas amostras. Os espectros de emissão dos pós de SrMoO_4 dopados com 1 e 3% de Eu^{3+} , tratados de 500 a 900°C, revelaram um grande acréscimo na intensidade de emissão do Eu^{3+} com o aumento da temperatura. Por outro lado os pós de SrMoO_4 dopados com 5% de Eu^{3+} apresentaram grande decréscimo na intensidade de emissão do Eu^{3+} com o aumento da temperatura.

Os tempos de vida da emissão do Eu^{3+} para as amostras com 0,01; 0,03 e 0,05 mol de Eu^{3+} foram avaliados, com comprimento de onda de excitação fixo em 394 nm e emissão fixo em 614,6 nm, e os valores médios encontrados foram de 0,54; 0,52 e 0,50 ms respectivamente. Em todos os casos avaliados as curvas de decaimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} apresentaram um comportamento monoexponencial, indicando a existência de um único sítio de Eu^{3+} .

A transferência de carga do estado O (2p) para Mo (4d) está presente, e aumenta quando a concentração de Eu^{3+} aumenta de 1 para 3%. Excitando próximo de 288 nm os pós apresentaram tempo de vida levemente maior comparado à excitação em 394 nm.

6 - Referências Bibliográficas

1. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. "Luminescent Materials" Berlin, Springer Verlag, 1994. cap.1.
2. SKOOG, D. A.; LEARY, J. J. "Principles of instrumental analysis" 4^a ed. Orlando, Saunders College Publishing, 1992. cap. 9.
3. Laboratório Interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica: LIEC. Luminescência. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/cerâmica/pesquisa/luminescencia/page2.php>> acesso em 18 maio 2010.
4. SERRA, O. A.; et. Al.; "A spectroscopy study of Eu³⁺-hexamethylphosphoramide (hmpa) with hexafluorophosphate and perchlorate anions" J. Braz. Chem. Soc. 3(3): 235, 1995.
5. BLASSE, G. J. Alloys Compd., **225**:529, 1995.
6. LI, Q.; HUANG, J.; CHEN, D. "A novel red-emitting phosphors K₂Ba(MoO₄)₂: Eu³⁺, Sm³⁺ and improvement of luminescent properties for light emitting diodes" J. Alloys Comp. **509**:1007–1010, 2011.
7. GUO, C.; et. al.; "A Potential Red-Emitting Phosphor BaGd₂(MoO₄)₄:Eu³⁺ for Near-UV White LED" J. Am. Ceram. Soc., **92** (8) 1713–1718, 2009.
8. GUO, C.; et. al. "Efficient red phosphors Na₅Ln(MoO₄)₄ : Eu³⁺ (Ln = La, Gd and Y) for white LEDs" J. Phys. D: Appl. Phys. **42**:095407, 2009.
9. YAN, Y.; et. al.; "Improved luminescent properties of red-emitting Ca_{0.54}Sr_{0.16}Eu_{0.08}Gd_{0.12}(MoO₄)_{0.2}(WO₄)_{0.8} phosphor for LED application by charge compensation" J. Lum. **131**:1140–1143, 2011.
10. DENIS, G.; et. al.; "Structure and White Luminescence of Eu-Activated (Ba,Sr)_{13-x}Al_{22-2x}Si_{10+2x}O₆₆ Materials" Inorg. Chem. **47**:4226-4235, 2008.
11. LI, Q.; HUANG, J.; CHEN, D. "Synthesis and photoluminescence properties of novel red-emitting phosphors for light emitting diodes" Appl Phys B **103**:521–526 2011.
12. GUO, C.; et. al.; "Preparation of phosphors AEu(MoO₄)₂ (A = Li, Na, K and Ag) by sol-gel method" Appl Phys. A **94**:365–371, 2009.
13. TIAN, Y.; et. al.; "Luminescent Properties of Y₂(MoO₄)₃:Eu³⁺ Red Phosphors with Flowerlike Shape Prepared via Coprecipitation Method" J. Phys. Chem. C **113**:10767–10772, 2009.

