

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

**“ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DOS BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub>”**

**Márcio Douvel Ferreira\***

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte dos requisitos para a obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração Físico-Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo  
Bolsista: CNPq

São Carlos – SP  
2012.

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

F383et

Ferreira, Márcio Douvel.

Estudo teórico das propriedades ópticas dos BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub> / Márcio Douvel Ferreira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.

69 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

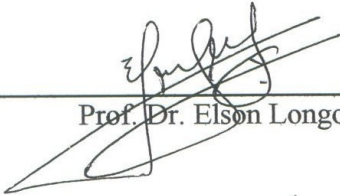
1. Físico-química. 2. Tungstato. 3. Scheelitas. 4. Fotoluminescência. 5. B3LYP. I. Título.

CDD: 541.3 (20<sup>a</sup>)

**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 comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato **Marcio Douvel Ferreira**, realizada em 21 de setembro de 2012:*



---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva



---

Prof. Dr. Juan Manuel Andrés Bort



---

Prof. Dr. Mario Cilense

## **Dedico este trabalho**

Aos meus pais Luzia M. Ferreira e Dário D. Ferreira (*In Memoriam*)  
Aos meus irmãos Marco A. Ferreira e Sérgio W. Ferreira.

*“O estudo profundo da natureza é a mais fecunda fonte de descobertas  
matemáticas”  
Joseph Fourier*

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Elson Longo, pela orientação e pela oportunidade a mim concedida de realizar esse trabalho;

Aos professores do Departamento de Química, secretárias do PPGQ-UFSCAR e demais funcionários;

Dr. Laécio Santos Cavalcante, Dr. Júlio César Sckzancoski, MSc. Eduardo de Moraes, Larissa Helena, pelas discussões e sugestões e aos demais colegas do grupo ABO<sub>4</sub>: Içamira Nogueira, Márcio Almeida, Gleice Lorena Botelho, Valdemir Santos, Márcia Valéria S. Lima.

Aos Prof. Dr. Juan Andrés e Prof. Dr. Armando Beltrán, pelos ensinamentos;

Ao Grupo do Prof. Dr. Emerson Camargo: Francisco, Andressa, Gorup, Alexandre, Lilian, Amanda, Tatiana Arantes, Mayra, Alan, André e aos demais colegas do LIEC;

Ao Prof. Dr. José Divino dos Santos, por todo o incentivo e ensinamentos.

Ao MSc. Marcos dos Reis Vargas;

Ao NCC (Núcleo de Computação Científica) da UNESP e ao Prof. Dr. Júlio R. Sambrano (Grupo GSM), pela oportunidade de me conceder a conta, pela qual, foram realizados todos os cálculos teóricos contidos neste trabalho;

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1 – Exemplos de luminescência.....	3
Tabela 5.1 – Reagentes químicos utilizados na síntese de $\text{PbWO}_4$ .....	21
Tabela – 5.2.2 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos de Rietveld..	26
Tabela 5.2.3 – Modos Raman ativos teórico e os experimentais do $\text{PbWO}_4$ .....	29
Tabela 5.2.4 - Raman para o $\text{PbWO}_4$ preparados por métodos de síntese.....	29
Tabela 5.2.5 - Parâmetros de rede e coordenadas atômicas.....	35
Tabela 5.3.1 - Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos de Rietveld.....	48
Tabela 5.3.2 - Parâmetros de rede e coordenadas atômicas.....	49
Tabela 5.3.3 - Modos Raman ativos teórico e os experimentais do $\text{BaWO}_4$ .....	50

## Lista de Figuras

Figura 1.1 - Mecanismo de excitação e emissão envolvidas no fenômeno luminescente.....	4
Figura 1.2 – Representação dos modelos de (A) Blasse, (B) Korzhik e (C) Leonelli.....	6
Figura 1.3 – Representação do modelo de Banda Larga.....	6
Figura 4.1 - Célula primitiva para o modelo teórico $AWO_4$ (A = Ba, Pb).....	15
Figura 4.2 – Célula primitiva para o modelo teórico $AWO_4-A_2$ ( $BaWO_4-Ba_2$ , $PbWO_4-Pb_2$ ), com deslocamento do A2 (A2 = Ba, Pb) no sentido da seta.....	15
Figura 4.3 – Célula primitiva para o modelo teórico $AWO_4-W$ ( $BaWO_4-W$ , $PbWO_4-W$ ), com deslocamento do W9 em sentido oposto ao O9.....	16
Figura 5.1 - Célula unitária das Scheelitas.....	18
Figura 5.2.1 – Difratoograma para o refinamento de Rietveld para o pó de $PbWO_4$ sintetizado com Acetato de Chumbo.....	24
Figura 5.2.2 - Difratoograma para o refinamento de Rietveld para o pó de $PbWO_4$ sintetizado com Nitrato de Chumbo.....	25
Figura 5.2.3 – Espectroscopia de Raman para o $PbWO_4[140^\circ C-2h-Pb(CH_3CO_2)_2]$ e $PbWO_4[140^\circ C-2h-Pb(NO_3)_2]$ .....	27
Figura 5.2.4 – Micrografias de MEV-FEG para os pós de $PbWO_4$ sintetizados com os sais: (a) Acetato de Chumbo; (b) Nitrato de Chumbo, à $140^\circ C$ por 2 horas em SHM.....	31
Figura 5.2.5 – Espectro de FL para os pós de $PbWO_4$ sintetizados com os sais: (a) Acetato de Chumbo; (b) Nitrato de Chumbo, à $140^\circ C$ por 30 min em SHM.....	32
Figura 5.2.6 - Espectros de absorbância no UV – vis para o pó de $PbWO_4$ – (a) nitrato de chumbo; (b) acetato de chumbo.....	34
Figura 5.2.7 – Modos Raman ativos experimentais e teóricos do $PbWO_4$ .....	36
Figura 5.2.8 - Zona de Brillouin para uma estrutura tetragonal.....	37
Figura 5.2.9 – EB para o modelo teórico $PbWO_4-C$ .....	39

Figura 5.2.10 – EB para o modelo teórico $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ .....	39
Figura 5.2.11 – EB para o modelo teórico $\text{PbWO}_4\text{-W}$ .....	39
Figura 5.2.12 – DOS para o modelo teórico $\text{PbWO}_4\text{-C}$ .....	41
Figura 5.2.13 - DOS para o modelo teórico $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ .....	42
Figura 5.2.13 - DOS para o modelo teórico $\text{PbWO}_4\text{-W}$ .....	43
Figura 5.2.14 - MDE para os modelos teóricos: (a) $\text{PbWO}_4\text{-C}$ e (b) $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ ...	45
Figura 5.2.15 – MDE para os modelos teóricos: (a) $\text{PbWO}_4\text{-C}$ e (c) $\text{PbWO}_4\text{-W}$ ...	45
Figura 5.3.1 – Difratoograma para o $\text{BaWO}_4$ , sintetizados a $140^\circ\text{C}$ durante 2 horas.....	47
Figura 5.3.2 – Modos Raman ativos para o modelo teórico e experimentais do $\text{BaWO}_4$ .....	52
Figura 5.3.3 – EB para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-C}$ .....	54
Figura 5.3.4 – EB para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ .....	54
Figura 5.3.5 – EB para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-W}$ .....	54
Figura 5.3.6 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-C}$ ...	56
Figura 5.3.7 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ .	57
Figura 5.3.8 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico $\text{BaWO}_4\text{-W}$ ..	58
Figura 5.3.9 – MDE para os modelos teóricos: (a) $\text{BaWO}_4\text{-C}$ e (b) $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ ....	59
Figura 5.3.10 – MDE para os modelos teóricos: (a) $\text{BaWO}_4\text{-C}$ e (C) $\text{BaWO}_4\text{-W}$ ...	60



## Resumo

### “Estudo Teórico das propriedades ópticas dos BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub>”

Dentre as scheelitas, podemos destacar os Tungstato de Bário (BaWO<sub>4</sub>) e Tungstato de Chumbo (PbWO<sub>4</sub>). Estes compostos podem ser sintetizados por várias rotas de síntese. No entanto, podemos destacar a síntese pelo método hidrotérmico assistido por microondas (SHM). Com o uso dessa técnica, podem-se utilizar diversos solventes, agentes surfactantes e condições de sínteses diferentes, como tempo e temperatura. Com isso, podem-se sintetizar cristais com morfologias com planos de crescimento definidas.

Os pós de BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub> foram sintetizados pelo SHM e caracterizados pelas técnicas: DRX, espectroscopia Raman (FT-Raman), UV-Vis, fotoluminescência e MEV-FEG. Os modelos teóricos foram propostos a partir dos parâmetros de rede ( $a=b < c$ ) e das coordenadas cartesianas ( $x, y, z$ ) obtidos pelo refinamento de Rietveld realizado para os pós. Foram propostos um modelo teórico, cristalino, altamente organizado para cada composto e dois modelos teóricos desordenados: o modelo com o deslocamento do modificador de rede em 0,5 Å na direção Z e o terceiro modelo o deslocamento do formador de rede W, em 0,2 Å nas direções ( $x, y, x$ ) em relação ao oxigênio. Os cálculos foram realizados com uso do método DFT, funcional B3LYP. Os modelos cristalinos apresentaram 13 Modos Raman ativos, conforme os cálculos da teoria de grupo. As frequências calculadas teoricamente para o BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub> estão em conformidade com os dados experimentais. Os modelos de deslocados apresentaram  $E_{\text{gap}}$  menor em relação ao modelo cristalino em decorrência dos defeitos simulados para a célula unitária. Os dados teóricos mostram que a emissão fotoluminescente está diretamente relacionada à desordem estrutural.

## ABSTRACT

### "Theoretical Study of the optical properties of BaWO<sub>4</sub> e PbWO<sub>4</sub> "

Among the scheelites, we highlight the Barium Tungstates (BaWO<sub>4</sub>) and lead tungstate (PbWO<sub>4</sub>). These compounds can be synthesized by various synthetic routes. However, we can highlight the hydrothermal synthesis method assisted by microwave (SHM). Using this technique, one can use various solvents, surfactants and different synthesis conditions, such as time and temperature. Thus, crystals can be synthesized with morphologies with growth plans defined.

The PbWO<sub>4</sub> and BaWO<sub>4</sub> powders were synthesized by SHM and characterized by techniques: XRD, Raman spectroscopy (FT-Raman), UV-Vis, photoluminescence and FEG-SEM. Theoretical models have been proposed based on the lattice parameters ( $a = b < c$ ) and the cartesian coordinates ( $x, y, z$ ) obtained by the Rietveld refinement performed for the powders. We proposed a theoretical model, crystalline, highly organized for each compound and two theoretical models disordered: the model with the shift modifier network at 0.5 Å in the Z direction and the third model the displacement of W-forming network, at 0.5 Å in the directions ( $x, y, x$ ) in relation to oxygen. The calculations were performed using the DFT method, B3LYP functional. Models showed 13 crystalline Raman active modes, according to the calculations of group theory. The frequencies calculated theoretically for BaWO<sub>4</sub> and PbWO<sub>4</sub> are in accordance with experimental data. The models presented displaced  $E_{\text{gap}}$  lower compared to model crystalline defects due to the simulated unit cell. The theoretical data show that the photoluminescence emission is directly related to structural disorder.

## Sumário

<b>1 – Introdução .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 – Luminescência .....</b>	<b>2</b>
<b>1.1.1 – Fotoluminescência.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1.1.1 - Mecanismo de excitação e emissão .....</b>	<b>4</b>
<b>1.1.1.2 – Modelo da Banda Larga .....</b>	<b>5</b>
<b>2 – Objetivos.. .....</b>	<b>7</b>
<b>3 – Métodos Teóricos.....</b>	<b>8</b>
<b>4 – O Programa CRYSTAL09 .....</b>	<b>13</b>
<b>4.1 – Metodologia dos cálculos teóricos.....</b>	<b>13</b>
<b>4.1.1 – Método Computacional.....</b>	<b>13</b>
<b>4.1.2 – Modelos Periódicos.....</b>	<b>14</b>
<b>5 – Scheelitas. ....</b>	<b>17</b>
<b>5.1 – Estrutura cristalina das Scheelitas .....</b>	<b>17</b>
<b>5.2 – Tungstato de Chumbo (PbWO<sub>4</sub>).....</b>	<b>18</b>
<b>5.2.1 – Propriedades do PbWO<sub>4</sub> .....</b>	<b>18</b>
<b>5.2.2 – Métodos de obtenção.....</b>	<b>19</b>
<b>5.2.3 - Metodologia .....</b>	<b>20</b>
<b>5.2.3.1 – Procedimento Experimental .....</b>	<b>20</b>
<b>5.2.3.2 – Reagentes .....</b>	<b>21</b>
<b>5.2.3.3 – Síntese.....</b>	<b>21</b>
<b>5.2.4 – Resultados e Discussão .....</b>	<b>24</b>
<b>5.2.4.1 – Resultados Experimentais.....</b>	<b>24</b>
<b>5.2.4.2 – Resultados Teóricos .....</b>	<b>34</b>

<b>5.3 - Tungstato de Bário.....</b>	<b>46</b>
<b>5.3.1 – Propriedades Físico-Químicas do Tungstato de Bário (BaWO<sub>4</sub>).....</b>	<b>46</b>
<b>5.4 – Resultados e Discussão.....</b>	<b>47</b>
<b>5.4.1 – Resultados Experimentais.....</b>	<b>47</b>
<b>5.4.2 – Resultados Teóricos .....</b>	<b>51</b>
<b>6 – Conclusões .....</b>	<b>61</b>
<b>7- Referências Bibliográficas.....</b>	<b>62</b>

## 1 – INTRODUÇÃO

Atualmente, tem-se utilizado várias ferramentas computacionais baseadas em métodos de química teórica no estudo de materiais, dentre eles: os sólidos, modelagem de moléculas e estruturas biológicas. Com isso, pesquisadores de várias áreas, como por exemplo: químicos, físicos, biólogos, trabalham para a obtenção de resultados complementares em relação ao comportamento físico-químico dessas estruturas e a possibilidade de aplicá-las tecnologicamente.

No LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica), desde a década de 1990, os pesquisadores teóricos trabalham no desenvolvimento de modelos para vários sistemas sintetizados pelos experimentais. Desta forma, foram realizadas simulações computacionais a fim de explicar as propriedades de vários materiais, como por exemplo: sensores de gás [1], varistores [1, 2],  $C_{60}$  [3]. O objetivo principal é estudar a estrutura dos materiais, a partir de parâmetros como: distância de ligação, ângulos de ligação e torção, caráter iônico ou covalente das ligações químicas, parâmetros de rede, quantidade de átomos da célula unitária [4].

Com o passar dos anos, os pesquisadores do LIEC começaram a estudar novos materiais. Neste caso, as Perovskitas, que são materiais representados pela fórmula química geral  $ABO_3$  (A= Ca, Ba, Sr e Pb e B= Ti ou Zr). Observaram que as estruturas desse material à temperatura ambiente apresentam a propriedade fotoluminescente. De acordo com a literatura, esses materiais são estudados desde 1940 devido ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas [5].

## 1.1 – Luminescência

Emissões luminescentes como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade dos animais e insetos, a fosforescência em madeiras foram às primeiras observações espectrais, pelo fato de serem observadas a olho nu. Os primeiros relatos na literatura chinesa sobre os fenômenos luminescentes datam de 1500-1600 a.C., e tratavam sobre a luminosidade de vaga-lumes. Em 1603, foi descoberta a Luminescência em sólidos por Bolognian Vincenzo Cescariolo. Ao aquecer uma pedra (sulfato de bário), ele observou que a pedra emitia luz avermelhada [6].

O nome luminescência tem origem a uma tradução grega do nome lúifer (aquele que tem luz). Foi introduzido por Eilhard Wiedeman em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão de moléculas excitadas por outros meios sem aumentar sua energia cinética [6]. As propriedades ópticas dos materiais luminescentes estão em função da sua composição química, estrutura e características morfológicas. Desta forma, podem ser aplicados em tecnologias de imagens médicas de RX, tomógrafos computadorizados entre outras aplicações relevantes [7], cintiladores, tubos para raios catódicos, lasers [8].

A luminescência é conhecida como o fenômeno relacionado à capacidade apresentada por algumas substâncias orgânicas e inorgânicas nas fases: sólido, líquida e gasosa em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, na forma de fótons, com excesso de radiação térmica. A emissão da radiação eletromagnética por um material luminescente geralmente ocorre na região do visível, podendo ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético ou infravermelho, diferenciando-se entre si pela fonte de energia utilizada no processo de excitação [9,10].

Tabela 1.1 – Exemplos de luminescência [10].

Tipos de Luminescência	Origem da Energia de Excitação
Bioluminescência	Mecanismos biológicos
Catodoluminescência	Feixe de elétrons de alta energia
Eletroluminescência	Tensões elétricas
Fotoluminescência	Fótons
Quimiluminescência	Reações Químicas
Termoluminescência	Estimulada termicamente por outra fonte de energia

### 1.1.1 – Fotoluminescência

Dentre os diversos tipos de luminescência, a fotoluminescência tem despertado grande interesse. Principalmente, após a descoberta da propriedade fotoluminescente em silício poroso, surgiram estudos desta propriedade em cerâmicas especiais que apresentam certo grau de desordem estrutural [7, 11]. No entanto, materiais com propriedades fotoluminescentes, como óxidos amorfos podem ser sintetizados através de vários métodos, dentre eles: o Pechini [12]. Nestes materiais, a propriedade fotoluminescente está associada às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução. Em que, a estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de ondas que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos em uma rede. De acordo com a teoria dos orbitais moleculares, estes estados correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente.

A fotoluminescência destaca-se, pois apresenta os fenômenos de fluorescência e fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, pelo fato de que as transições não envolvem a mudança do spin eletrônico. Conseqüentemente, a fluorescência apresenta tempo de vida curto, cerca de ( $<10^{-5}$  s). Ao passo que, a mudança de spin eletrônico acompanha as emissões fosforescentes, na qual o tempo de duração é facilmente detectável após o término da irradiação, cerca de vários segundos ou mais [13].

### 1.1.1.1 - Mecanismo de excitação e emissão

O processo de excitação e emissão para um material hipotético, ilustrado na Figura 1.1:

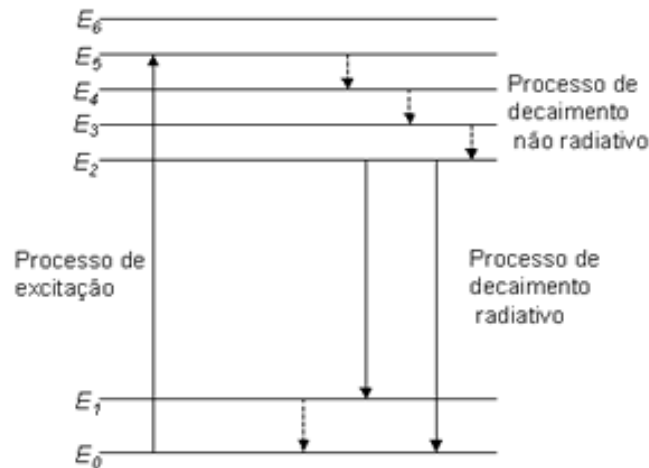


Figura 1.1 - Mecanismo de excitação e emissão envolvidas no fenômeno luminescente.

O esquema representa níveis de energia. O  $E_0$  representa o nível de menor energia, o estado fundamental e os níveis  $E_1$  a  $E_5$  representam os estados excitados. Em caso de baixas temperaturas ou na ausência de uma energia de excitação, somente o nível  $E_0$  estará ocupado. Quando ocorre uma excitação, os elétrons migram para o nível  $E_5$ . Os intervalos de energia entre os níveis  $E_2$  e  $E_5$  são pequenos, enquanto o intervalo entre  $E_2$  e  $E_1$  é grande. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material da Figura 1.1 é excitado para o nível  $E_5$ , este perde energia na forma de cascata do nível  $E_5$  ao nível  $E_2$ . O intervalo entre os níveis  $E_2$  e  $E_1$  está acima do valor crítico, neste caso, o material decai radiativamente, emitindo um fóton alcançando o nível  $E_1$  ou  $E_0$ . Se o intervalo entre o nível excitado e o mais próximo adjacente for pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo, dissipando parte da energia eletrônica em calor via excitação de fônons [9,13].



### 1.1.1.2 - Modelo da Banda Larga

Com o passar dos anos, para o maior entendimento das propriedades ópticas, alguns pesquisadores propuseram modelos teóricos com o intuito de explicar a propriedade fotoluminescente dos materiais. Dentre os modelos publicados, pode-se destacar:

**Modelo de Blasse** é baseado na transferência de elétrons da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). O processo é acompanhado por recombinações radiativas e não radiativas [14].

**Modelo de Korzhik** é um baseado no **Modelo de Blasse** modificado. O autor propõe a existência de estados localizados acima da banda de valência (BV) e abaixo da banda de condução (BC) devido a impurezas ou a defeitos intrínsecos no cristal, como por exemplo: vacâncias de oxigênio. Estes níveis intermediários de energia, chamado de buracos, podem capturar elétrons durante as etapas de transição eletrônica [15].