14. WANG, X.; et. al.; "Luminescence investigation of Eu^{3+} - Sm^{3+} co-doped $\text{Gd}_{2-x-y}\text{Eu}_x\text{Sm}_y(\text{MoO}_4)_3$ phosphors as red phosphors for UV InGaN-based light-emitting diode" *Opt. Matter.* **30**:521–526, 2007.
15. KROGER, F.A. "Some Aspects of the Luminescence of Solids" Elsevier, Amsterdam, 107-127, 1948.
16. RONDA, C. R; JÜSTEL, J.; NIKOL, H. "Rare Earth Phosphors: Fundamentals and Applications" *J. Alloys Compd.* **669**:225-277, 1998.
17. GOLDBERG, M. C. "Luminescence Applications, American Chemical Society" Washington, DC, 1989, cap. 1.
18. LESKELÄ, M. J. *Alloys Compd.* **702**:275-277, 1998.
19. ROSA, I. L. V. "Estudo da Transferência de Energia $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ em Zeólitas. Propriedades Luminescentes dos Complexos $[\text{Eu}(\text{phen})_2]^{3+}$, $[\text{Eu}(\text{bpy})_2]^{3+}$ Suportados nas Zeólitas NH_4Y " Araraquara, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química. Araraquara, 1995. Tese de doutorado, 7p.
20. CHOPIN, G.R.; Peterman, D. R. *Coord. Chem. Rew.* **174**:283,1998.
21. ROSA, I. L. V. "Európio como Sonda Estrutural das Cavidades das Zeólitas Y" Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Departamento de Química. Ribeirão Preto, 1991. Dissertação de mestrado, 21 p.
22. CICILLINI, S. A. "Síntese de Óxidos, Oxossais e Polímeros de Terras Raras Através do Método Pechini. Propriedades Fotofísicas" Ribeirão Preto, Programa de Pós-Graduação em Química – USP, 2000. Dissertação de Mestrado.
23. BIZETO, M. A.; CONSTANTINO, V. R. L.; BRITO, H. F. "Luminescence properties of the layered niobate $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ doped with Eu^{3+} and La^{3+} ions" *J. Alloys. Comp.* **311**:159, 2000.
24. CAMPOS, A. B. "Preparação e Caracterização de Pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ obtidos Pelo método dos Precursores Poliméricos" Tese de Doutorado apresentada ao programa de Pos Graduação em Química, Universidade Estadual Paulista – Instituto de Química – Unesp, Brasil, 2007, 111 p.
25. LEE, J. D. "Química Inorgânica Não Tão Concisa" 4ª Ed. São Paulo, Editora Edgar Blücher Ltda, 1996, 569 p.
26. RYU, J. H.; et. al.; "Synthesis of CaMoO_4 nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties" *J. Lumin.* **124**:67, 2007.
27. LIU, J.; et. al.; "Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO_4 crystallites by w/o microemulsion". *Ceram. Int.* **34**:1557, 2008.
28. CUI, C.; et. al.; "Novel electrochemical technique: Grain control in preparation of polycrystalline BaMoO_4 film" *Mater. Res. Bull.* **43**:1160, 2008.

29. TYAGI, M.; et. al.; "New observations on the luminescence of lead molybdate crystals" *J. Lumin.* **128**:22, 2008.
30. KAOWPHONG, S.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. "Solvothermal Preparation of Nano-Sized CaWO_4 Particles" *Solid State Phenom.* **1265**:124-126, 2007.
31. THONGTEM, T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. "Luminescence of MWO_4 (M =Ca, Sr, Ba and Pb) Prepared by Solvothermal Reaction" *Solid State Phenom.* **315**:124-126, 2007.
32. ERRANDONEA, D., et. al.; "High-pressure structural study of the scheelite tungstates CaWO_4 and SrWO_4 " *Phys. Rev. B*, **72**:174106, 2005.
33. MAURERA, M.A.M.A.; et. al. ; "Microstructural and optical characterization of CaWO_4 and SrWO_4 thin films prepared by a chemical solution method" *Materials Letters*, **58**: 727, 2004.
34. GRASSER, R.; et. al.; "Optical properties of CaWO_4 and CaMoO_4 crystals in the 4–25eV region" *Physics Status Solid B*, **69**: 359, 1975.
35. SARANTOPOULOU, E.,et. al.; "Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO_4 : an anharmonicity study" *J. Phys. Condens. Matter.* **14**:8925, 2002.
36. CHRISTOFILOS, D.; KOUROUKLIS, G. A.; VES, S. "A high pressure Raman study of calcium molybdate" *J. Phys. Chem. Sol.* **56**:1125, 1995.
37. BASIEV, T.T., et. al. ; "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers" *Optical Materials*, **15**:205, 2000.
38. BASIEV, T.T.; et. al. ; "Raman spectroscopy of crystals for stimulated Raman scattering *Optical Materials*" **11**: 307, 1999.
39. HAZEN, R.M.; FINGER, L.W. "High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates" *J. Phys. Chem. Sol.* **46**:253, 1985.
40. YOUNG, A.P.; SCHWARTZ, C.M. "High-Pressure Synthesis of Molybdates with the Wolframite Structure" *Science.* **141**: 348, 1963.
41. ZHANG, Y.; HOLZWARATH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. "Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 " *Physical Review B.* **20**:738, 1998.
42. LIU, J.; et. al.; "A general route to thickness-tunable multilayered sheets of sheelite-type metal molybdate and their self-assembled films" *Mater. Chem.* **17**:2754, 2007.
43. RYU, J.H.; YOON, J.W.; SHIM, K.B. "Blue-Luminescence of Nanocrystalline MWO_4 (M=Ca, Sr, Ba, Pb) Phosphors Synthesized via a Citrate Complex Route Assisted by Microwave Irradiation" *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**:D15, 2005.