**Modelo de Leonelli** é uma adaptação do **Modelo de Korzhik**, os autores inseriram o processo de polarização de elétrons na rede cristalina. Leonelli propôs que durante a excitação, os elétrons em movimento poderiam interagir com os átomos do cristal, causando deformações estruturais (*polaron*); criando novos estados intermediários dentro da banda de gap. Com isso, os elétrons livres dos níveis de menor energia da BC poderiam ser atraídos eletrostaticamente pelos buracos dos estados desocupados, levando a formação de éxcitons (par elétron-buraco). Como todos os éxcitons são instáveis em relação ao processo de recombinação, as energias de aniquilação dos pares elétrons-buracos auto-armadilhados, são transformados em fótons [16].

Cada um dos modelos apresentados representa o ponto de vista dos autores sobre a fotoluminescência. Desta forma, pesquisadores desenvolveram o modelo de banda larga, muito citado na literatura. O modelo tem por finalidade explicar as propriedades fotoluminescentes dos materiais. Os pesquisadores afirmam que a ordem-desordem estrutural é um fator favorável à emissão de

fotoluminescência. Com isso, o material teria estados localizados e uma distribuição não homogênea de cargas em sua estrutura cristalina, permitindo o par elétron-buraco. Os fótons incidentes podem excitar os elétrons aprisionados nos níveis energéticos próximos à banda de valência (BV). O decaimento radiativo deve ocorrer através do mesmo caminho, levando a uma banda larga de emissão fotoluminescente [17, 18]. Os modelos estão ilustrados nas Figuras 1.2 e 1.3.

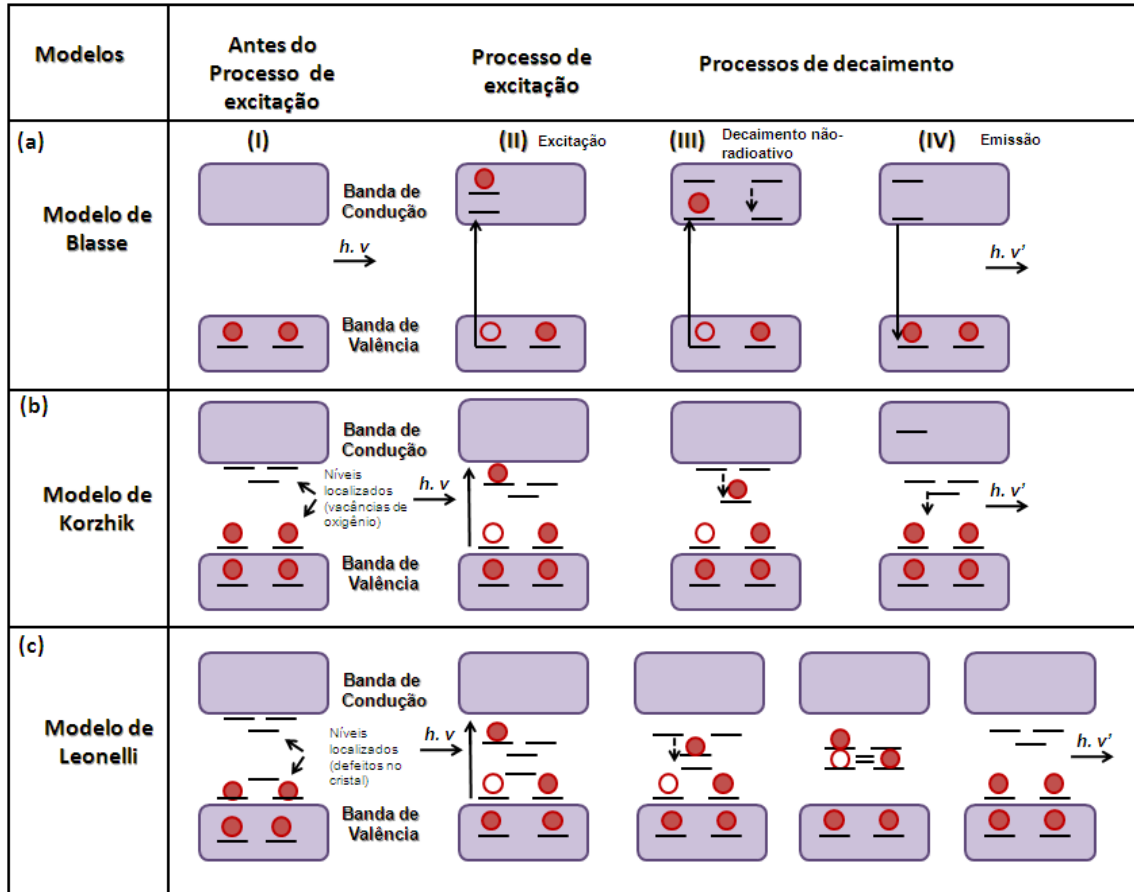


Figura 1.2 – Representação dos modelos de (A) Blasse, (B) Korzhik e (C) Leonelli.

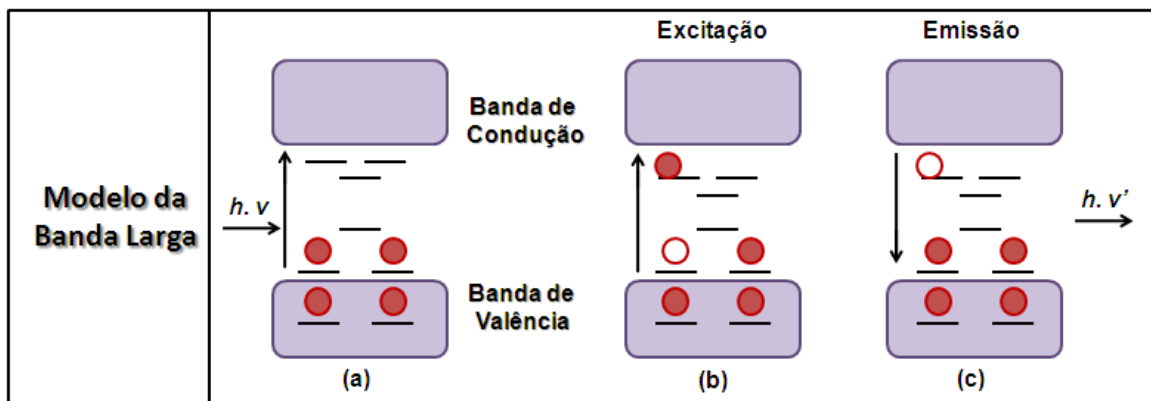


Figura 1.3 – Representação do modelo de Banda Larga.

## 2 - Objetivos

O objetivo dessa dissertação é estudar teoricamente as propriedades ópticas dos compostos Tungstato Bário ( $\text{BaWO}_4$ ) e Tungstato de Chumbo ( $\text{PbWO}_4$ ) e correlacioná-las com os resultados experimentais. Por intermédio dos cálculos mecânico quânticos, investigar as propriedades fotoluminescentes dos materiais em função do grau de ordem e desordem (ordem-desordem) estrutural. Desta forma, o trabalho é composto basicamente por resultados de simulações computacionais de um modelo teórico criado para o composto, baseando-se em resultados de medidas experimentais realizadas pelos pesquisadores do LIEC.

No início deste trabalho, serão apresentadas discussões dos resultados experimentais. Conforme esse ponto de vista, foram realizados as sínteses das amostras, na forma de pós cristalinos, pelo método de síntese hidrotermal assistida por microondas (SHM). Os tungstatos foram caracterizados com as técnicas: DRX, Espectroscopia Raman, UV-Visível e PL.

A discussão teórica será feita em relação aos resultados obtidos pela simulação computacional dos modelos teóricos. Estes modelos foram criados a partir dos parâmetros estruturais e posições atômicas derivadas de medidas experimentais obtidas pelo Refinamento de Rietveld. Para as simulações computacionais, foram utilizados o método mecânico quântico DFT (Teoria do Funcional de Densidade), com objetivo de interpretar o motivo pelo qual a ordem-desordem estrutural nos sólidos  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{PbWO}_4$  favorece a propriedade fotoluminescente, ou seja, a intensa banda larga de fotoluminescência.

### 3 – Métodos Teóricos

Os cálculos para o estudo teórico dos  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{PbWO}_4$  foram realizados no programa CRYSTAL09, utilizando-se o método mecânico-quântico Teoria do Funcional de Densidade (DFT), funcional B3LYP.

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT) tornou-se, um importante método para o estudo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas. Tratavam-se os problemas por intermédio dos métodos *ab initio* Hartree-Fock e pós-Hartree-Fock. Recentemente, são tratados utilizando-se a DFT, em alguns casos, em grande concordância com os resultados experimentais disponíveis. O fato de a DFT tratar sistemas de tamanho grande a moderado ( $N \geq 20$  átomos), os sistemas serão estudados com precisão química aceitável e baixo custo computacional em relação aos métodos correlacionados tradicionais, como a teoria de perturbação. O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e de algoritmos eficientes de integração numérica tem impulsionado o desenvolvimento desse método. Por se constituir a DFT um método interessante para o estudo da estrutura eletrônica de sólidos e moléculas, vários artigos de revisão e livros texto têm abordado o desenvolvimento formal da DFT. No entanto, em 1964, foram publicados os teoremas de Hohenberg e Kohn [19].

Considerando-se um sistema de muitos elétrons, com certo grau de aproximação, pode-se transformá-lo num problema tratável com se faz na teoria de Hartree-Fock (HF), que transforma o problema de  $N$  corpos em  $N$  problemas de um corpo. A função de onda total  $\Psi$ , que depende de coordenadas dos  $N$  elétrons é o objeto fundamental. Entretanto, outra maneira seria resolver o problema em que objeto fundamental é a densidade eletrônica total  $\rho(r)$ . Ou seja, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda de  $3N$  variáveis (se não considerar o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.

A solução exata foi dada por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 e é conhecida como a “Teoria do Funcional de Densidade (DFT)”. A DFT tem se mostrado como um método eficiente para cálculos de propriedades eletrônicas e

estruturais do estado fundamental de átomos, moléculas e sólidos nesta última década [20].

O uso da densidade eletrônica  $\rho(r)$ , como variável básica foi legitimada com a publicação de dois teoremas por Hohenberg e Kohn, em 1964, fornecendo fundamentos da teoria do funcional de densidade moderna - DFT. Desde então, conceitos importantes na descrição química, tais como potencial químico, maciez, dureza, além dos princípios de ácidos e bases, da equalização da eletronegatividade de Sanderson, são definidos de uma maneira exata pela Teoria do Funcional da Densidade.

Em 1965, Kohn e Sham estabeleceram uma forma de contornar o problema de se encontrar o funcional da energia cinética exato, o método KS, permitindo realizar cálculos DFT. O desenvolvimento da metodologia computacional para realizar cálculos DFT leva, invariavelmente, as equações matemáticas semelhantes às equações Hartree-Fock-Roothan. Diferente de outros métodos, como os métodos semi-empíricos, que tentam, tanto quanto possível, se aproximar do método de Hartree-Fock, a DFT relaciona-se com a solução exata do problema de muitos elétrons. A discussão encontra-se na análise dos teoremas de HK [19].

Torna-se necessário a resolução do problema de troca-correlação para a utilização da DFT, uma das aproximações é a LDA, que consiste em dividir um sistema não homogêneo em pequenos volumes, chamados de células. Calcula-se a energia considerando-se que a densidade seja de um gás de elétrons homogêneo [21]. A soma de todas as energias das células corresponde à aproximação para o termo troca-correlação do sistema.

Essa aproximação expressa por elétron, a energia de troca-correlação em um ponto  $(\vec{r})$ , com a densidade  $\rho(\vec{r})$  de um gás homogêneo em  $(\vec{r})$ , resulta para sistemas em que as densidades eletrônicas não variam rapidamente dentro de pequenas regiões, definidas por:

$$V_{xc}^{LDA}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v_{xc}[\rho(\vec{r})]d\vec{r}. \quad (3.1)$$

Desta forma, os métodos da DFT necessitam de um termo de troca e de correlação. Pode-se citar o funcional desenvolvido por Lee, Yang e Parr [22].

O método periódico tem sido utilizado para descrever as propriedades físicas e químicas de um sólido. O método define um cristal como sendo um sistema de infinitos pontos com arranjos regulares em todo o espaço, constituindo a chamada rede de Bravais. A partir desses pontos da rede, pode-se separar um conjunto mínimo com a finalidade de formar um sólido geométrico, chamado de célula unitária, a qual se repete periodicamente no espaço. Então, uma rede de Bravais possui simetria de translação, ou seja, um ponto é geometricamente equivalente ao outro por uma operação de translação nos pontos dessa rede. Por isso, a energia potencial do sistema tem a propriedade de ser periódica com a periodicidade da rede em questão.

$$V(r + R_n) = V(r) \quad (3.2)$$

onde  $R_n$  é um vetor de translação que leva de um ponto da rede a outro;  $n$  indica o sítio. Com a célula unitária definida na rede de Bravais, três valores primitivos de translação  $a_1$ ,  $a_2$  e  $a_3$ , linearmente independentes, pode ser escolhidos como base. O vetor  $\mathbf{R}$  pode ser escrito em termos dessa base como:

$$R_n = \sum_{i=1}^3 l_{ni} a_i \quad (3.3)$$

Com  $l_{ni}$  ( $i=1, 2, 3$ ) sendo inteiros.

As operações de simetria de um cristal são translação, rotações impróprias, inversões e reflexões. Devido à condição de contorno periódica imposta pela simetria translacional, o cristal torna-se finito por meio da célula unitária e o conjunto das operações de simetria constitui um grupo finito. Os estados eletrônicos de um cristal são descritos pela equação de Schrödinger:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.4)$$

Em que o  $\hat{H}$  é o hamiltoniano do sistema cristalino, tendo o potencial à propriedade a Equação 3.2. Esse hamiltoniano comuta com todas as operações de simetria do sistema:

$$O\hat{H}\psi = \hat{H}O \quad (3.5)$$

Para qualquer operação de simetria  $O$ , do cristal. As operações de translação, rotação, inversão e reflexão que levam o cristal de uma a outra configuração geometricamente equivalente chama-se *grupo espacial* [20].

Considera-se um grupo espacial com simetria de um cristal, quando ele contém as operações de simetria translacional, as operações do grupo de ponto e a combinação destas operações. Todas essas operações do grupo espacial satisfazem a Equação 3.4, isto é, comutam com o hamiltoniano do cristal.

Em cristais, usam-se funcionais para resolver a equação de Schrödinger (sistema não relativístico) por um potencial periódico, com  $V(\vec{r} + \vec{R}_i) = V(\vec{r})$  para todos os vetores de translação  $\vec{R}_i$  de uma rede cristalina, onde o a função de onda é descrita como:

$$\psi_{nk}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (3.6)$$

o  $u_{nk}(\vec{r})$  são funções de Bloch que apresentam simetria. Caso o potencial seja periódico, a partir do teorema de Bloch, pode-se reescrever a Equação 3.6 da seguinte forma:

$$\psi_{nk}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} u_{nk}(\vec{r}) \quad (3.7)$$

O teorema de Bloch afirma que os autoestados do Hamiltoniano  $\hat{H}$  são escolhidos para que cada  $\psi$  esteja associado a um vetor de  $\vec{k}$  tal que:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} \psi(\vec{r}) \quad (3.8)$$

A interpretação do teorema de Bloch é uma condição de contorno necessária para a solução da equação de Schrödinger para um sistema periódico [20].



## 4 – O Programa CRYSTAL09

O CRYSTAL [23] é um programa comercial utilizado para cálculos quânticos como qualquer outro. Realiza cálculos *ab initio* de sistemas periódicos com o uso da Teoria de Hartree-Fock e Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Foi lançado em 1988, e posteriormente foram lançadas as versões (CRYSTAL92, CRYSTAL95, CRYSTAL98, CRYSTAL03, e CRYSTAL06) e o CRYSTAL09, da qual possibilitou a realização de diversos estudos aplicados à estabilidade de minerais, química de superfícies e a defeitos em materiais iônicos.

O programa realiza cálculos com a aproximação de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO- *Linear Combination of Atomic Orbitals*) e com a expansão das funções de onda-partícula. Em que, cada orbital cristalino se expressa com a combinação das funções de Bloch, definidas por funções locais de orbitais atômicos, por combinações lineares de funções Gaussianas normalizadas com seus respectivos expoentes e coeficientes.

### 4.1 – Metodologia dos cálculos teóricos

#### 4.1.1 – Método computacional

Os cálculos foram realizados pelo pacote CRYSTAL09, a partir da Teoria do Funcional de Densidade (DFT), utilizando o funcional B3LYP. Os átomos constituintes da célula unitária foram descritos por funções de base HAYWSC-311(1d)G, HAYWLC-211(1d)G, W\_cora\_1996, 6-31d1 para os átomos de Bário (Ba), Chumbo (Pb), Tungstênio (W), Oxigênio (O), respectivamente. Desta forma, os dados experimentais obtidos pelo Refinamento de Rietveld foram considerados em todos os inputs, tais como: os parâmetros de rede (**a** e **c**) e as coordenadas internas dos átomos (**x**, **y** e **z**) da célula unitária.

Todos os conjuntos de bases e as Keywords utilizadas para as otimizações estão acessíveis na Homepage do programa CRYSTAL [23]. Ao final, o

programa XCRYSDEN foi utilizado para visualizar as estruturas do cristal e para a plotagem dos mapas de densidade eletrônica.

#### 4.1.2 – Modelos Periódicos

Os resultados destas otimizações, levaram a novos valores para as coordenadas cartesianas e para os parâmetros de rede. Com isso, foi proposto modelos teóricos para os materiais, denominado de  $AWO_4$  ( $A = Ba, Pb$ ) cristalino. Em que, serão representados por uma célula primitiva composta por 12 átomos (2 A ( $A = Ba, Pb$ ), 2 Tungstênios e 8 oxigênios).

Com o objetivo de comparar os resultados teóricos com os experimentais, foram propostos outros modelos com defeitos na rede cristalina para descrever a ordem-desordem estrutural. Baseando-se no modelo  $AWO_4$  cristalino e ordenado representando os clusters de  $[WO_4]^{2-}$  bem regulares, propomos outro modelo que simula uma distorção neste cluster. Neste modelo, um dos átomos de tungstênio (W) do tetraedro se posicionará com novas coordenadas cartesianas. Neste caso, ocorrerá a modificação das distâncias de ligação entre os átomos de oxigênio e tungstênio (W-O), simulando a quebra de simetria e formação de um novo de cluster  $[WO_3.VÖ]$ . Após a criação deste modelo para a simulação de defeitos no cluster dos formadores de rede, propomos um terceiro modelo para simular a distorção dos modificadores de rede ( $A = Ba, Pb$ ) na rede cristalina.

Para a criação do segundo modelo, foi deslocado o átomo de tungstênio 4 em relação ao oxigênio 9 ( $W_4-O_9$ ) da célula unitária. Neste caso, foram calculadas novas coordenadas cartesianas ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{z}$ ) para o  $W_4$ , conforme o módulo vetorial descrito nas seguintes Equações:

$$\vec{R} = \text{sqrt}[(W_{4x} - O_{9x})\hat{x} + (W_{4y} - O_{9y})\hat{y} + (W_{4z} - O_{9z})\hat{z}] \quad (4.1)$$

$$\vec{R} = \text{sqrt}[(R_x)^2 + (R_y)^2 + (R_z)^2] \quad (4.2)$$

Para o cálculo das coordenadas cartesianas ( $\mathbf{x}$ ,  $\mathbf{y}$  e  $\mathbf{z}$ ):

$$\gamma_x = \frac{|\tau| \cdot R_x}{\vec{R}} \quad (4.3)$$

$$\gamma_y = \frac{|\tau| \cdot R_y}{\vec{R}} \quad (4.4)$$

$$\gamma_z = \frac{|\tau| \cdot R_z}{\vec{R}} \quad (4.5)$$

Em que o  $\tau$  representa o valor do deslocamento, neste caso o  $W_4$  foi deslocado em 0,2 Å. O Terceiro modelo foi proposto pelo deslocamento do modificador de rede, o átomo A2 (A2 = Ba2, Pb2) a uma distância de 0,5 Å, ao longo do eixo Z. Na realização dos cálculos destes modelos, foram usados a Keyword ATOMDISP. As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 apresentam todos os modelos descritos na metodologia:

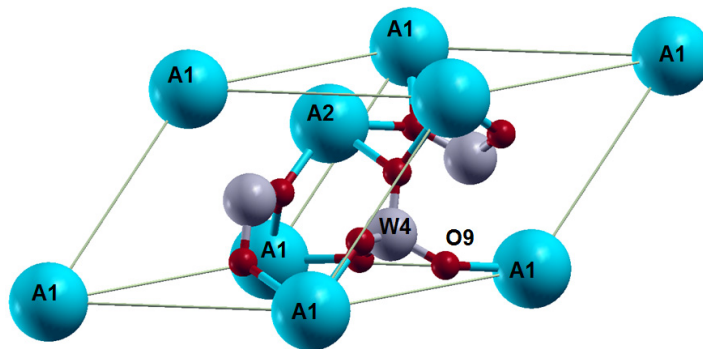


Figura 4.1 – Célula primitiva para o modelo teórico  $AWO_4-C$  (A = Ba, Pb).

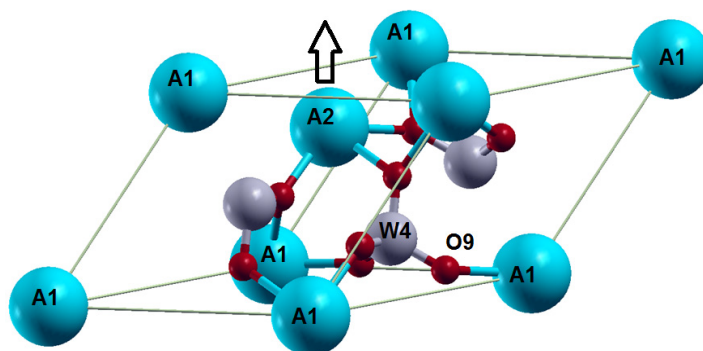


Figura 4.2 – Célula primitiva para o modelo teórico  $AWO_4-A2$  ( $BaWO_4-Ba2$ ,  $PbWO_4-Pb2$ ), com deslocamento do A2 (A2 = Ba, Pb) no sentido da seta.

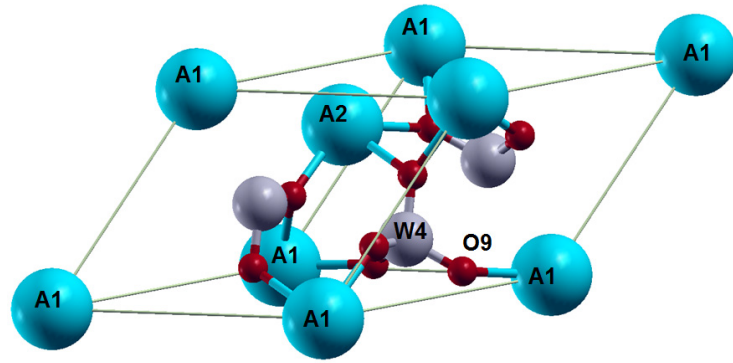


Figura 4.3 – Célula primitiva para o modelo teórico  $AWO_4-W$  ( $BaWO_4-W$ ,  $PbWO_4-W$ ), com deslocamento do W4 em sentido oposto ao O9.

## 5 – Scheelitas

### 5.1 – Estrutura cristalina das Scheelitas

Estes compostos químicos receberam o nome de Scheelitas em homenagem ao químico sueco Carl Wilhelm Scheele, por descobrir os elementos químicos Molibdênio (Mo) em 1778 e do Tungstênio (W) em 1781 [24]. Portanto, pertencem a família das Scheelitas todos os molibdatos e tungstatos que se cristalizam na estrutura tetragonal, com grupo espacial  $I4_{1/a}$  (nº88) e grupos pontuais  $C_{4h}^6$  nas condições ambientes [25-27]. Entretanto, esses materiais são representados pela fórmula química geral  $ABO_4$  (A = Bário (Ba), Cálcio (Ca), Estrôncio (Sr), Chumbo (Pb); B = Molibdênio (Mo) ou Tungstênio (W)) [26-28].

Neste sólido, os átomos que ocupam o sítio A, os modificadores de rede, estão coordenados ionicamente por oito átomos de oxigênio, formando um dodecaedro (poliedro). Os átomos do sítio B, os formadores de rede, estão ligados covalentemente a quatro átomos de oxigênios, formando uma estrutura com geometria tetraédrica [24, 29]. Estes materiais apresentam um grande potencial para aplicações tecnológicas em vários campos, por exemplo: fotoluminescência (PL), fibras ópticas, materiais cintilantes, sensores de umidade, materiais magnéticos e catalíticos [30, 31], displays [32]. A Figura 5.1 ilustra a estrutura uma célula unitária da família das Scheelitas.

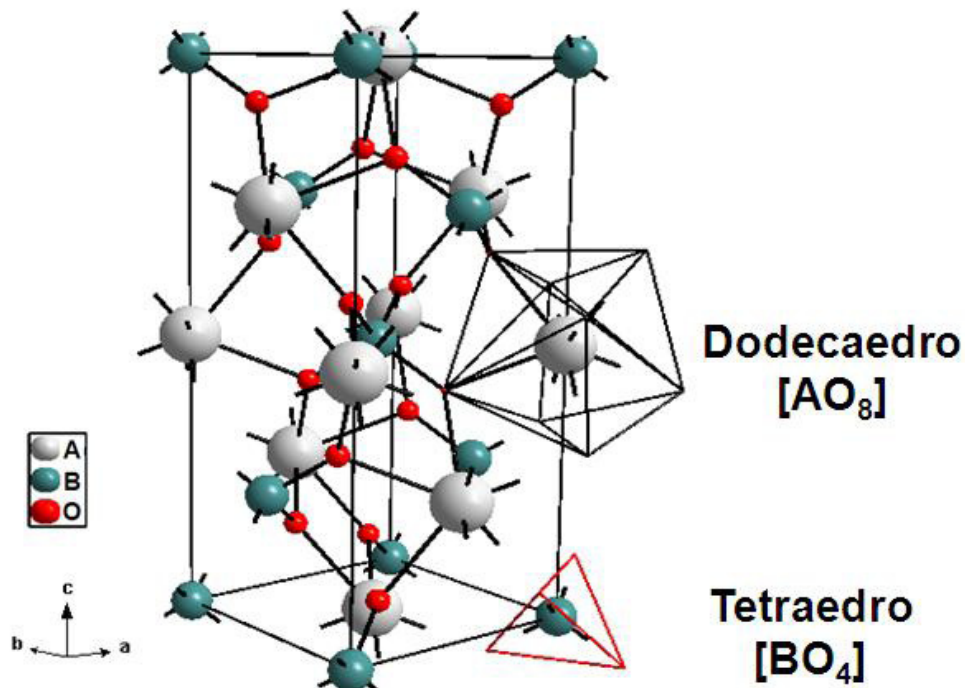


Figura 5.1 - Célula unitária das Scheelitas [24].

## 5.2 – Tungstato de Chumbo (PbWO<sub>4</sub>)

### 5.2.1 – Propriedades do PbWO<sub>4</sub>

Dentre as scheelitas, o Tungstato de Chumbo é um dos materiais inorgânicos mais estudados à décadas. Apresenta a propriedade óptica fotoluminescência, podendo ser aplicado tecnologicamente em detectores de cintilação [33], calorímetro eletromagnético, termoluminescência [34], além de ser muito utilizado em física de altas energias e em medicina nuclear devido às suas propriedades como: alta densidade (8,28 g.cm<sup>-3</sup>, aferido conforme o princípio de Arquimedes), baixo custo [35] e o processo de decaimento rápido (menos de 10 ns) [36].

Do ponto de vista estrutural, o tungstato de chumbo possui fórmula química PbWO<sub>4</sub>, cristaliza-se na estrutura tetragonal, com grupo espacial I4<sub>1/a</sub> e com a fase conhecida como “Scheelita”, na qual apresenta os seguintes valores para parâmetros de rede:  $a = b = 5,456 \text{ \AA}$  e  $c = 12,020 \text{ \AA}$  [37],  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , respectivamente [34] e volume de  $336,63 \text{ \AA}^3$  (JCPDS 16189).

De acordo com a literatura, a estrutura cristalina desse composto tem sido dopada com terras raras e íons negativos. A adição dos elementos trivalentes Pr, Sm e Er modifica a fotoluminescência material, ilustrada por picos lineares em regiões específicas do visível. Característica diferente do  $\text{PbWO}_4$  puro, que exibe a intensidade da fotoluminescência através de uma distribuição gaussiana [38]. Além disso, a dopagem com íons negativos ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  e  $\text{S}^{2-}$ ), via método Bridgman, podem influenciar significativamente nas propriedades cintilantes dos cristais de  $\text{PbWO}_4$  [39].

### 5.2.2 – Métodos de Obtenção

Conforme dados da literatura, existem vários métodos para a síntese dos tungstatos e molibdatos. Atualmente, o controle de síntese para obtenção de estruturas em várias escalas (nano ou micrométricos) propiciou o surgimento de novos campos de pesquisas na ciência dos materiais. Particularmente, as propriedades físico-químicas que influenciam no tamanho, na forma e na orientação dos materiais tornaram-se bastante estudadas nestas últimas décadas [40].

A literatura destaca vários métodos para a síntese dos pós de  $\text{PbWO}_4$ , tais como: reação de estado sólido, método de fluxo para crescimento de cristais [41], Czochralski e Bridgman [41, 42]. Mas, são métodos que apresentam várias desvantagens como síntese de partículas com tamanhos diferentes e uma distribuição não uniforme. Além de requererem equipamentos caros e altas temperaturas durante a síntese e processamento. A solução para minimizar esses problemas, seria a utilização de outros métodos de síntese, como por exemplo: sol-gel, rota sono-química, microemulsão, hidrotermal que são métodos utilizados para um controle preciso da composição química, homogeneidade e características físicas e químicas [41].

De acordo com esse ponto de vista, a literatura traz informações sobre estudos relacionados a sínteses e às propriedades luminescentes do  $\text{PbWO}_4$  sintetizados via método hidrotermal. Dentre elas, a síntese de microcristais de  $\text{PbWO}_4$  dopados com cerium (III), em que a dopagem com esse elemento de terras

raras provocam modificações morfológicas e na propriedade luminescente dessas partículas [41].

Além desses dados, existem diversos métodos eficazes como o rota de síntese assistido por microondas (microwave-assisted route) que pode ser associado ao uso de agentes surfactantes. Entre eles, podemos citar a utilização do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) na síntese materiais com propriedades ópticas especiais, morfologias diferentes e controle das dimensões do cristal [42].

LEI e colaboradores trabalharam com quatro surfactantes diferentes: PVP, PEG, CTAB, SDBS na síntese do  $\text{PbWO}_4$ , utilizando o método de síntese hidrotérmico assistido por microondas. Com as mesmas condições de síntese, como o tempo, temperatura e pH, esses pesquisadores obtiveram microcristais com diferentes morfologias em função do agente surfactante utilizado na síntese. Além disso, obtiveram morfologias distintas ao utilizar o mesmo surfactante, variando parâmetros como o pH e o tempo de duração das sínteses do  $\text{PbWO}_4$  [43]. Da mesma forma, a variação na concentração do agente complexante (EDTA-2Na) na síntese de filmes de  $\text{BaWO}_4$  também podem levar a morfologias distintas [44].

Entretanto, as microondas tornaram-se uma ferramenta importante para a síntese química e na modificação de materiais orgânicos e inorgânicos [45]. E o uso do método hidrotérmico assistido por microondas tem por objetivo, diminuir o tempo de síntese em relação a outros métodos.

### **5.2.3 – Metodologia**

#### **5.2.3.1 – Procedimento Experimental**

Neste trabalho, os microcristais de Tungstato de Chumbo ( $\text{PbWO}_4$ ) foram preparados em solução aquosa pela rota sintética de co-precipitação (CP) com os sais de Nitrato de Chumbo e Acetato de Chumbo. Após esta etapa, o material foi processado pelo método hidrotérmico irradiado por microondas (SHM), a



uma temperatura de 140°C por um período de 2 horas, semelhante à síntese do BaWO<sub>4</sub> realizado por L. S. Cavalcante e colaboradores [46].

### 5.2.3.2 – Reagentes

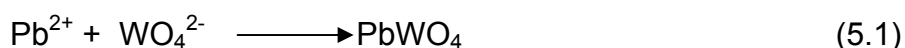
Todos os reagentes químicos utilizados nas reações de CP estão listados na Tabela 5.2.1, com seus respectivos grau de pureza, fornecedores e fórmulas químicas.

Tabela 5.2.1 – Reagentes químicos utilizados na síntese de PbWO<sub>4</sub>.

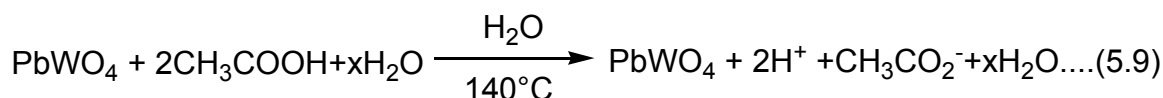
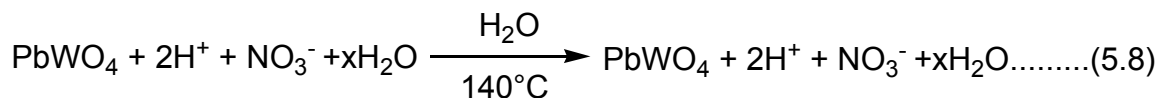
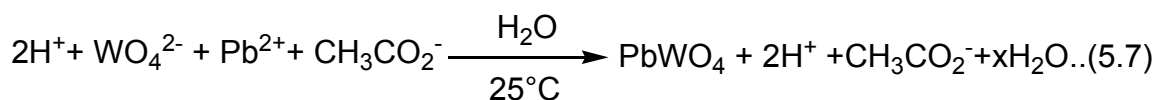
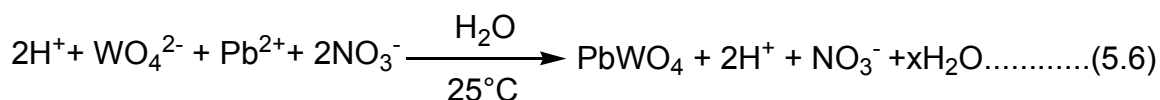
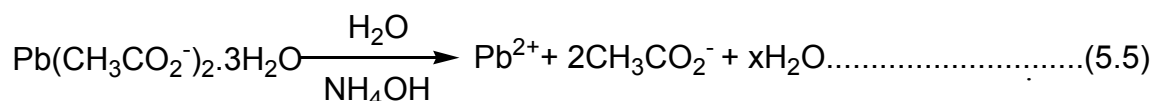
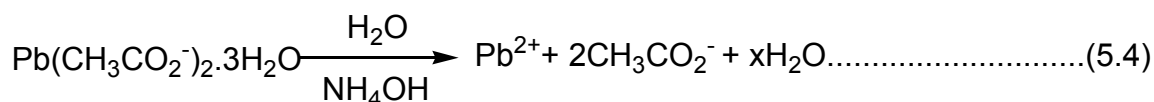
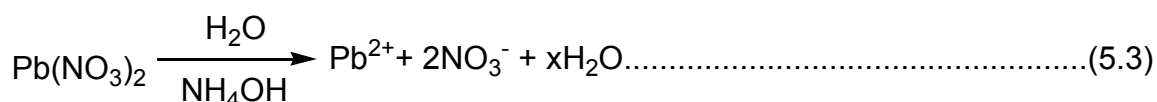
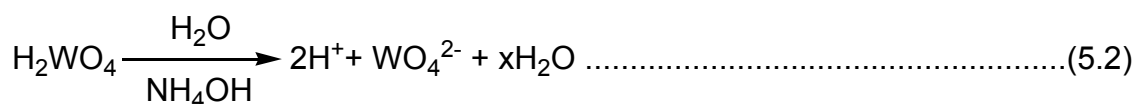
Reagente	Fornecedor	Pureza
Ácido Túngstico (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> )	Aldrich	99,0%
Nitrato de Chumbo [Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	Merck	99,5%
Acetato de Chumbo tri-hidratado [Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O]	Aldrich	99,5%
Hidróxido de Amônio [NH <sub>4</sub> (OH)]	Synth	30,0%

### 5.2.3.3 - Síntese

Inicialmente, a primeira etapa da síntese dos microcristais de PbWO<sub>4</sub> foi realizada pela reação química de CP. Na qual, o material foi sintetizado a partir de dois sais diferentes: Nitrato de Chumbo e Acetato de Chumbo. Estes sais foram dissolvidos separadamente em 100 mL de água deionizada à temperatura ambiente. Após a dissolução dos sais, foram acrescentados a cada uma das soluções, o Ácido Túngstico e 10 mL de NH<sub>4</sub>OH para ajustar o pH a um valor próximo a 10. Para uma dissolução completa dos reagentes, as soluções aquosas foram agitadas em um aparelho de ultrassom durante 20 minutos a 70 W. Essa etapa de síntese conduz a uma reação entre os cátions Pb<sup>2+</sup>, aceitadores de pares de elétrons (Ácido de Lewis) e os ânions de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, doadores de pares de elétrons (Base de Lewis). A reação entre as espécies resulta na formação de um precipitado cristalino de Tungstato de Chumbo (PbWO<sub>4</sub>).



Após a reação de CP, estes precipitados de  $\text{PbWO}_4$  foram transferido para uma autoclave de Teflon e posteriormente, colocado dentro de um reator de um Sistema de Hidrotérmico irradiado por microondas (SHM) (2,45 GHz e uma potência máxima de 800 W). Após este procedimento, foi realizado o processamento do material no sistema (SMH), a temperatura de 140° C, durante 2 horas. A taxa de aquecimento foi fixada a 25°C/min e a pressão no autoclave foi estabilizada da 4,5 atm. Essa etapa é importante, pois favorece o crescimento dos microcristais. A rota sintética está representada pelas Equações (5.2-5.9):



Ao concluir a etapa do processamento no (SHM), a autoclave foi resfriado a temperatura ambiente. Em seguida, as suspensões resultantes da síntese foram lavadas com água deionizada por diversas vezes para a remoção dos

íons residuais. Ao final, os pós de cor bege (produto da reação) foram secos em uma placa quente à temperatura de 65°C, durante 6 horas.

## 5.2.4 – Resultados e discussão

### 5.2.4.1 – Resultados Experimentais

Foram realizados cálculos mecânico quânticos com modelos teóricos, com o intuito de acrescentar informações ao estudo experimental. O capítulo dos resultados e discussão está dividido em duas partes. A primeira traz os resultados experimentais obtidos pelos pesquisadores do LIEC com algumas considerações. A última contém dados teóricos e seus devidos comentários. O principal objetivo é explicar a propriedade fotoluminescente do material em função do grau de ordem-desordem estrutural, do ponto de vista teórico e experimental.

As Figuras 5.2.1 e 5.2.2 ilustram os padrões obtidos pelos refinamentos de Rietveld para os pós de  $\text{PbWO}_4$ , sintetizados com os sais de acetato de chumbo e nitrato de chumbo, respectivamente em sistema hidrotérmico irradiado por microondas (SHM) por 2 horas, à temperatura de  $140^\circ\text{C}$ .

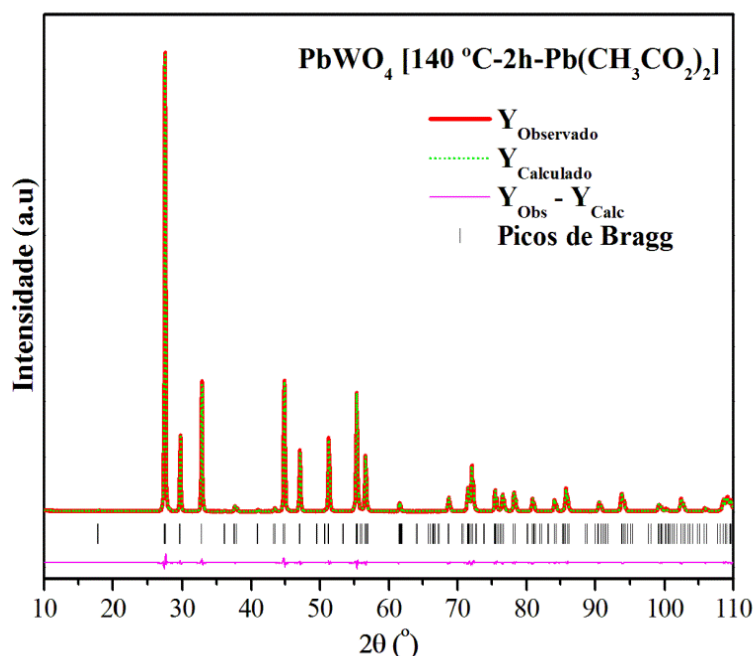


Figura 5.2.1 – Difratograma para o Rietveld para o pó de  $\text{PbWO}_4$  sintetizado com Acetato de Chumbo.

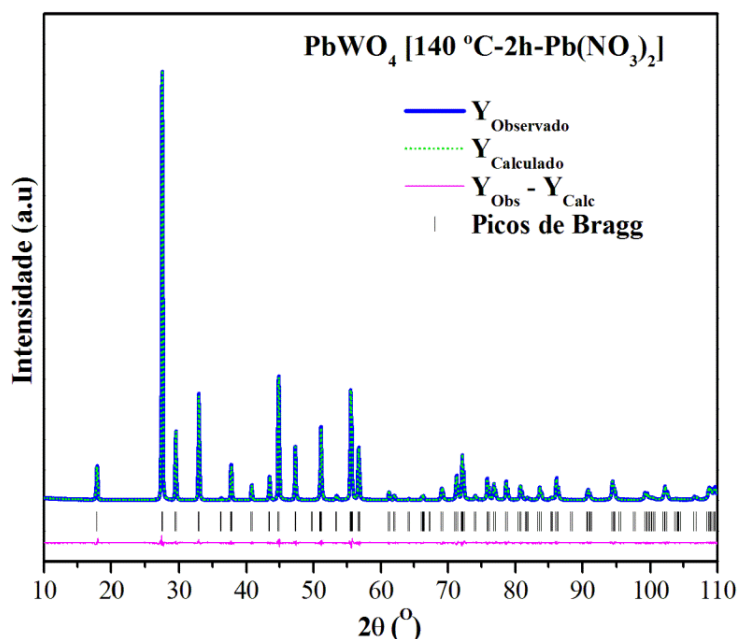


Figura 5.2.2 - Difratograma para o refinamento de Rietveld para o pó de  $\text{PbWO}_4$  sintetizado com Nitrato de Chumbo.