44. HU, G.B.; et. al.; "Synthesis of crystallized barium molybdate film via chemical solution processing" *Ferroelectrics*. **357**:201, 2007.
45. CHEN, L. P.; et.al.; "Fabrication and luminescence of molybdate films prepared by cell electrochemical method at room temperature" *Ferroelectrics*. **357**: 48, 2007.
46. CUI, C.; et. al.; "Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO₄ film prepared by chemical reaction" *Mater. Lett.* **61**: 4525, 2007.
47. LEI, F.; YAN, B. J. "Hydrothermal synthesis and luminescence of CaMoO₄:RE³⁺ (M=W, Mo; RE=Eu, Tb) submicro-phosphors" *Solid State Chem.* **181**: 855, 2008.
48. KATO, A.; et. al.; "Evaluation of stoichiometric rare-earth molybdate and tungstate compounds as laser materials" *Phys. Chem. Solids*. **66**: 2079, 2005.
49. YAKOVYNA, V.; et. al.; "Effect of thermo-chemical treatments on the luminescence and scintillation properties of CaWO₄" *Opt. Mater.* **30**:1630, 2008.
50. WU, X.; et.al.; "Aqueous mineralization process to synthesize uniform shuttle-like BaMoO₄ microcrystals at room temperature" *Solid State Chem.* **180**:3288, 2007.
51. AFANASIEV, P. "Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals" *Mater. Lett.* **61**:4622, 2007.
52. SLEIGHT, A. W. "Accurate cell dimension for ABO₄ molybdates and tungstates" *Acta Crystallography*, **28**: 2899, 1972.
53. LEITE, E.R.; et. al. ; "An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature" *J. Molecular Structure*, **668**:87-91, 2004.
54. KRÖGER, F.A.; VINK, H.J. D. "Relations between the concentration of imperfections in crystalline solids" *Solid State Physics*, **3**:307-435, 1956.
55. MARQUES, A.P.A.; et. al.; "Effect of the Order and Disorder of BaMoO₄ Powders in Photoluminescent Properties" *J. Fluoresc.* **18**:51-59, 2008.
56. ROSA, I.L.V.; et. al.; "Synthesis, characterization and photophysical properties of Eu³⁺ doped in BaMoO₄" *J. Fluoresc.* **18**:239-245, 2008.
57. CHIA, L.; RICKETTS, S. "Basic techniques and Experiments in Infrared an FTIR Spectroscopy" Perkin Elmer, 1988.
58. HERZBERG, G. "Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules" Van Nostrand Reinhold, New York, NY, 1945.
59. JCPDS N^o. 08-0482.
60. XU, L.; et. al.; "Synthesis and Properties of Eu³⁺ Activated Strontium Molybdate Phosphor" *J. Rare Earth* **25**:706–709, 2007.

61. MARQUES, A. P. A.; et. al. ; “Study of the Photoluminescence SrMoO₄ Powders Synthesized by the Complex Polymerization Method (CP METHOD)” Ch 6, Nova Science Publishers, New York, 2007.
62. NAKAMOTO, K. “Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds” 4th ed. Wiley, New York, 1986.
63. THONGTEM T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. “Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO₄ (A = Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation” Appl. Surf. Sci. **254**:7765, 2008.
64. THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. “Preparation and characterization of nanocrystalline SrWO₄ using cyclic microwave radiation” Current Applied Physics, **8**:189, 2008.
65. ROUSSEAU, D.L.; BAUMANN, R.P.; PORTO, S.P.S. “Normal mode determination in crystals” J. Raman Spectrosc. **10**:253, 1981.
66. JAYARAMAN, A.; WANG, S. Y.; SHARMA, S.K. “High-pressure Raman investigation on CdMoO₄ and pressure-induced phase transformations” Phys. Rev. B. **52**:9886, 1995.
67. PORTO, S.P.S.; J.F. SCOTT. “Raman Spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄, and SrMoO₄” Phys. Rev. **157**:716, 1967.
68. MANJÓN, F. J.; et. al.; “Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I. BaWO₄” Phys. Rev. B. **74**:144111, 2006.
69. ROSA, I. L. V.; et. al.; “Synthesis and photoluminescence study of La_{1.8}Eu_{0.2}O₃ coating on nanometric α-Al₂O₃” Mater. Res. Bull. **41**:1791-1797, 2006.