O perfil de difração apresentado nas Figuras foi calculado pelo programa GSAS (General Structure Analysis System), representados pelas linhas verdes. A linha rosa representa a curva residual, que é a diferença entre o perfil observado e o calculado. As posições dos picos de Bragg são exibidas pelas barras verticais de cor preta. Podemos observar uma boa correlação entre os padrões de DRX calculados e observados. Pois a difração pode ser utilizada para avaliar a estrutura ou a periodicidade do material a longo alcance. De acordo com os picos de difração, podemos afirmar que os pós cristalizaram-se na estrutura tetragonal do tipo Scheelita, com grupo espacial  $I4_{1/a}$ , sem fases secundárias [41, 46, 47].

A Tabela 5.2.2 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld e os coeficientes de confiabilidade necessários para certificar a precisão deste método. Os valores obtidos para os parâmetros de rede (**a** e **c**), volume da célula unitária e para as coordenadas atômicas (**x**, **y** e **z**) estão de acordo com a ficha JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), cartão de nº 16189. Além de estar coerente aos dados obtidos pelo refinamento de Rietveld para o  $\text{PbWO}_4$  sintetizado pelo método de complexação polimérica. Conforme os autores, o perfil de difração

foi calculado por intermédio do programa FullProf, os quais foram certificados pelos dados contidos na ficha JCPD, cartão nº 19-0708 [41].

Tabela – 5.2.2: Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos de Rietveld.

<b>PbWO<sub>4</sub></b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>Bragg</sub> (%)</b>	<b>χ<sup>2</sup></b>
Acetato	5,47	12,06	360,35	6,44	1,99	3,94
Nitrato	5,46	12,06	360,12	6,79	2,34	4,55
JCPDS 16189	5,50	12,12	366,63			

Os valores contidos na Tabela 5.2.2 para os coeficientes de confiabilidade, tais como R<sub>wp</sub>, R<sub>Bragg</sub> e χ<sup>2</sup> encontram-se dentro dos padrões aceitáveis para a um refinamento de boa qualidade [41]. Portanto, os resultados mostram que as amostras do PbWO<sub>4</sub> apresentam a estrutura cristalina desejada, sem a presença de estruturas secundárias, certificando a importância das informações obtidas pelas análises de DRX convencional e da rotina do método de Rietveld.

O volume da célula unitária dos pós de PbWO<sub>4</sub> obtidos apresentam-se menores em relação a JCPDS, cartão de nº 16189. Pode-se concluir que os sais distintos empregados na síntese influenciaram nos parâmetros de rede **a** e **c**. O volume está em função destes parâmetros, verificamos uma pequena diferença no volume da célula unitária [41, 41, 48].

Na análise da Espetroscopia de Raman, consideram-se os cálculos da teoria de grupo. Na qual, as estruturas das scheelitas apresentam 26 tipos diferentes de vibrações, das quais podem ser representadas pela equação 5.10:

$$\Gamma = 3 A_g + 5 A_g + 5 B_g + 3 B_u + 5 E_g + 5 E_u \quad (5.10)$$

Em que todas as vibrações ( $A_g$ ,  $B_g$  e  $E_g$ ) são modos ativos em Raman e ( $4_{A_u}$  e  $4_{E_u}$ ) são os modos do espectro infravermelho [41]. Os modos A e B são não degenerados, enquanto os modos de E são duplamente degenerados [49].

Para as scheelitas, compostos representados pela célula unitária do tipo  $\text{AWO}_4$  e com grupo espacial  $C_{4h}^6$  ( $I4_{1/a}$ ), a teoria de grupo prevê treze modos Raman ativos. Conforme a Equação 5.11:

$$\Gamma = 3 A_g + 5 B_g + 5 E_g \quad (5.11)$$

Neste caso, os modos para os pós de  $\text{PbWO}_4$  com a estrutura scheelita podem ser classificados em dois grupos: os modos internos e os externos, referentes às oscilações devido à ligação iônica entre o grupo iônico  $[\text{WO}_4]^{2-}$  e o cátion  $\text{Pb}^{2+}$ . Os modos internos ( $\nu_{\text{int}}$ ) são correspondentes às oscilações dentro tetraedro  $\text{WO}_4$ , no qual possui centro de massa imóvel:  $\nu_1$  ( $A_g$ ),  $\nu_2$  ( $A_g$ ),  $\nu_2$  ( $B_g$ ),  $\nu_3$  ( $B_g$ ),  $\nu_3$  ( $E_g$ ). Os modos externos ( $\nu_{\text{ext}}$ ) ou fônons correspondem ao movimento do cátion  $\text{Pb}^{2+}$  e a unidade molecular rígida [41, 50, 51].

A Figura 5.2.3 ilustra o espectro Raman, sob a forma gama no intervalo entre 100 a 1000  $\text{cm}^{-1}$  para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais nitrato e acetato de chumbo.

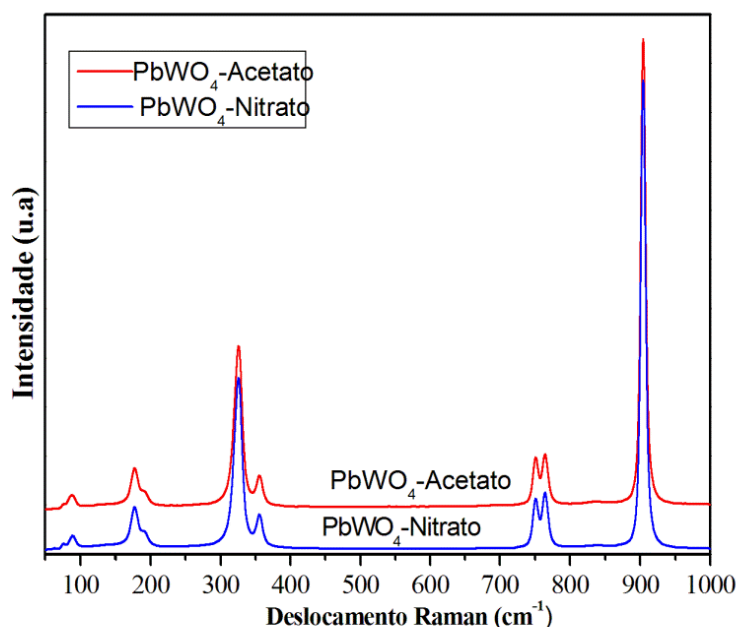


Figura 5.2.3 – Espectroscopia de Raman para o  $\text{PbWO}_4[140^\circ\text{C}-2\text{h}-\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$  e  $\text{PbWO}_4[140^\circ\text{C}-2\text{h}-\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ .

Os resultados experimentais apresentaram nove modos de vibração nos espectros Raman observados para os pós de  $\text{PbWO}_4$ . Os valores são: (70,09; 89,38; 176,16; 181,95; 324,66; 374,80; 764,37; 770,16 e 916,72)  $\text{cm}^{-1}$ . Os modos de maior energia são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos referentes à ligação entre os O-W-O, os modos de menor energia correspondem à flexão da ligação O-W-O. Os nove modos de vibração estão descritos pela Equação 5.12:

$$\Gamma = 3 A_g + 3 B_g + 3 E_g \quad (5.12)$$

A Tabela 5.2.3 compara os modos Raman ativos para os resultados teóricos e experimentais para  $\text{PbWO}_4$ . Os resultados teóricos foram obtidos através dos cálculos mecânico quânticos, com o método DFT realizado com o modelo teórico do cristal de  $\text{PbWO}_4$ . O modelo teórico encontra-se com alto grau de ordem estrutural. Desta forma, apresentando a contribuição de todas as ligações químicas entre os átomos do cristal. Os modos de maior energia são observados em 872,13  $\text{cm}^{-1}$  e 664,93  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente aos estiramentos assimétrico da ligação O-W-O do grupo  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Enquanto os modos de menor energia estão a 19,47  $\text{cm}^{-1}$ , 48,41  $\text{cm}^{-1}$ , 72,69  $\text{cm}^{-1}$ , 104,90  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao movimento livre do O-Pb-O, respectivamente. Observa-se que o modelo teórico apresentou os treze modos Raman ativos, conforme a teoria de grupo para as scheelitas [56, 49] e a Equação 5.11.



Tabela 5.2.3 – Modos Raman ativos teórico e os experimentais do PbWO<sub>4</sub>.

SR	DR (cm <sup>-1</sup> ) <sub>Experimental</sub>	DR (cm <sup>-1</sup> ) <sub>Teórico</sub>	Modos ativos Raman
<i>B<sub>g</sub></i>	-	19,47	Movimento livre O-Pb-O
<i>E<sub>g</sub></i>	-	48,41	Movimento livre O-Pb-O
<i>B<sub>g</sub></i>	70,09	72,69	Movimento livre O-Pb-O
<i>E<sub>g</sub></i>	89,38	104,90	Movimento livre O-Pb-O
<i>A<sub>g</sub></i>	176,16	200,10	Flexão assimétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	181,95	208,94	Flexão simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	324,66	328,62	Flexão simétrico O-W-O
<i>A<sub>g</sub></i>	374,80	355,30	Flexão assimétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	-	388,44	Flexão simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	-	402,32	Flexão simétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	764,37	644,10	Estiramento simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	770,15	664,93	Estiramento assimétrico O-W-O
<i>A<sub>g</sub></i>	916,72	873,28	Estiramento assimétrico O-W-O

SR = Simetria do modo Raman; DR = Deslocamento Raman.

A Tabela 5.2.4 apresenta resultados para o PbWO<sub>4</sub> sintetizados por diferentes métodos de síntese, temperatura, tempo de processamento e os seus respectivos modos Raman ativos. Observam-se os valores dos modos em função do método de síntese utilizado.

Tabela 5.2.4 - Raman para o PbWO<sub>4</sub> preparados por métodos de síntese [41].

Método	T (°C)	t (h)	<i>A<sub>g</sub></i>	<i>E<sub>g</sub></i>	<i>A<sub>g</sub></i>	<i>E<sub>g</sub></i>	<i>B<sub>g</sub></i>	<i>E<sub>g</sub></i>	<i>B<sub>g</sub></i>	<i>A<sub>g</sub></i>
CZM	-	-	173	188	323	325	353	750	763	904
HTM	180	24	-	-	-	325	352	752	765	900
CZM	1200	40	-	191	-	325	358	-	766	906
CPM	700	2	176,2	189,6	324,6	326,6	355,5	750,8	764,4	903,2

CZM: Método Czocharalski; HTM: Método hidrotermal; CPM: Método de complexação polimérica.

Verificamos que os modos Raman são característicos para o grupo das scheelitas. Os resultados teóricos encontram-se correlacionados com os dados experimentais deste trabalho e aos apresentados na Tabela 5.2.4. Em se tratando

dos resultados experimentais, a diferença entre os valores dos modos estão relacionados a alguns fatores discutidos anteriormente, além de fatores intrínsecos, tais como: o tamanho médio do cristal e ao grau de ordem estrutural [41].

Do ponto de vista experimental, o método de síntese, os agentes surfactantes e outras condições descritas na literatura como: temperatura e tempo de processamento podem produzir pós com os modos Raman distintos [41]. Isso pode ser observado em outros tungstatos. Podemos citar o  $\text{BaWO}_4$  sintetizado por dois métodos de síntese diferentes. O material sintetizado pelo método hidrotermal microondas (HM), com o sal de nitrato de bário  $[\text{Ba}(\text{NO}_3)_2]$ , à temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , durante 120 minutos apresentou todos os 13 modos Raman ativos. Em contrapartida, o mesmo material sintetizado pelo método de síntese CRM (método de reação química), à temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , durante 120 minutos, apresentou somente oito modos ativos de Raman [46].

A Figura 5.2.4 ilustra as micrografias do MEV-FEG para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais de nitrato de chumbo e acetato de chumbo, à uma temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Essa técnica é importante, pois determina as características morfológicas dos microcristais do  $\text{PbWO}_4$ .

Os microcristais apresentados pelas micrografias do MEV-FEG para os microcristais de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com o acetato de chumbo apresentam-se com bom estado de agregação, morfologia na forma de octaedros, planos preferenciais de crescimento bem definidos. Em contraste, a síntese com nitrato de chumbo produziu microcristais com estruturas morfológicas distintas, planos cristalográficos indefinidos, além de uma desagregação entre as partículas.

As duas sínteses, apesar de serem realizadas pelo mesmo método de síntese e todos os parâmetros, tais como: temperatura, pressão e tempo de processamentos idênticos, produziram cristais diferentes em função dos sais empregados na síntese. Isso está evidenciado na literatura ao descrever a realização das sínteses dos microcristais de  $\text{PbWO}_4$ , as quais produziram morfologias diferentes em função de vários fatores, tais como: o tempo de processamento [34], presença ou ausência de um agente surfactante, variação do

pH [34, 52, 53], concentração do agente surfactante CTAB (Brometo de cetiltrimetilamônio) [53]. Com base nesses dados, observa-se a importância do método de síntese, aliado aos reagentes, agentes surfactantes e as demais variáveis em rotas sintéticas, como tempo, concentração, temperatura, pH, levarão a estruturas com planos preferenciais de crescimento definidos e alto grau de organização [54].

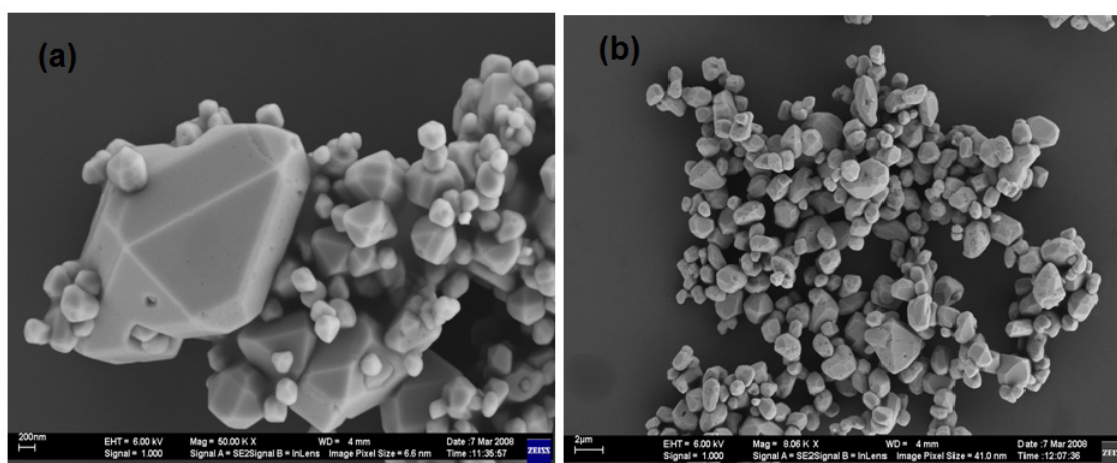


Figura 5.2.4 – Micrografias de MEV-FEG para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais: (a) Acetato de Chumbo; (b) Nitrato de Chumbo, à  $140^\circ\text{C}$  por 2 horas em HM.

Considera-se a morfologia como uma das condições favoráveis para alguns materiais apresentarem propriedades, dentre elas, a fotoluminescência e a energia de gap ( $E_{\text{gap}}$ ).

A fotoluminescência é uma ferramenta utilizada para se obter informações a respeito da estrutura eletrônica e do grau de organização (defeitos) a curto ou médio alcance para os materiais. Esses defeitos podem favorecer a criação de novos estados intermediários entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), criando condições para a fotoluminescência no material à temperatura ambiente [55]. O estudo do comportamento óptico dos pós de  $\text{PbWO}_4$  a partir das medidas de emissão fotoluminescente, mostrou o favorecimento da estrutura morfológica sobre essa propriedade.

A Figura 5.2.5 ilustra os espectros de FL para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais de acetato de chumbo e nitrato de chumbo, processados em sistema HM a  $140^\circ\text{C}$ , durante 2 horas. Os espectros de FL exibiram bandas largas, cobrindo uma grande área do espectro eletromagnético, no intervalo de comprimento de onda variando de 350 a 800 nm. Isso indica a participação de vários níveis intermediários de energia no processo de emissão fotoluminescente [55]. O  $\text{PbWO}_4$  sintetizado com o nitrato, com o pico máximo em  $\lambda = 511\text{ nm}$ , apresenta-se como um material mais fotoluminescente em relação ao sintetizado com acetato, com pico máximo em  $\lambda = 504\text{ nm}$  respectivamente. Isto reflete às características morfológicas do  $\text{PbWO}_4$ , sintetizado como o nitrato. De acordo com esses resultados, podemos afirmar que a desordem estrutural dos clusters de  $[\text{WO}_4]^{2-}$  favorece na produção de microcristais com planos cristalográficos aleatórios, resultando numa máxima fotoluminescência. Entretanto, a intensidade máxima de emissão fotoluminescente está compreendida na região do verde do espectro eletromagnético, conforme dados da literatura [17].

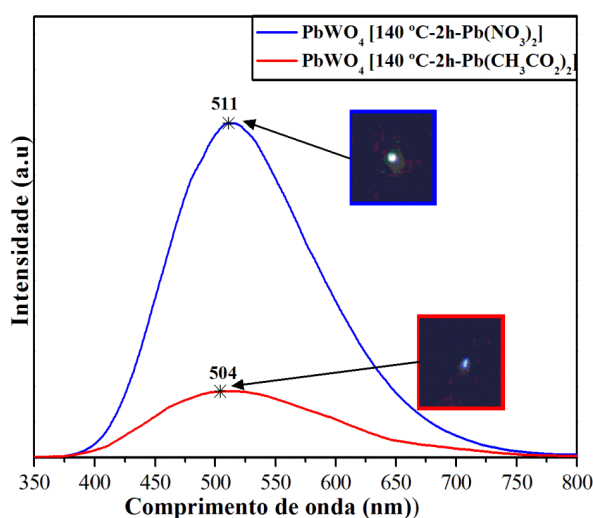


Figura 5.2.5 – Espectro de FL para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais: (a) Acetato de Chumbo; (b) Nitrato de Chumbo, à  $140^\circ\text{C}$  por 30 min em HM.

As medidas de espectroscopia no UV-Vis foram realizadas para os pós de  $\text{PbWO}_4$ . Os valores do gap óptico foram estimados experimentalmente, fazendo-se uma extrapolação da região linear da curva, segundo a equação de Wood e Tauc. De acordo com esses autores, a energia do “band gap” óptico está relacionada com a absorbância e a energia do fóton, podendo ser calculado pela Equação 5.13:

$$h\nu\alpha \propto (h\nu - E_{gap})^n \quad (5.13)$$

O  $\alpha$  representa a absorvância,  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência e o  $E_{gap}$  é o “gap óptico” [46]. O  $n$  é uma constante associada aos tipos de transições eletrônicas ( $n = 1/2, 2, 3/2,$  ou  $3$ ) para as transições direta e permitida, indireta e permitida, direta e proibida, indireta e proibida respectivamente [48]. Para o  $PbWO_4$ , foi utilizado o  $n$  igual a 2. Pois, a transição eletrônica desse material é indireta e permitida [41], sendo representado pelas estruturas de bandas publicadas por Anicete-Santos *et al*, baseando-se em cálculos teóricos B3LYP [17].

A literatura considera a  $E_{gap}$  está relacionada à presença de níveis intermediários de energia localizados na estrutura de bandas dos materiais. Estes níveis estão associados ao grau de ordem-desordem estrutural presentes na rede cristalina [26, 56]. Fatores como: métodos de síntese, morfologia das partículas, temperatura de tratamento térmico e tempo de processamento estão relacionados ao surgimento de defeitos estruturais, tais como uma vacância de oxigênio. Nesse sentido, tais defeitos formarão novos níveis intermediários de energia dentro da banda de gap [26].

A Figura 5.2.6 ilustra os Espectros de absorvância no UV–vis para o  $PbWO_4$ . Em se tratando da ordem-desordem estrutural; os pós de  $PbWO_4$  sintetizados com os sais de: (a) nitrato de chumbo estão com morfologias desordenadas e menor estado de agregação entre as partículas e (b) acetato de chumbo possui morfologia octaédrica, com planos de crescimento definidos e um bom estado de agregação entre as partículas. Nesse caso, esses pós apresentaram-se com  $E_{gap}$  iguais a 3,7 eV e 3,9 eV para a  $E_{gap}$ , respectivamente, mostrando a influência da ordem-desordem estrutural no valor do  $E_{gap}$ . Esses dados de gap óptico obtidos experimentalmente, estão de acordo com dados da literatura, que relata  $E_{gap}$  na faixa de 3,8 a 4,2 eV, para o  $PbWO_4$  sintetizado com o método Czochralski [56].

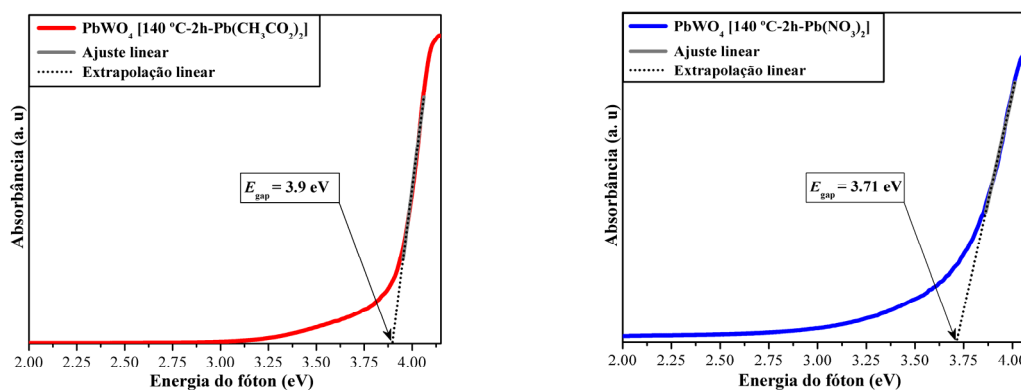


Figura 5.2.6 - Espectros de absorbância no UV – vis para o pó de  $\text{PbWO}_4$  – (a) acetato de chumbo; (b) nitrato de chumbo.

#### 5.2.4.2 – Resultados Teóricos

Nesta parte, os resultados e discussão serão referentes aos resultados obtidos pelo programa CRYSTAL09. Foram realizados os cálculos mecânico quânticos com os modelos teóricos propostos para o  $\text{PbWO}_4$ , com o objetivo de estudar teoricamente, o motivo pelo qual a ordem-desordem estrutural favorece a FL. Foi aplicado a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) para este estudo, nos proporcionando dados a serem discutidos, tais como: a densidade de estados (DOS), estrutura de bandas (EB) e mapas de densidade eletrônica (MDE).

A Tabela 5.5 relaciona os parâmetros de rede (**a** e **c**) e as coordenadas cartesianas (**x**, **y** e **z**) obtidos pelo refinamento de Rietveld para os pós de  $\text{PbWO}_4$  sintetizados com os sais de acetato de chumbo, nitrato de chumbo com os valores obtidos pela otimização do modelo teórico.

Tabela 5.2.5 - Parâmetros de rede e coordenadas atômicas.

<b>PbWO<sub>4</sub> (acetato)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5,46668	12,05821			
Chumbo (Pb)			-0,500	-0,250	0,125
Tungstênio (W)			-0,000	0,250	0,125
Oxigênio (O)			-0,226	-0,114	-0,046
<b>PbWO<sub>4</sub> (Nitrato)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5.46549	12.05550			
Chumbo (Pb)			0,500	-0,250	0,125
Tungstênio (W)			0,000	0,250	0,125
Oxigênio (O)			-0,223	-0,117	-0,049
<b>PbWO<sub>4</sub> (Calculado)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5.42906	11.94711			
Chumbo (Pb)			0,500	-0,250	0,125
Tungstênio (W)			0,000	0,250	0,125
Oxigênio (O)			-0,227	-0,109	-0,044
<b>PbWO<sub>4</sub> (Calc)[20]</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5,31929	11,89434			
Chumbo (Pb)					
Tungstênio (W)					
Oxigênio (O)			0,229	0,103	0,043

A Figura 5.2.7 ilustra graficamente a relação entre os modos Raman obtidos para os modelos teóricos e os experimentais contidos na Tabela 5.2.3. A barra de erro representa a diferença entre o resultado teórico e experimental, apresentando coerência do modelo teórico para o PbWO<sub>4</sub>. Em alguns casos, Modos de Flexão assimétrico A<sub>g</sub> e simétrico E<sub>g</sub>, B<sub>g</sub>, os Estiramentos simétricos E<sub>g</sub> e B<sub>g</sub> da ligação O-W-O, respectivamente, encontram-se com certas diferenças ilustradas pelas barras de erro. Do ponto de vista experimental, são decorrentes as distorções no cluster [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Torna-se importante correlacionar os Modos Raman ativos experimentais com os Modos Raman obtidos teoricamente. Estes resultados

mostram que a otimização do modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-C}$  caracteriza uma estrutura cristalina sem defeitos, dando novas perspectivas na interpretação dos dados experimentais e a correlação com as suas propriedades.

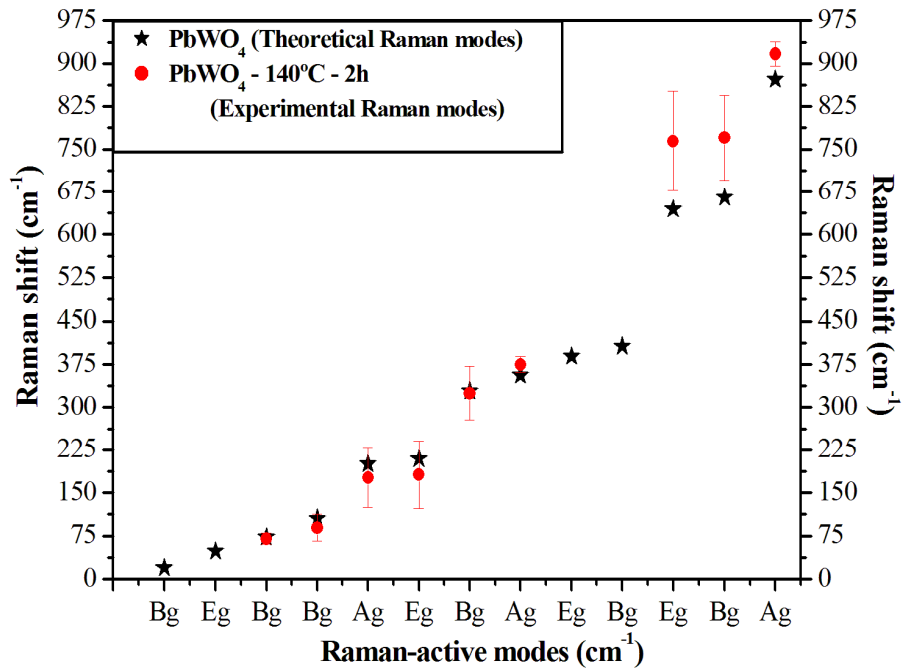


Figura 5.2.7 – Modos Raman ativos experimentais e teóricos do  $\text{PbWO}_4$ .

As estruturas de bandas (EB) para os modelos teóricos foram esboçados seguindo um caminho de cinco pontos simétricos na zona de Brillouin para a estrutura tetragonal [17, 57], ilustrado na Figura 5.2.8. Este caminho escolhido representa a região onde estão os pontos equivalentes ao espaço recíproco com relação ao grupo de simetria [58].



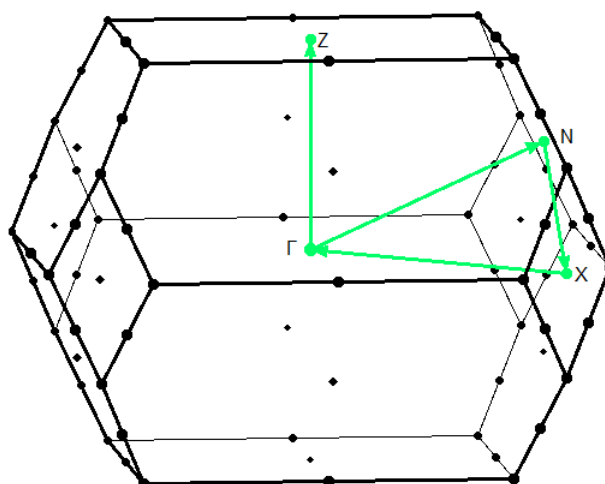


Figura 5.2.8 - Zona de Brillouin para uma estrutura tetragonal.

As estruturas de bandas (EB) para os modelos teóricos foram esboçados seguindo um caminho de cinco pontos simétricos na zona de Brillouin para a estrutura tetragonal [17, 57], ilustrado na Figura 5.2.8. Este caminho escolhido na zona de Brillouin representa a região onde estão os pontos equivalentes ao espaço recíproco com relação ao grupo de simetria [58].

As Figuras 5.2.9, 5.2.10 e 5.2.11 apresentam as estruturas de bandas (EB) para os modelos teóricos  $\text{PbWO}_4$  cristalino ( $\text{PbWO}_4\text{-C}$ ),  $\text{PbWO}_4$  com deslocamento do Pb em 0,5 Å ( $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ ) e  $\text{PbWO}_4$  com deslocamento do W em 0,2 Å ( $\text{PbWO}_4\text{-W}$ ), respectivamente. O modelo  $\text{PbWO}_4$  otimizado representa a estrutura ordenada e os modelos com átomos deslocados representam a desordem estrutural. Nos diagramas das EB, a energia está representada no eixo das ordenadas, com valores que variam de -2,0 a 10,0 eV e o caminho da zona de Brillouin ao longo dos cinco pontos ( $\Gamma \rightarrow \text{N} \rightarrow \text{X} \rightarrow \Gamma \rightarrow \text{Z}$ ), representados no eixo das abscissas. As bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) estão ilustradas pelas cores azul e preta, respectivamente. Nos diagramas de EB, a BV e a BC estão ilustradas em função da zona de Brillouin.

Nos diagramas de EB, a Energia de Fermi (EF) representa a energia para a última BV, análogo a energia do orbital molecular (HOMO) nas moléculas, está ocupando o nível de energia igual a Zero eV. Em todos os diagramas de EB, as energias para as BV e da BC sofreram uma translação, somando-se o valor da EF.

O objetivo é tornar a Energia de gap ( $E_{\text{gap}}$ ) mais visível pela simples diferença entre os valores das energias da primeira BC (LUMO) e da última BV (HOMO).

Nos diagramas de EB, a energia máxima para a BV localiza-se entre os pontos X e  $\Gamma$ , denominado de ponto  $\Delta$  e o mínimo da BC no ponto N, representando uma banda de “gap” indireto e permitido entre os pontos  $\Delta$  e N. Os modelos teóricos apresentam valores de  $E_{\text{gap}}$  de 4,50; 4,23 e 4,03 eV e as EF iguais à -4,13; -3,89 e -4,03 eV, ilustrados nas Figuras 5.2.9, 5.2.10 e 5.2.11, respectivamente. Os valores de  $E_{\text{gap}}$  estão em conformidade com dados teóricos [20] e experimentais [39] da literatura.

Os resultados teóricos apresentaram uma diminuição do “gap” e um aumento da EF para os modelos teóricos deslocados ( $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ ) e ( $\text{PbWO}_4\text{-W}$ ) em relação ao teórico cristalino ( $\text{PbWO}_4\text{-C}$ ). Isso se deve ao surgimento de novos níveis intermediários de energia na banda de “gap” localizada entre a BV e a BC, e a desordem estrutural em função dos deslocamentos dos átomos de Pb e W da célula primitiva.

Esses deslocamentos, além de criar novos níveis intermediários na banda de “gap”, em decorrência a uma desordem estrutural, provocando a quebra de simetria nas BV e BC, representado pelas EB dos modelos deslocados. A distorção do cluster  $[\text{PbO}_8]$  com o deslocamento do átomo de Pb, modificador de rede, pouco influenciou na quebra de simetria. No entanto, ocorreu uma mudança significativa no modelo teórico ( $\text{PbWO}_4\text{-W}$ ), com deslocamento do átomo de W, formador de rede, devido a distorção dos clusters de  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Apesar da energia máxima da BV está localizada em um novo ponto  $\Delta$ , entre os pontos X e  $\Gamma$ , a banda de “gap” permaneceu indireto entre os pontos  $\Delta$  e N.

Segundo a literatura, a distorção do cluster tetraédrico  $[\text{WO}_4]^{2-}$  favorece a formação de vacâncias de oxigênio  $[\text{WO}_3.\text{V}\ddot{\text{O}}]$ , responsáveis por banda de luminescência verde. Do ponto de vista experimental, a distorção em materiais sintetizados pelo método hidrotérmal assistido por microondas (SHM) são capazes de criar novos níveis acima da BV e abaixo da BC, diminuindo a banda de gap [59].

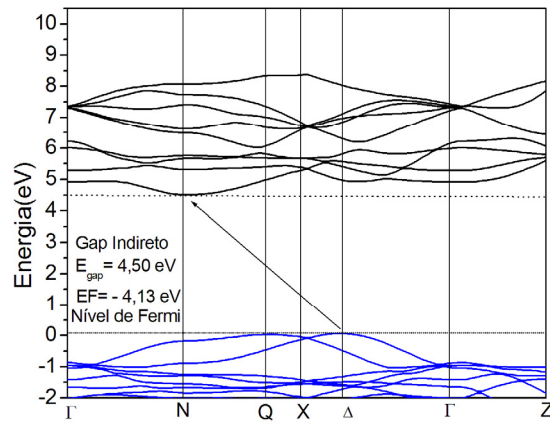


Figura 5.2.9 – EB para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ .

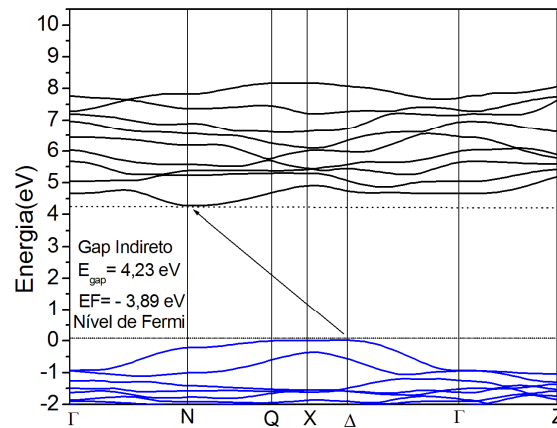


Figura 5.2.10 – EB para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ .

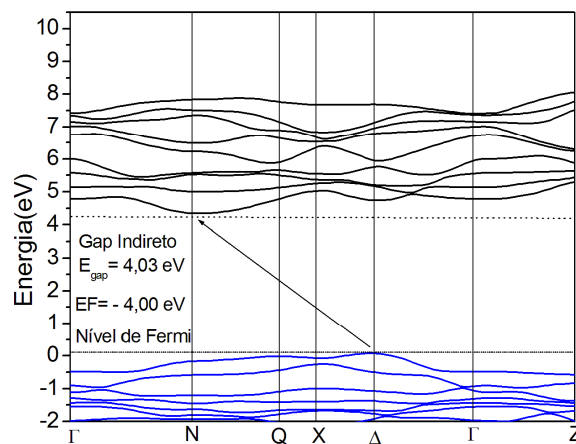


Figura 5.2.11 – EB para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-W}$ .

As Figuras 5.2.12, 5.2.13 e 5.2.14 ilustram a densidade de estados (DOS) para os modelos  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ ,  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$  e  $\text{PbWO}_4\text{-W}$ , respectivamente. O DOS é a interpretação da contribuição de átomos ou orbitais dentro de um determinado intervalo de energia, seguindo uma distribuição estatística.

O DOS projetado para os três modelos periódicos, a energia está variando de -15,0 a 20,0 eV e a Energia de Fermi (EF) ou Nível de Fermi (NF) representa a energia da última Banda de Valência (BV). Os DOS foram projetados pelos orbitais 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) dos átomos de oxigênios (O), 6p ( $6p_x$ ,  $6p_y$  e  $6p_z$ ) e 5d ( $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5z^2$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ) dos átomos de tungstênios (W) e 6p ( $6p_x$ ,  $6p_y$  e  $6p_z$ ) dos átomos de chumbo (Pb).

A Figura 5.2.12 ilustra o DOS do modelo cristalino,  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ . A energia de gap ( $E_{\text{gap}}$ ) é de 4,50 eV e a EF igual a -4,13 eV. Para a formação do cluster de  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , a banda de estados do oxigênio encontra-se concentrado predominantemente na BV, enquanto a banda de estados do W encontra-se na BC. Na BV, a banda de estados na região de -10,0 e -5,0 eV está formada totalmente por orbitais ligantes 2p dos átomos de oxigênios e orbitais antiligantes 6p e orbitais antiligantes 5d dos tungstênios na região de -7,5 a 5,0 eV. Os orbitais ligantes 5d dos átomos de W interagem com os orbitais ligantes 2p dos átomos de oxigênio na região de -10,0 a -7,5 eV. Os átomos de chumbo não contribuem na região de fronteira. Os orbitais ligantes 6p dos chumbos interagem fracamente com os orbitais 2p dos átomos de oxigênios na região em torno de -10,0 e -7,0 eV, da BV. Na BC, a banda de estados entre 0,0 e 6,5 eV, está formada predominantemente pelos orbitais antiligantes 2p do oxigênio e os orbitais ligantes 6p dos átomos de chumbo. Na região de 12,0 a 17,0 eV, pelos orbitais ligantes 5d dos tungstênios. O DOS ilustram que o cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , possui ligações (W-O) fortes e covalentes em relação às ligações (Pb-O) [17].

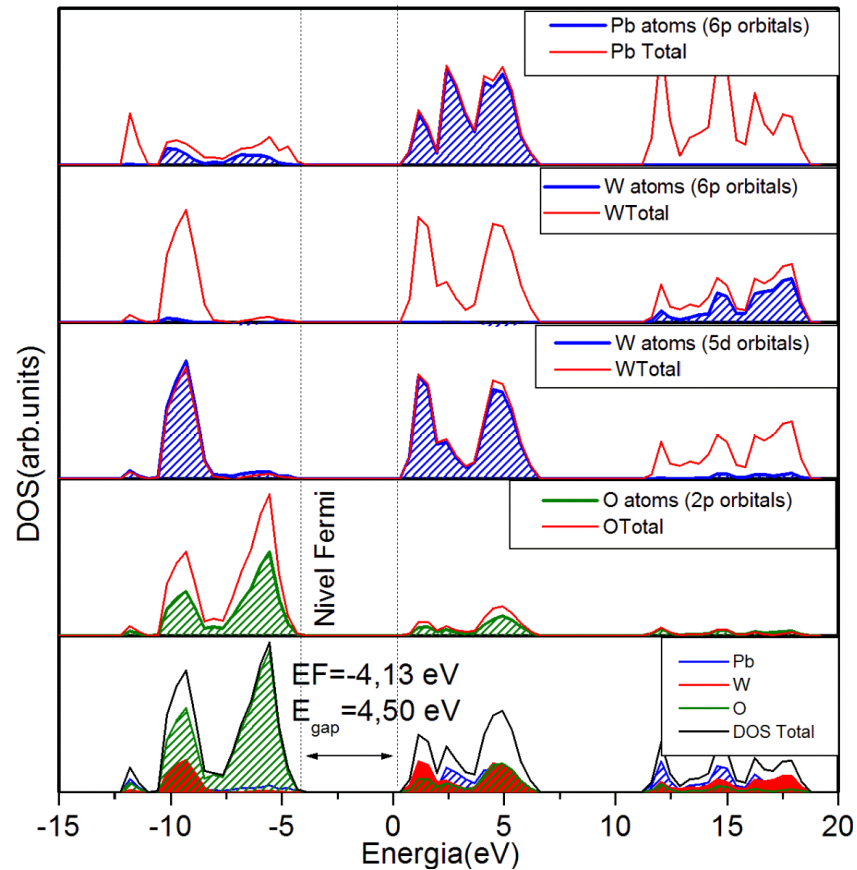


Figura 5.2.12 – DOS para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ .

A Figura 5.2.13 ilustra o DOS para o modelo  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ , com o átomo de Pb deslocado em  $0,5 \text{ \AA}$  no eixo Z. Este deslocamento causou uma quebra de simetria na estrutura cristalina, surgindo novos níveis intermediários na banda de gap e uma diminuição nos valores de  $E_{\text{gap}}$  para  $4,23 \text{ eV}$  e a  $E_F$  para  $-3,89 \text{ eV}$ . Na BV, pode ser observado com uma menor na interação entre os orbitais ligantes  $2p$  dos átomos de oxigênio como os orbitais ligantes  $6p$  do átomo de chumbo, entre  $-10,0$  e  $-5,0 \text{ eV}$  em relação ao modelo  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ . Isso deve-se ao aumento do comprimento de ligação entre os átomos de chumbo e oxigênio no cluster  $[\text{PbO}_8]$  da célula unitária [17].

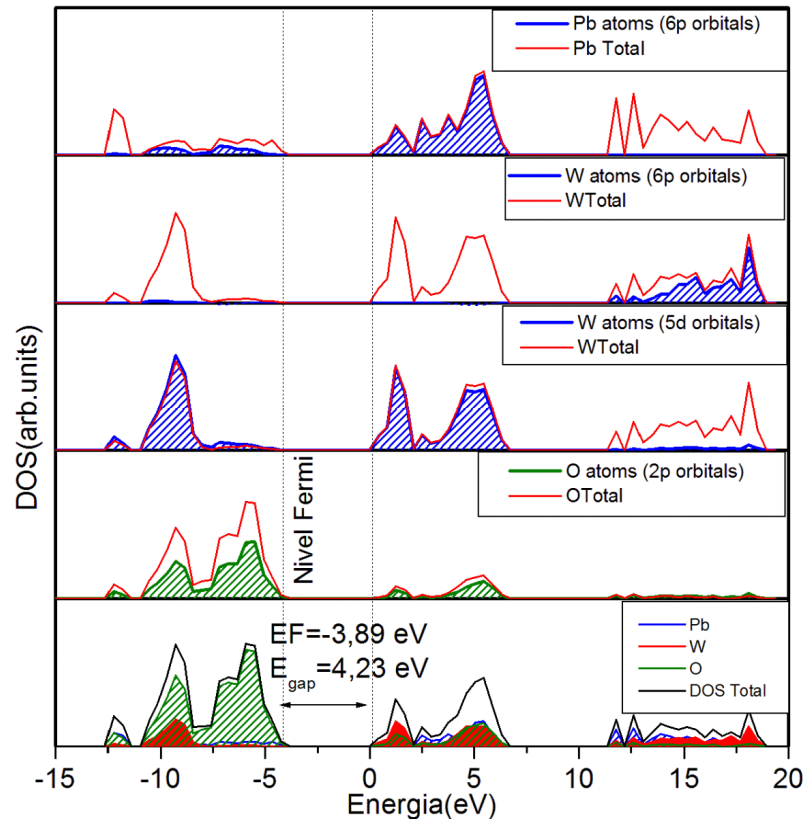


Figura 5.2.13 - DOS para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ .

A Figura 5.14 ilustra o DOS do modelo  $\text{PbWO}_4\text{-W}$ , o átomo de W deslocado em 0,2 Å. Neste modelo, ocorreu uma maior quebra de simetria, causando o surgimento de novos estados localizados na banda de gap em relação ao modelo  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ . Isso levou a uma diminuição da  $E_{\text{gap}}$  para 4,00 eV e o aumento da EF para -4,03 eV. Essa desordem estrutural é causada por distorções no cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , devido ao aumento do comprimento de ligação ou possivelmente, a ruptura da ligação entre os átomos de tungstênio e oxigênio (W-O). Na BV, observa-se uma menor interação entre os orbitais ligantes 2p dos átomos de oxigênio com os orbitais ligantes 5d dos átomos de tungstênio, na região de -10,0 a -12,5 eV. Isso pode ser observado na BC, os orbitais ligantes 5d dos átomo de tungstênio, na região de 0,0 a 7,5 eV e os orbitais ligantes 6p dos átomos de chumbo, apresentam-se com uma menor área em relação às referidas regiões apresentadas no modelo  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ . Estes estados localizados são devido aos orbitais 2p do oxigênio e aos orbitais ligantes 6p e 5d do tungstênio [17].

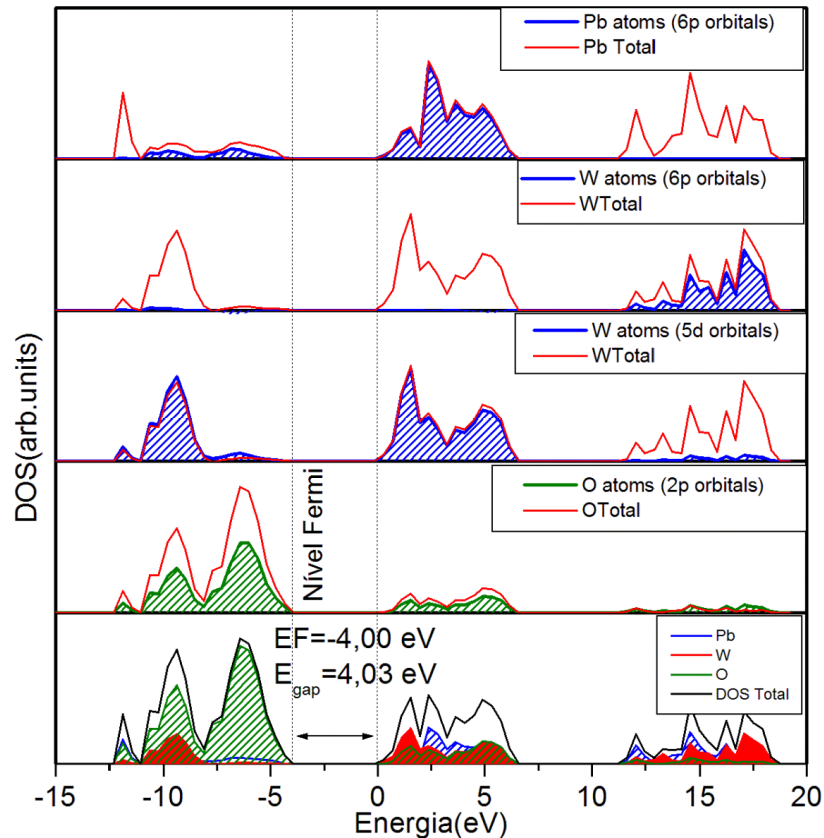


Figura 5.2.14 - DOS para o modelo teórico  $\text{PbWO}_4\text{-W}$ .

De acordo com a literatura, a simetria de uma estrutura pode ser quebrada pelos deslocamentos dos átomos de chumbo e tungstênio. E as energias de gap dos modelos diminuiram devido à formação de novos níveis de energia na BC, acima da maior BC do modelo cristalino  $\text{PbWO}_4\text{-C}$  [17]. Do ponto de vista teórico, a propriedade fotoluminescente está associada à desordem estrutural na estrutura cristalina devido aos processos de quebra de simetria [59, 60] e aos estados localizados na banda de gap [60].

As Figuras 5.2.15 (a), 5.2.15 (b) e 5.2.15 (c) ilustram os mapas de densidade eletrônica (MDE) no plano (011) para os modelos  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ ,  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$  e  $\text{PbWO}_4\text{-W}$ , respectivamente. As regiões ilustradas em vermelho representam locais sem a presença de átomos. Nas regiões ilustradas pelas curvas de níveis com alta concentração de isolíneas, representam locais de maiores densidades eletrônicas de cargas. Em contraste, as curvas de níveis com menores concentrações de isolíneas, são locais onde estão as menores densidades eletrônicas. Pode ser análogo à distribuição de cargas em uma molécula constituída por átomos com diferença de eletronegatividade, na qual, podem ser definidas as regiões ácidas e básicas. Nos

MDE, observa-se a alternância entre regiões de maiores e menores densidades eletrônicas de cargas, ou seja, o par elétron-buraco.

O MDE para os modelos teóricos  $\text{PbWO}_4\text{-C}$  e  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$  estão ilustrados nas Figuras 5.2.15 (a) e 5.2.15 (b) respectivamente. Na Figura 5.2.15 (a), região de maior densidade eletrônica está concentrada ao redor do W, átomo formador de rede, do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Neste cluster, os átomos de oxigênio e o átomo de tungstênio estão contornados pela mesma curva de nível, representando o compartilhamento de elétrons entre eles. Nesse caso, a ligação química entre os átomos de oxigênio e o átomo de tungstênio do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$  apresenta um caráter covalente. O átomo de chumbo e o átomo oxigênio não participam efetivamente da mesma curva de nível. Nesse MDE, os átomos de chumbo e oxigênio estão unidos por uma ligação química de caráter iônico, como cargas pontuais. Certamente, com o mesmo comprimento de ligação encontrado na célula unitária do  $\text{PbWO}_4$ , pelo fato do átomo de chumbo encontrar-se circulado pela última isolínea da curva de nível que contorna o cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Esse comportamento das ligações químicas para a formação dos clusters tetraédrico  $[\text{WO}_4]^{2-}$  e dodecaedro  $[\text{PbO}_8]$  concordam com dados da literatura.

Na Figura 5.2.15 (b) ilustra o MDE para o modelo  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ , no qual o átomo de átomo de Pb foi deslocamento à distância de 0,5 Å na direção Z. Conforme o MDE, átomo de Pb ficou distante dos átomos de oxigênio do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . O MDE apresenta uma nova distribuição de cargas. A maior densidade de cargas concentra-se sobre o cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , representada pelas curvas de nível na forma circular sobre os átomos de oxigênio. O MDE ilustra curvas de níveis sobre o átomo de Pb sem nenhuma isolínea em comum com a curva de nível sobre os átomo de oxigênio do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Isso indica o aumento do comprimento de ligação Pb-O, a caracterizando uma ligação iônica muito fraca neste modelo em relação ao mesmo tipo de ligação do modelo cristalino ( $\text{PbWO}_4\text{-C}$ ).



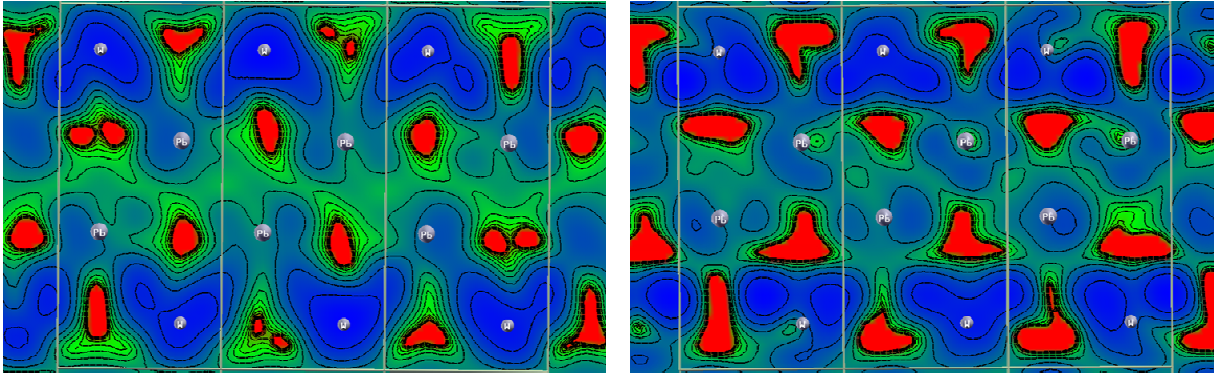


Figura 5.2.15 – MDE para os modelos teóricos: (a)  $\text{PbWO}_4\text{-C}$  e (b)  $\text{PbWO}_4\text{-Pb}$ .

Na Figura 5.2.15 (c), com o deslocamento do átomo de W em 0,2 Å. O comprimento das quatro ligações químicas entre os átomos de oxigênio e tungstênio encontram-se diferentes em relação às mesmas ligações no modelo  $\text{PbWO}_4\text{-C}$ . Isso acarretou na distorção do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$  e uma nova distribuição da densidade de cargas. O MDE apresenta essa informação através das regiões de curvas de nível divididas em isolíneas diferentes, indicando que a carga está deslocada em direção aos átomos de oxigênio. Mas, caracterizando ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e tungstênio para a formação do cluster.

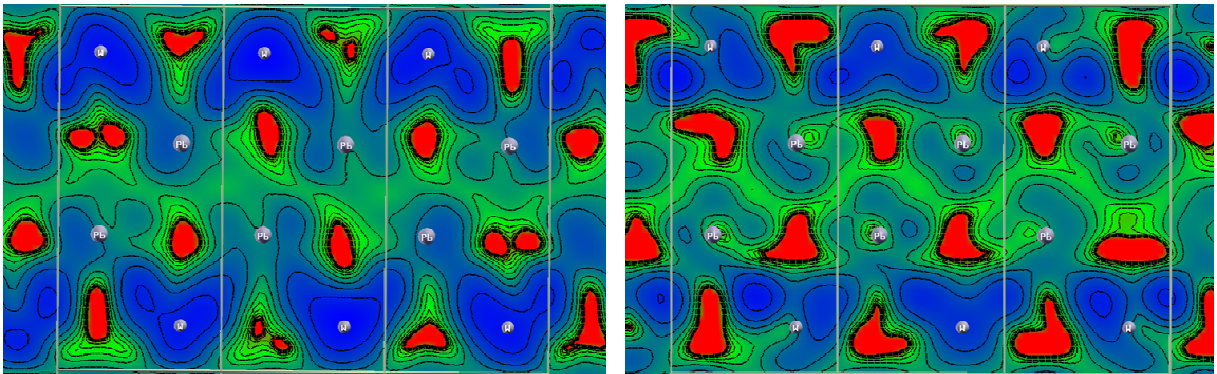


Figura 5.2.15 – MDE para os modelos teóricos: (a)  $\text{PbWO}_4\text{-C}$  e (c)  $\text{PbWO}_4\text{-W}$

### 5.3 – Tungstato de Bário ( $\text{BaWO}_4$ )

#### 5.3.1 - Propriedades Físico-Químicas do Tungstato de Bário ( $\text{BaWO}_4$ )

Os tungstatos com fórmula química  $\text{AWO}_4$  ( $\text{A}=\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$  e  $\text{Eu}$ ) despertaram interesse por apresentarem propriedades ópticas importantes para aplicações tecnológicas [69]. Entre eles,  $\text{BaWO}_4$  apresenta-se como um material como um material luminescente e com potenciais aplicações em dispositivos cintilantes [53]. Intensa banda fotoluminescente à temperatura ambiente [57], com emissão fotoluminescente na região do verde do espectro do visível [56, 51, 60].

Os métodos de síntese para a obtenção do  $\text{BaWO}_4$  apresentados pela literatura são: reações de estado sólido, Czochralski, cristalização em fluxo à alta temperatura, métodos hidrotérmico convencional e hidrotérmico assistido por microondas [53], método dos precursores poliméricos [53, 60]. A literatura descreve a cristalização eletroquimicamente de filmes de scheelitas  $\text{ABO}_4$  ( $\text{A}=\text{Ba}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  e  $\text{B}=\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ) à temperatura ambiente, em soluções de metais alcalinos terrosos, em que a dissolução anódica do substrato do metal é realizada pelo fornecimento de corrente elétrica [62].

O  $\text{BaWO}_4$  cristaliza-se na estrutura tetragonal, com grupo espacial  $I4_{1/a}$ , denominada de fase scheelita [51]. A célula unitária apresenta-se com os parâmetros de rede  $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 0,56041$  nm e  $\mathbf{c} = 1,27080$  nm [63] e volume de  $399,423 \text{ \AA}^3$  [46]. Os átomos de tungstênio são coordenados covalentemente por quatro átomos de oxigênio, apresentando-se com uma estrutura tetraédrica e o átomo de bário está coordenado ionicamente por oito átomos de oxigênio, formando um pseudocubo [51].

## 5.4 – Resultados e Discussão

### 5.4.1 – Resultados Experimentais

Serão discutidos os resultados teóricos obtidos pelas simulações computacionais realizadas no CRYSTAL09[23], juntamente com os resultados experimentais contidos na Dissertação de Mestrado de LIMA, M. V. S. [55]. Os pós de  $\text{BaWO}_4$  foram obtidos por Lima, M. V. S., através de uma síntese realizada no sistema hidrotérmico assistido por microondas (SHM), à uma temperatura de  $140^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos, sem o emprego de agente polimérico, a qual denominados de amostras padrão.

A Figura 5.4.1 ilustra o padrão de DRX para os pós de  $\text{BaWO}_4$  padrão, sintetizando no sistema HM por  $140^\circ\text{C}$ , durante 30 minutos. O difratograma ilustra os picos referentes à estrutura scheelita, com grupo espacial  $I4_{1/a}$ , conforme o JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de cartão n° 43-0646 [46]. O perfil foi obtido pelo refinamento de Rietveld realizado pelo programa GSAS (General Structure Analysis System).

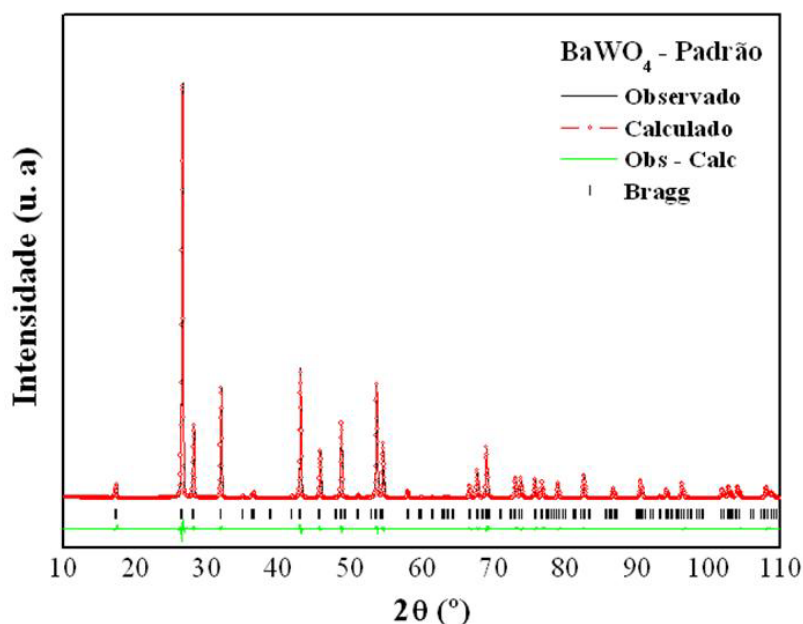


Figura 5.4.1 – Difratograma para o  $\text{BaWO}_4$ , sintetizados a  $140^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

A Tabela 5.4.1 apresenta os valores para os coeficientes de confiabilidade para o refinamento de Rietveld. Os valores apresentados para o  $R_{wp}$ ,  $R_{Bragg}$ , e  $\chi^2$ , estão de acordo com o cartão n° 43-0646. Além disso, os parâmetros de rede (**a = b** e **c**) e o volume da célula unitária apresentam-se em conformidade com os dados da literatura. Desta forma, certifica-se a qualidade do refinamento.

Tabela – 5.4.1: Coeficientes de confiabilidade dos refinamentos de Rietveld.

<b>BaWO<sub>4</sub></b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>R<sub>wp</sub> (%)</b>	<b>R<sub>Bragg</sub> (%)</b>	<b>χ<sup>2</sup></b>	<b>ref.</b>
Padrão	5,62	12,74	402,00	6,47	1,99	3,69	
HM	5,60	12,70	399,42				[53]
JCPDS 43-0646	5,61	12,70	400,21				

A Tabela 5.4.2 apresenta os parâmetros de rede e coordenadas cartesianas (**x**, **y** e **z**) obtidas pelos resultados experimentais, otimização pelos cálculos mecânico quânticos. Os valores teóricos e experimentais estão bem correlacionados, principalmente em relação aos dados da literatura. Neste trabalho, foram otimizados as coordenadas cartesianas de todos os átomos da célula unitária. Anicete-Santos et al [51], realizou a otimização dos parâmetros de rede (**a = b** e **c**) e das coordenadas cartesianas do átomo de oxigênio.

Tabela 5.4.2 - Parâmetros de rede e coordenadas atômicas.

<b>BaWO<sub>4</sub> (exp)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5,62	12,74			
Bário (Ba)			0,000	0,250	0,625
Tungstênio (W)			0,000	0,250	0,125
Oxigênio (O)			0,237	0,130	0,048
<b>BaWO<sub>4</sub> (Teórico)</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5,60	12,38			
Bário (Ba)			0,500	-0,250	-0,125
Tungstênio (W)			0,000	-0,250	0,125
Oxigênio (O)			-0,235	-0,121	-0,046
<b>BaWO<sub>4</sub> [57]</b>	<b>a = b (Å)</b>	<b>c (Å)</b>	<b>x (Å)</b>	<b>y (Å)</b>	<b>z (Å)</b>
	5,61	12,72			
Bário (Ba)					
Tungstênio (W)					
Oxigênio (O)			0,227	0,123	0,047

A Tabela 5.4.3 apresenta os valores para os modos Raman ativos obtidos pelos experimentais e teóricos para o modelo BaWO<sub>4</sub>-C.

Tabela 5.4.3 – Modos Raman ativos para o modelo teórico e os resultado experimentais do BaWO<sub>4</sub>.

SR	DR (cm <sup>-1</sup> ) <sub>Experimental</sub> [53]	DR (cm <sup>-1</sup> ) <sub>Teórico</sub>	Modos ativos Raman
<i>B<sub>g</sub></i>	62	68,74	Movimento livre O-Ba-O
<i>E<sub>g</sub></i>	74	89,96	Movimento livre O-Ba-O
<i>E<sub>g</sub></i>	101	114,67	Movimento livre O-Ba-O
<i>B<sub>g</sub></i>	132	142,92	Movimento livre O-Ba-O
<i>A<sub>g</sub></i>	149	189,03	Flexão assimétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	190	234,77	Flexão simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	332	359,27	Flexão simétrico O-W-O
<i>A<sub>g</sub></i>	330	369,13	Flexão assimétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	354	405,27	Flexão simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	344	411,37	Flexão simétrico O-W-O
<i>E<sub>g</sub></i>	793	706,77	Estiramento simétrico O-W-O
<i>B<sub>g</sub></i>	830	743,10	Estiramento assimétrico O-W-O
<i>A<sub>g</sub></i>	924	894,44	Estiramento assimétrico O-W-O

SR = Simetria do modo Raman; DR = Deslocamento Raman.

Os resultados experimentais apresentaram treze modos de vibração nos espectros Raman observados para os pós de BaWO<sub>4</sub>, conforme a Equação 5.11. Os modos de maior energia são referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos das ligações química entre os átomos O-W-O, os modos de menor energia correspondem à flexão da ligação O-W-O. Os resultados teóricos foram obtidos através dos cálculos mecânico quânticos, com o método DFT realizado com o modelo teórico do cristal de BaWO<sub>4</sub>. O modelo teórico encontra-se com alto grau de ordem estrutural. Desta forma, apresentando a contribuição de todas as ligações químicas entre os átomos do cristal. Os modos de maior energia são observados para as frequências 894,44 cm<sup>-1</sup> e 743,10 cm<sup>-1</sup>, correspondente aos estiramentos assimétrico da ligação O-W-O do grupo [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Enquanto os modos de menor energia estão a 68,74 cm<sup>-1</sup>; 89,96 cm<sup>-1</sup>; 114,67 cm<sup>-1</sup>; 142,96 cm<sup>-1</sup> referentes ao

movimento livre do O-Ba-O, respectivamente. Os treze modos Raman ativos, para os resultados experimentais e para o modelo teórico  $BaW_4O_{12}$  estão conforme a teoria de grupo para as scheelitas [46, 49, 51]. A Figura 5.4.2 ilustra a relação entre os Modos Raman ativos obtidos experimentalmente e pelos cálculos do modelo teórico para o  $BaWO_4$ . As maiores diferenças ocorrem nos modos  $E_g$  e  $B_g$  internos da ligação O-W-O do cluster  $[WO_4]^{2-}$ . A variação do método de síntese, condições de temperatura, pressão, o uso de agente polimérico, produzirá cristais com novos parâmetros, como distância e ângulo das ligações, de caráter covalente, entre os átomos de O e W. Neste caso, os Modos Raman ativos apresentarão valores distintos [46] em relação aos resultados teóricos.

LIMA, M. V. S, realizou o estudo do comportamento dos espectros de Fotoluminescência do  $BaWO_4$ , sintetizados com o agente polimérico PVP. As sínteses foram realizadas com massas diferentes desse composto, desde 1,0 g a 16,0 g. Os pós sintetizados com 16g de PVP, apresentaram a máxima emissão fotoluminescente com comprimento de onda ( $\lambda=513$  nm) e uma diminuição da  $E_{gap}$  de 4,9 eV para o pó sintetizado com 1g de PVP para 4,6 eV, sintetizado com 16,0 g de PVP [55]. A  $E_{gap}$ , na qual R. C. Lima encontrou para o  $BaWO_4$  sintetizado pelo método precursores poliméricos, valores iguais a 5,76 eV para os pós cristalinos e 5,61 e 5,23 eV para os pós moídos, respectivamente. Os  $E_{gap}$  foram calculados pelo método Wood Tauc [60] e a emissão na região do verde está em acordo com a literatura [46].

#### 5.4.2 – Resultados Teóricos

A Figura 5.4.2 ilustra a relação entre os Modos Raman ativos obtidos experimentalmente com os Modos Raman obtidos pelos cálculos teóricos para o  $BaWO_4$ . A barra de erro ilustra a diferença entre os valores para os modos teóricos e experimentais, em que as frequências referentes ao movimento livre da ligação (Ba-O) apresentam grande concordância. Podem-se citar as frequências teóricas correspondentes dos modos internos da ligação (O-W-O),  $706,77\text{ cm}^{-1}$ ;  $743,10\text{ cm}^{-1}$ ;  $894,44\text{ cm}^{-1}$  com maior diferença em relação às frequências experimentais. Os Modos Raman teóricos estão de acordo com os dados experimentais e teóricos

obtidos por cálculos *ab initio* para o  $\text{BaWO}_4$  e demais compostos da família scheelita [49].

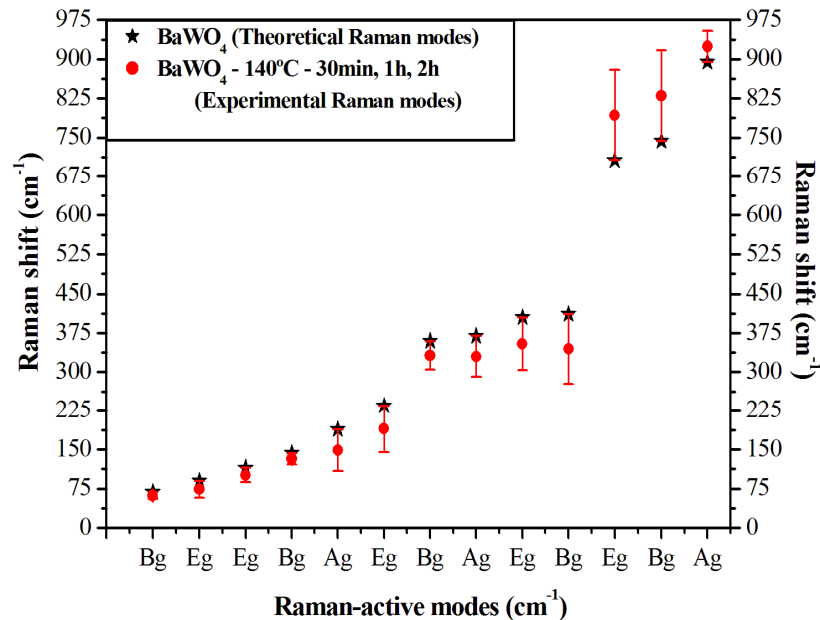


Figura 5.4.2– Modos Raman ativos para o modelo teórico e os resultados experimentais do  $\text{BaWO}_4$ .

Foi utilizado a mesma metodologia teórica para o  $\text{PbWO}_4$ . As Figuras 5.4.3, 5.4.4 e 5.4.5 ilustram as estruturas de bandas (EB) para o modelo teórico  $\text{BaWO}_4\text{-C}$ ,  $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ ,  $\text{BaWO}_4\text{-W}$ , respectivamente. A energia está plotada nas ordenadas, variando de -2,0 a 10,0 eV, em que o valor máximo para a BV e o mínimo para a BC localizam-se no ponto  $\Gamma$ , representando uma banda de “gap” direto e permitido no ponto  $\Gamma$  (GAMA). Estes modelos apresentam valores  $E_{\text{gap}}$  obtidos teoricamente iguais à 6,50; 6,20 e 5,65 eV e EF de -4,21; -4,00 e -3,58 eV, respectivamente. Os valores das  $E_{\text{gap}}$  estão em conformidade com dados teóricos [59] e experimentais [46, 62] publicados na literatura.

Os resultados teóricos apresentaram uma diminuição do  $E_{\text{gap}}$  e um aumento da EF nos modelos deslocados em relação ao modelo cristalino  $\text{BaWO}_4\text{-C}$ . Isso se deve ao surgimento de novos níveis intermediários de energia na banda de “gap”, localizada entre a BV e a BC, devido a uma desordem estrutural em função dos deslocamentos dos átomos de bário (Ba) e tungstênio (W) da célula unitária.



Esses deslocamentos, além de criar novos níveis intermediários na banda de “gap”, em decorrência a uma desordem estrutural, provocando a quebra de simetria nas BV e BC, representado pelos diagramas de EB para os modelos deslocados. Em contrapartida, a mudança significativa ocorreu no modelo BaWO<sub>4</sub>-W com deslocamento do átomo de W, formador de rede, devido a uma grande contribuição dos clusters de [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Apesar dos deslocamentos, a energia máxima da BV, a energia mínima da BC e a banda de “gap” direto permaneceram no ponto  $\Gamma$  (GAMA).

Conforme a literatura, o cluster tetraédrico distorcido favorece a formação de vacâncias de oxigênio [WO<sub>3</sub>.VÖ], responsáveis por banda de luminescência verde. Do ponto de vista experimental, a distorção em materiais sintetizados pelo método hidrotérmal assistido por microondas (SHM) são capazes de criar novos níveis acima da BV e abaixo da BC, diminuindo a banda de “gap” [59].

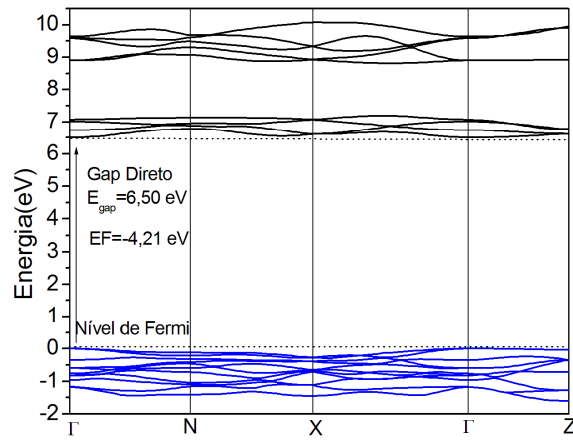


Figura 5.4.3 – EB para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-C.

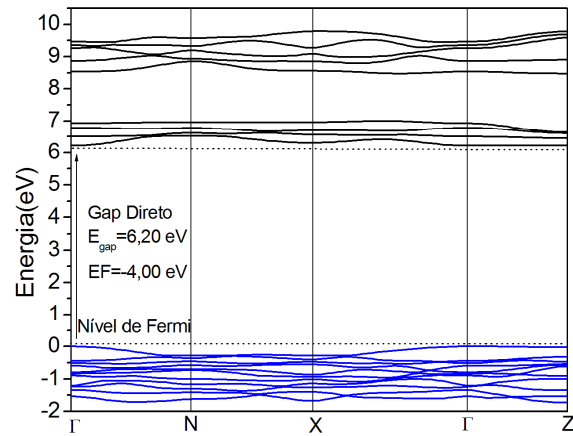


Figura 5.4.4 – EB para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-Ba.

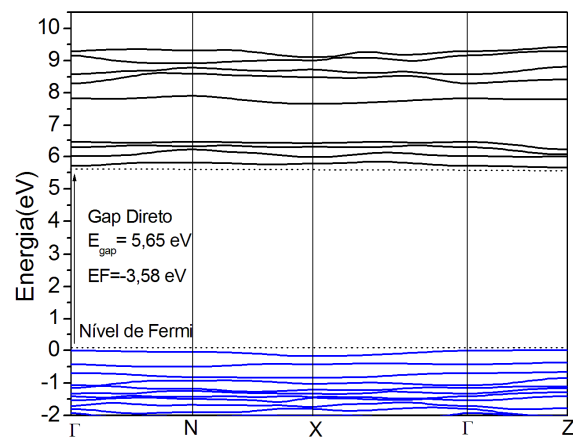


Figura 5.4.5 – EB para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-W.

As Figuras 5.4.6, 5.4.7 e 5.4.8 ilustram os DOS (Densidade de Estados) projetados para os três modelos periódicos. Os DOS foram projetados para os orbitais 2p ( $2p_x$ ,  $2p_y$  e  $2p_z$ ) dos átomos de oxigênios (O), 6p ( $6p_x$ ,  $6p_y$  e  $6p_z$ ) e 5d ( $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5d_z^2$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ) dos átomos de tungstênios (W) e 5d ( $5d_{xy}$ ,  $5d_{xz}$ ,  $5d_{yz}$ ,  $5d_z^2$ ,  $5d_{x^2-y^2}$ ) dos átomos de bário (Ba), com a variação de energia na região energia de -12,0 a 21,0 eV.

A Figura 5.4.6 ilustra o DOS do modelo cristalino,  $BaWO_4$ -C. A energia de gap é de 6,50 eV e  $E_F$  igual a -4,21 eV. Para a formação do cluster de  $[WO_4]^{2-}$ , a banda de estados do oxigênio encontra-se concentrado predominantemente na BV, enquanto a banda de estados do W encontra-se na BC. Na BV, a região de -9,0 a -4,0 eV está formada predominantemente por orbitais ligantes 2p ligantes dos átomos de oxigênios e orbitais antiligantes 5d dos átomos de tungstênios. Os orbitais ligantes 5d átomos de tungstênios interagem com os orbitais 2p ligantes dos átomos de oxigênio na região de -9,0 a -7,5 eV. Na BC, a região estados entre 2,0 e 9,0 eV está formada predominantemente pelos orbitais antiligantes 2p do oxigênio. Os orbitais ligantes 5d dos átomos de bário interagem fracamente com os orbitais 2p dos átomos de oxigênios na região em torno de 8,0 eV. O DOS ilustram que as ligações W-O para a formação do cluster  $[WO_4]^{2-}$  são mais fortes em relação às ligações (Ba-O) [51, 60, 61].

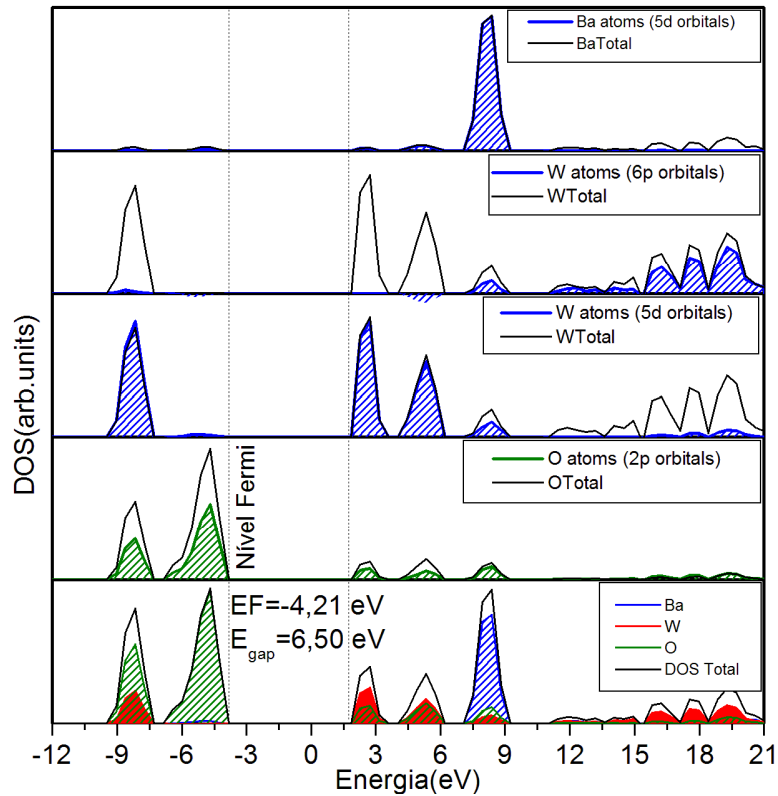


Figura 5.4.6 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-C.

A Figura 5.4.7 ilustra o DOS do modelo BaWO<sub>4</sub>-Ba, com o átomo de Ba deslocado em 0,5 Å. Este deslocamento causou uma quebra de simetria na estrutura cristalina, surgindo novos níveis intermediários na banda de gap e uma diminuição no valor de gap para 6,20 eV e E<sub>F</sub>=-4,00 eV. Na BC, os orbitais ligantes 2p dos átomos de oxigênio na região entre -9,0 a -3,0 eV. Os orbitais ligantes 5d dos átomos de Bário apresentam-se com menor interação com os orbitais ligantes 2p dos átomos de oxigênio em relação ao modelo cristalino, entre 6,0 a 9,0 eV. Isso se deve ao aumento no comprimento de das ligações entre o átomo de Bário e átomos de oxigênio da célula unitária [51].

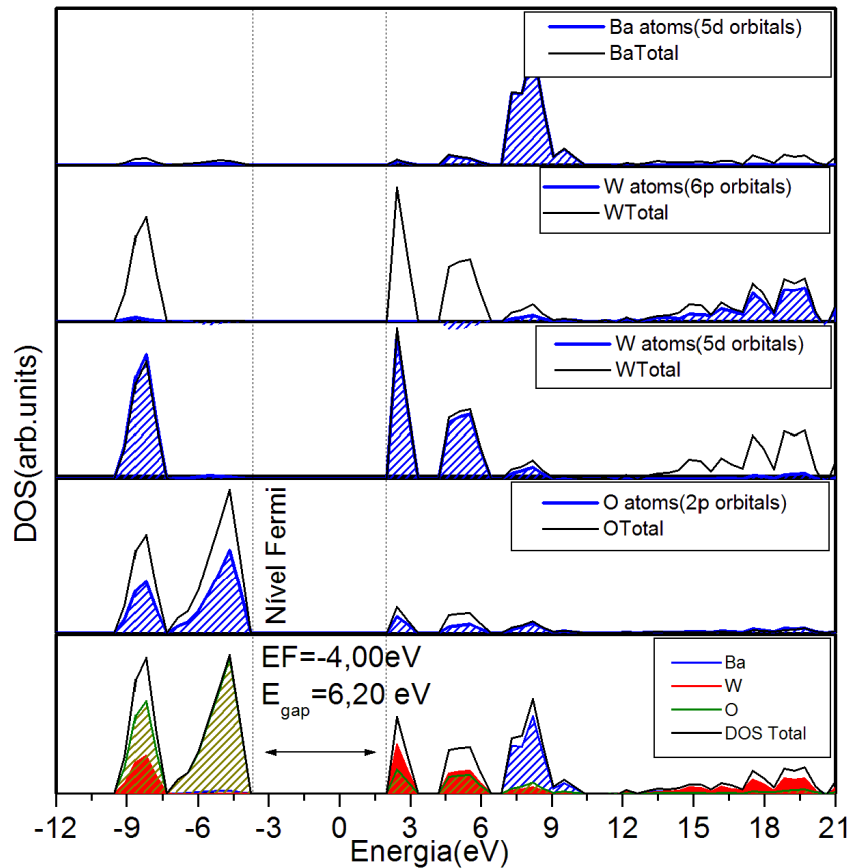


Figura 5.4.7 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-Ba.

A Figura 5.4.8 ilustra o DOS do modelo BaWO<sub>4</sub>-W, o átomo de W deslocado em 0,2 Å. Neste modelo, ocorreu uma maior quebra de simetria, causando o surgimento de novos estados localizados na banda de gap e uma maior distribuição de estados em relação ao modelo BaWO<sub>4</sub>-Ba. Isso levou a uma diminuição do gap para 5,65 eV e ao aumento da EF para -3,58 eV. Essa desordem estrutural relacionado à distorção no cluster [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>, devido à quebra da ligação W-O. Entretanto, na BV os orbitais 2p ligantes dos átomos de oxigênio interagem menos fortemente com os orbitais ligantes 5d do tungstênio na região de -10,0 a -7,5 eV em relação ao DOS do modelo BaWO<sub>4</sub>-C [51].

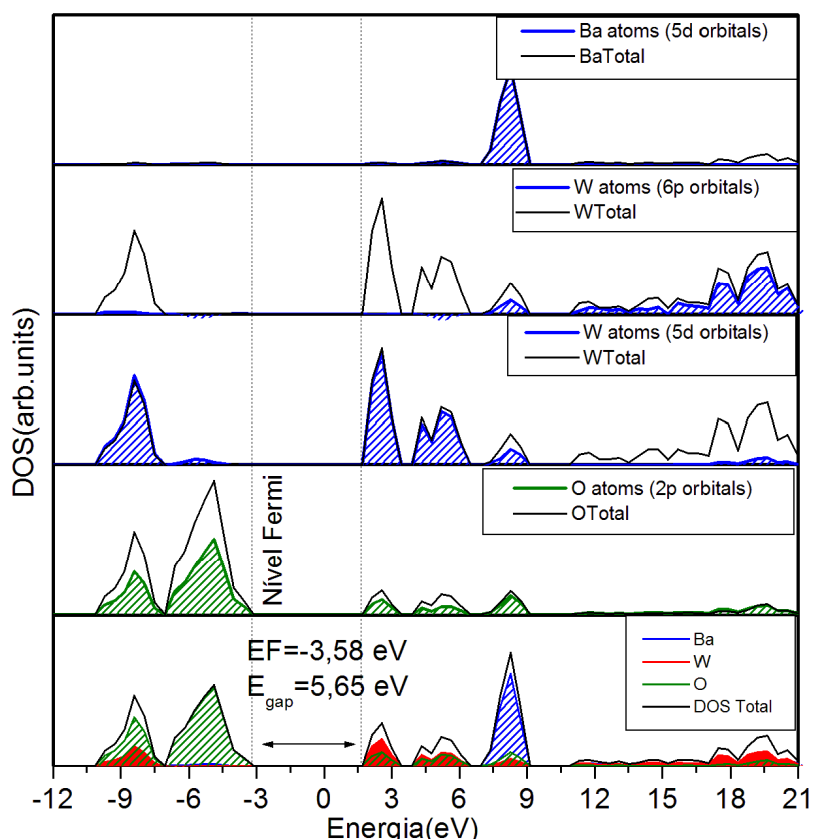


Figura 5.4.8 – Densidade de estados (DOS) para o modelo teórico BaWO<sub>4</sub>-W.

As Figuras 5.4.9 (a) e 5.4.9 (b) e 5.4.10 (c) ilustram os mapas de densidade eletrônica (MDE) no plano (011) para os modelos BaWO<sub>4</sub>-C, BaWO<sub>4</sub>-Ba e BaWO<sub>4</sub>-W, respectivamente. As regiões ilustradas em vermelho representam locais sem a presença de átomos. Nas regiões ilustradas pelas curvas de níveis com alta concentração de isolíneas, representam locais de maiores densidades eletrônicas.

O MDE para os modelos teóricos (BaWO<sub>4</sub>-C) e BaWO<sub>4</sub>-Ba estão ilustrados nas Figuras 5.4.9 (a) e 5.4.9 (b) respectivamente. Na Figura 5.4.9 (a), a região de maior densidade eletrônica está concentrada ao redor do W, átomo formador de rede, do cluster [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Neste cluster, os átomos de oxigênio e o átomo de tungstênio estão contornados pela mesma curva de nível, representando o compartilhamento de elétrons entre eles. As ligações químicas entre os átomos de oxigênio e de tungstênio do cluster [WO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> apresenta um caráter covalente. O átomo de chumbo e o átomo oxigênio não participam efetivamente da mesma curva de nível. Nesse MC, os átomos de bário e oxigênios estão unidos por uma ligação química de caráter iônico, como cargas pontuais. Certamente, com o mesmo comprimento de ligação encontrado na célula unitária do BaWO<sub>4</sub>, pelo fato do átomo

de chumbo encontrar-se circulado pela última isolínea da curva de nível que contorna o cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ .

A Figura 5.4.9 (b) ilustra o MDE para o modelo  $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ , no qual o átomo de bário foi deslocado à distância de 0,5 Å na direção Z. Conforme o MDE, o átomo de bário ficou distante dos átomos de oxigênio do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . O MDE apresenta uma nova distribuição de cargas. A maior densidade de cargas concentra-se sobre o cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ , representada pelas curvas de nível na forma circular sobre os átomos de oxigênio. O MDE ilustra curvas de níveis sobre o átomo de bário sem nenhuma isolínea em comum com a curva de nível sobre os átomos de oxigênio do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ . Isso indica o aumento do comprimento de ligação Ba-O, característica de uma ligação iônica fraca em relação a mesma de ligação do modelo cristalino ( $\text{BaWO}_4\text{-C}$ ).

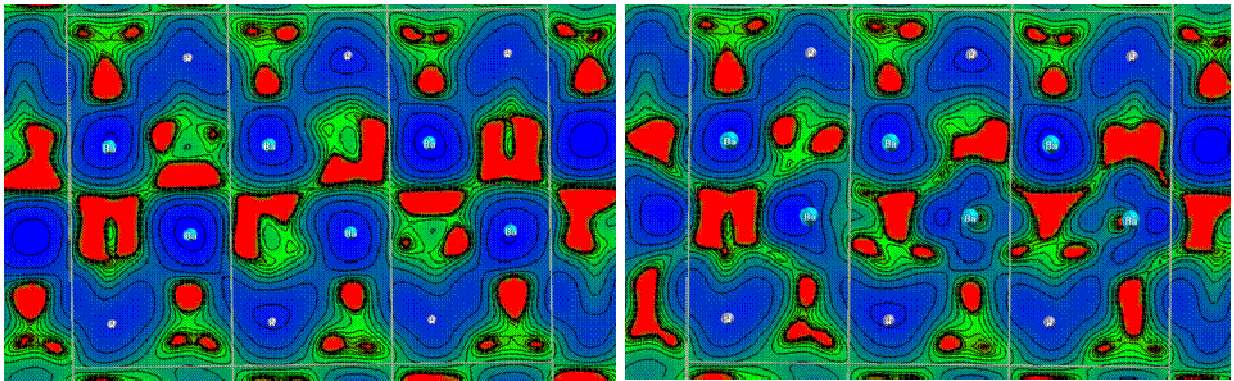


Figura 5.4.9 – MDE para os modelos teóricos: (a)  $\text{BaWO}_4\text{-C}$  e (b)  $\text{BaWO}_4\text{-Ba}$ .

Na Figura 5.4.9 (c), com o deslocamento do átomo de W em 0,2 Å. O comprimento das quatro ligações químicas entre os átomos de oxigênio e tungstênio encontram-se diferentes em relação às mesmas ligações no modelo  $\text{BaWO}_4\text{-C}$ . Isso acarretou na distorção do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$  e uma nova distribuição da densidade de cargas. O MDE apresenta essa informação através das regiões de curvas de nível divididas em isolíneas diferentes, indicando que a carga está deslocada em direção aos átomos de oxigênio. Mas, caracterizando ligações covalentes entre os átomos de oxigênio e tungstênio para a formação do cluster  $[\text{WO}_4]^{2-}$ .

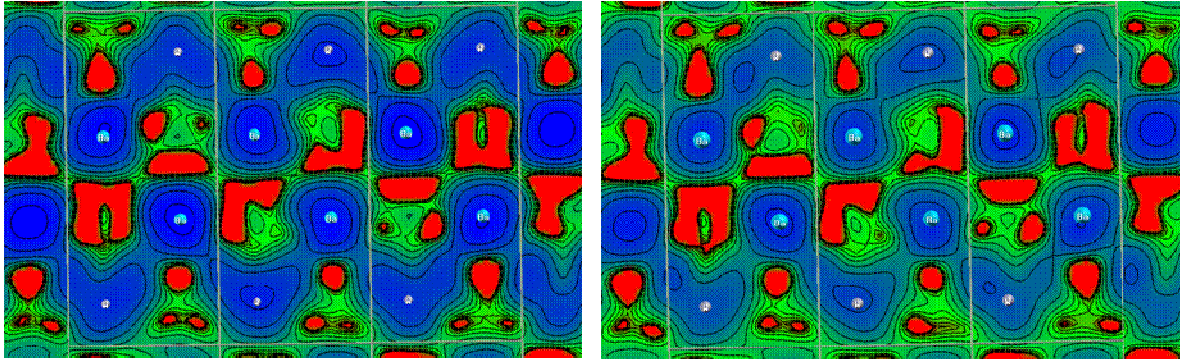


Figura 5.4.10 – MDE para os modelos teóricos: (a) BaWO<sub>4</sub>-C e (c) BaWO<sub>4</sub>-W.



## 6- Conclusões:

O estudo da fotoluminescência foi realizado através de cálculos mecânico quânticos com os modelos dos  $\text{BaWO}_4$  e  $\text{PbWO}_4$  propostos a partir dos parâmetros de rede e coordenadas cartesianas obtidos experimentalmente.

Os Modos Raman ativos teóricos para os modelos cristalinos apresentaram concordância com os resultados experimentais e com os dados publicados na literatura.

Foram relacionados os resultados dos modelos cristalinos, altamente ordenados com os modelos deslocados, simulando um defeito intrínseco na célula unitária do cristal. A fotoluminescência está diretamente associada ao grau de ordem-desordem estrutural. Na qual, o grau de desordem estrutural no sistema favorece a emissão fotoluminescente.

O modelo com os átomos deslocados apresentaram menor  $E_{\text{gap}}$ , distribuição não homogênea de cargas em relação ao modelo cristalino. Isso é devido ao surgimento de novos níveis intermediários na banda de gap, tornando o material mais fotoluminescente.

Dentre os modelos com deslocamentos na célula unitária, o modelo com o formador de rede apresentou uma maior diminuição da  $E_{\text{gap}}$  em relação ao modelo com deslocamento do modificador de rede A (A = Ba, Pb). Ao deslocar o átomo de tungstênio (W), o cluster tetraédrico  $[\text{WO}_4]^{2-}$  torna-se distorcido e com alto grau de desordem estrutural.

## 7 – Referências Bibliográficas:

- [1] ANTUNES, S. R. M.; SANTOS, J. D.; ANTUNES, A. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. “MNDO theoretical study of ethanol decomposition process on SnO<sub>2</sub> surfaces”. *Teochem.*, **357**: 153-159, 1995.
- [2] SANTOS, J. D.; “Estudo teórico da adsorção dos gás metano na superfície do Dióxido de Estanho e um modelo para o varistor à base de Óxido de Zinco e os mecanismos de degradação.” São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 1992. Dissertação de Mestrado – 142 p.
- [3] SANTOS, J. D.; LONGO, E.; BANJA, M. E.; ESPINOZA, V. A. A.; FLORES, J. V.; TAFT, C. A. “Semi-empirical studies alkaline metals-fullerene MxC<sub>60</sub>, M@C<sub>60</sub> interactions”. *Teochem.*, **713**: 161-169, 2005.
- [4] ANICETE-SANTOS, M.; SILVA, M. S.; ORHAN, E.; GÓES, M. S.; ZAGHETE, M. A.; PAIVA-SANTOS, C. O.; PIZANI, P. S.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Contribution of structural order-disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders”. *Journal of Luminescence.*, **127**: 689-695, 2007.
- [5] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; COSTA, M. G. S.; MOREIRA, M. L.; FIGUEIREDO, A. T.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “First principles calculations on the origin of Violet-blue and Green light photoluminescence emission in SrZrO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> perovskites”. *Theor Chem Acc.*, **124**: 385-394, 2009.
- [6] SILVA, I. F. *Espectroscopia de Fotoluminescência*. Campinas. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.pdf>>. Acessado em 23/04/2010.
- [7] CHAVES, A. C.; CÂMARA, M. S. C.; SALES, L. L. M.; ARAÚJO, A. G.; SANTOS, I. M. G.; MELO, D. M. A.; LONGO, E. “Influência do vanádio nas propriedades morfológicas, estruturais e fotoluminescentes do titanato de zinco (Zn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>)”. *Cerâmica.*, **51**: 296-301, 2005.

[8] NIYAMA, E.; ALENCAR, A. C.; VILA, L. D.; STUCCHI, E. B.; DAVALOS, M.R. “Filmes delgados luminescentes obtidos a partir de hidroxicarbonatos de Ítrio ativados por Európio ou Térbio”. *Química Nova.*, **27**(2): 183-187, 2004..

[9] LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; “Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural”. *Cerâmica.*, **50**: 138-144, 2004.

[10] TRANQUILIN, R. L., Estudo das propriedades micro estruturais e óptica do BaMoO<sub>4</sub> processado em hidrotermal assistido por microondas. Bauru, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia dos Materiais – UNESP - Julio Mesquita Filho, 2008. Dissertação de Mestrado, 72 p.

[11] KRÖGER, F. A. “Some aspects of the luminescence of solids.” Amsterdam, Netherlands, Elsevier Publishing Company., 1948.

[12] PINHEIRO, C. D.; PONTES, F. M.; MAGNANI, R.; PIZANI, P. S.; BOSHI, P. D.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; LONGO, E. *App. Phys, A.*, **75**: 2002) 5.

[13]<http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/luminescencia/page2.php>.

Acessado: 23/04/2012.

[14] BLASSE, G; GRABMAIER, B. C. “Luminescent Materials”. Berlin, Springer-Verlag, 1994, Cap. 3, p. 65-66.

[15] KORZHIK, M.V.; PAVLENKO, V.B.; TIMOSCHENKO, T.N.;KATCHANOV, V.A.; SINGOVSKII, A.V.; ANNENKOV, A.N.; LIGUM,V.A.; SOLSKII, I.M.; PEIGNEUX, J.P. “Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO<sub>4</sub> single crystals”. *Phys. Status Solidi A.*, **154**: 779, 1996.

[16] LEONELLI, R.; BREBNER, J.L.; “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate.” *Phys. Rev. B.*, **33**: 8649, 1986.

[17] ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; DE MAURERA, M. A. M. A.; SIMÕES, L.G.P.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A & LONGO, E. “Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of  $\text{PbWO}_4$ .” *Phys. Rev. B: Condens. Matter.*, **75**: 165105, 2007.

[18] LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SANTOS, L.P.S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; PASKOCIMAS, C. A.; DE VICENTE, F. S & HERNANDES, A. C. “Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered  $\text{SrZrO}_3$  powders.” *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 091906, 2007.

[19] MORGON, N. H & COUTINHO, K.; “Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular.” Editora Livraria da Física, São Paulo, 2007, cap 3.

[20] VIANNA, J. D. M; FAZZIO, A & CANUTO, S. Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos; Simulação Computacional. Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004, cap. 6.

[21] LEE, C. T.; YANG, W. T.; PARR, R. G. “Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron-Density”. *Physical Review B.*, **37**: 785-789, 1988.

[22] KOHN, W.; SHAM, J. “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”. *Physical Review B.*, **140** (4A): A1133-A1138, 1965.

[23] DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; D'ARCO, Ph.; LLUNELL, M. CRYSTAL06 Users Manual, University of Torino, Torino, 2006; b) <http://www.crystal.unito.it>

[24] SONG, R. T.; COLFEN, H. “Mesocrystals – ordered nanoparticle superstructures”. *Adv. Mater.*, **22**: 1301, 2010.

[25] SCZANCOSKI, J. C.; “Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO<sub>4</sub> processadas em sistemas hidrotérmicos.” São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, 2011. Tese de Doutorado, 179 p.

[25] MARQUES, A. P. A.; MOTTA, F.V.; LEITE, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ; MELO, D. M. A. “Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO<sub>4</sub> nanopowders”. J. Appl. Phys., **104**: 043505 2008.

[26] SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; ESPINOSA, J. W. M; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO<sub>4</sub> powders”. Journal of Colloid and Interface Science **330**: 227-236, 2009.

[27] SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; MARANA, N. L.; SILVA, R. O.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. “Electronic structure and optical properties of BaMoO<sub>4</sub> powders”. Current Applied Physics., **10**: 614-624, 2010.

[28] CHEN, L.; GAO, Y. “Fabrication of luminescent SrWO<sub>4</sub> thin films by a novel electrochemical method”. Materials Research Bulletin., **42**: 1823-1830, 2007.

[29] AFANASIEV, P. “Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals”. Materials Letters., **61**: 4622-4626, 2007.

[30] PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. “Synthesis of lead molybdates and lead tungstate via microwave irradiation method”. Journal of Crystal Growth., **311**: 4076-4081, 2009.

[31] FANG, Y.; XIONG, Y.; ZHOU, Y.; CHEN, J.; SONG, K.; FANG, Y.; ZHEN, X. “Structure and optical properties of cerium(III)-doped PbWO<sub>4</sub> micro-crystals synthesized by a facile wet chemical method”. Solid State Sciences., **11**: 1131-1136, 2009.

[32] CHEN, L.; GAO, Y.; ZHU, J. "Luminescent properties of BaWO<sub>4</sub> films prepared by cell electrochemical technique". *Materials Letters.*, **62**: 3434-3436, 2008.

[33] KIM, T. H.; CHO, S.; LEE, K.; JANG, M. S.; RO, J. H. "Influence of crystal growth atmosphere on the formation of color centers in PbWO<sub>4</sub> single crystals". *Applied Physics Letters.*, **81**: 3756-3758, 2002.

[34] THONGTEM, T.; KAOWPHONG, S.; THONGTEM, S. "Sonochemical preparation of PbWO<sub>4</sub> crystals with different morphologies". *Ceramics International.*, **35**: 1103-1108, 2009.

[35] CAI, A.; YANG, L.; REN, G.; CHEN, J.; XI, T.; XU, Z. "Specific heat and thermal diffusivity and conductivity of PbWO<sub>4</sub> single crystal related to its crystal orientation at (300 to 673) K". *Journal of Chemical & Engineering Data.*, **56**: 2202-2204, 2011.

[36] WAN, G.; WANG, G. "Preparation of luminescent PbWO<sub>4</sub> microcrystals with hierarchical structures by using microwave irradiation heating method". *Modern Physics Letters B.*, **24**(32): 3081-3087, 2010.

[37] HIZHNYI, Y. A.; NEDILKO, S. G.. "Investigation of the luminescent properties of pure and defect lead tungstate crystals by electronic structure calculations". *Journal of Luminescent.*, **102-103**: 688-693, 2003.

[38] CHANG, K. D.; LEE, H. J.; JANG, H. S.; CHOI, K. S.; LEE, S. Y.; CHOI, S. D. "Study of photoluminescence in lead tungstates doped with Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, and Er<sup>3+</sup> ions." *Journal of Applied Physics.*, **91**(5): 2766-2768, 2002.

[39] XIE, J. *et al.* "Influence of negative ions (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> and S<sup>2-</sup>) doping on scintillation properties of PbWO<sub>4</sub> crystals". *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.*, **604**: 527-530, 2009.

[40] GUO, X.; YANG, J.; DENG, Y.; WEI, H.; ZHAO, D. "Hydrothermal Synthesis and Photoluminescence of Hierarchical Lead Tungstate Superstructures: Effects of Reaction Temperature and Surfactants". *Eur. J. Inorg. Chem.*, **40**: 1736-1742, 2010.

- [41] CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALBARICI, V. C.; MATOS, J. M. E.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "Synthesis, characterization, structural refinement and optical absorption behavior of  $\text{PbWO}_4$  powders". *Materials Science and Engineering B.*, **150**: 18-25, 2008.
- [42] WANG, G.; HAO, C.; ZHANG, Y. "Microwave-assisted synthesis and characterization of luminescent lead tungstate microcrystals". *Materials Letters.*, **62**: 3163-3166, 2008.
- [43] LEI, F.; *et al.* "Surfactant-Assisted Hydrothermal Synthesis, Physical Characterization, and Photoluminescent of  $\text{PbWO}_4$ ". *Crystal Growth & Design.*, **9**(8): 3730-3736, 2008
- [44] WANG, R.; LIU, C.; ZENG, J.; LI, K.; WANG, H.; "Fabrication and morphology control of  $\text{BaWO}_4$  thin films by microwave assisted chemical bath deposition." *Journal of Solid State Chemistry.*, **182**: 677-684, 2009.
- [45] WANG, G.; WAN, G. "Structures and luminescence properties of  $\text{PbWO}_4$  microcrystals prepared by the microwave irradiation method". *Journal of Alloys and Compounds.*, **484**: 505-509, 2009.
- [46] CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESPINOSA, J. W.M.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; LONGO, E. "Photoluminescent behavior of  $\text{BaWO}_4$  powders processed in microwave-hydrothermal." *Journal of Alloys and Compounds.*, **474**: 195-200, 2009.
- [47] J. C. SCZANCOSKI; L. S. CAVALCANTE; M. R. JOYA; J. A. VARELA; P. S. PIZANI; E. LONGO. " $\text{SrMoO}_4$  powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties". *Chemical Engineering Journal* **140**: 632-637, 2008.
- [48] SCZANCOSKI, J. C.; BOMIO, M. D. R.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; LI, M. S.; ANDRÉS, J. "Morphology and

Blue Photoluminescence Emission of  $\text{PbMoO}_4$  Processed in Conventional Hydrothermal". J. Phys. Chem. C., **113**: 5812-5822, 2009.

[49] MANJÓS, F. J.; ERRANDONEA, D.; GARRO, N.; PELLIECER-PORRES, J.; RODRÍGUES-HERNÁNDES, P. ; RADESCU, S.; LÓPEZ-SOLANO, J.; MUJICA, A. "Lattice dynamics study of scheelite tungstates under high pressure I.  $\text{BaWO}_4$ ." Phys. Rev. B., **74**:144111, 2006.

[50] ERRANDONEA, D.; MAJÓN, J. F.; "On the ferroelastic nature of the scheelite-to-fergusonite phase transition in orthotungstates and orthomolybdates." Materials Research Bulletin., **44**: 807-811, 2009.

[51] ANICETE-SANTOS, M.; PICON, F. C.; ALVES, C. N.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. "The Role of Short-Range Disorder in  $\text{BaWO}_4$  Crystals in the Intense Green Photoluminescence." J. Phys. Chem. C., **115**: 12180-12186, 2011.

[52] KAOWPHONG, S.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. "Characterization of Micro-Crystalline Lead Tungstate with Different Morphologies Produced by the Sonochemical Process." Russian Journal of Inorganic Chemistry., **55**(4): 577-582, 2010.

[53] WANG, G; HAO, C.; "Fast synthesis and morphology control of lead tungstate microcrystals via a microwave-assisted method." Materials Research Bulletin., **44**: 418-421, 2009.

[54] LONGO, V. M.; *et al.*; "A Joint Experimental and Theoretical Study on the Nanomorphology of  $\text{CaWO}_4$  Crystals." J. Phys. Chem. C., **115**: 20113-20119, 2009.

[55] LIMA, M. V. S. "Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do  $\text{BaWO}_4$ ". São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 81 p.

[56] ORHAN, E.; *et al.* "Towards an insight on the photoluminescence of disorder  $\text{CaWO}_4$  from a joint experimental and theoretical analysis". Journal of Solid State Chemistry., **178**: 1284-1291, 2005.



[57] TYAGI, M.; SINGH, S. G.; CHAUHAN, A. K.; GADKARI, S. C.; “First principles calculation of optical properties of BaWO<sub>4</sub>: A study by full potential method”. *Physica B.*, **405**: 4530-4535, 2010.

[58] LÁZARO, S. R; “Estudo da estrutura eletrônica dos materiais PbTiO<sub>3</sub> e Pb1-XMXTiO<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba)”. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCAR, 2006. Tese de Doutorado, 97 p.

[59] GARCIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; BELTRÁN, A.; AVANSI, W. “Presence of excited electronic state in CaWO<sub>4</sub> crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation”. *Journal of Applied Physics.*, **110**: 043501, 2011.

[60] LIMA, R. C; ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M. A. M. A.; SOUZA, A. G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. “Photoluminescent property of mechanically milled BaWO<sub>4</sub> powder.” *Journal of Luminescence.*, **126**: 741-746, 2007.

[61] RANGAPPA, D.; FUJIWARA, T.; YOSHIMURA, M. “Synthesis of highly crystallized BaWO<sub>4</sub> film by chemical reaction method at room temperature”. *Solid State Sciences.*, **8**: 1074-1078, 2006

[62] R. DONGGANG.; *et al.* “Optical phonon modes and transmissivity in BaWO<sub>4</sub> single crystal.” *Cryst. Res. Technology.*, **41**(12): 1189-1193, 2006