

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

**“EFEITO DE DIFERENTES SOLVENTES NAS
PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO CaMoO_4 ”**

Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho*

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

Orientador: Dr Elson Longo

*** bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2013

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

B748ed

Botelho, Gleice Lorena Gonçalves Tavares.
Efeito de diferentes solventes nas propriedades
fotoluminescentes do $C_aM_bO_4$ / Gleice Lorena Gonçalves
Tavares Botelho. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
69 f.

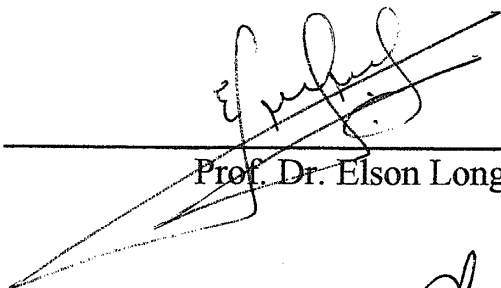
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2013.

1. Físico-química. 2. Propriedade fotoluminescente. 3.
Molibdato de cálcio. I. Título.

CDD: 539 (20^a)

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

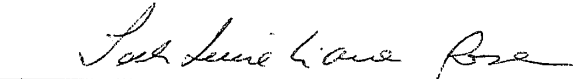
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico da candidata Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho, realizada em 02 de agosto de 2013:



Prof. Dr. Elson Longo da Silva



Prof. Dr. Mario Godinho Junior



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa

Dedico este trabalho:

A minha mãe Elenita;

A minha avó Helena;

A minha irmã Glenda.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Elson Longo pela orientação e confiança.

Aos meus colegas do Liec pelos conselhos, sugestões e conversas sobre o trabalho realizado.

Aos técnicos do Liec pela ajuda na realização das medidas de Difração de Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

Ao Prof. Dr. Maximus Siu Li pelas medidas de Fotoluminescência realizadas em seu laboratório no IFSC.

A minha mãe Elenita e avó Helena pela carinho e apoio.

A minha irmã Glenda pelo constante incentivo.

Ao departamento de química da UFSCar.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Lista de abreviaturas e símbolos

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CaMoO ₄	Molibdato de cálcio
cm	Centímetro
CP	Coprecipitação
DRX	Difração de raios X
EG	Etileno glicol
E _{gap}	Band gap
eV	Elétron volts
FL	Fotoluminescência ou fotoluminescente(s)
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
FT-Raman	Espectroscopia Raman com transformada de Fourier
h	Hora
m	Metro
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minutos
nm	Nanômetro
s	Segundos
SM	Solvotérmico assistido por micro-ondas
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta-visível.
1.3 PD	1.3 Propanodiol

Lista de tabelas

TABELA 1.1 – Tipos de luminescência.....	2
TABELA 1.2 - Fator de perda ($\tan \delta$) para diferentes solventes em 2,54 GHz e 20°C.....	10
TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de CaMoO_4	13
TABELA 4.1 - Valor dos tamanhos médios dos cristalitos para as amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por microondas.....	25
TABELA 4.2 - Refinamentos das amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por microondas.....	29
TABELA 4.3 - Coordenadas atômicas das amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por microondas.....	30
TABELA 4.4 - Frequências dos modos ativos no Raman para as amostras de CaMoO_4	36
TABELA 4.5 - Modos ativos no Raman para amostras citadas na literatura para diferentes métodos de síntese.....	37
TABELA 4.6 - Modos ativos no Infravermelho para o CaMoO_4 obtidas neste trabalho e para outras amostras citadas na literatura para diferentes métodos de síntese.....	41
TABELA 4.7 - Valores do E_{gap} para as amostras de CaMoO_4 obtidas neste trabalho e outros valores reportados na literatura por diferentes métodos.....	47
TABELA 4.8 - Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução dos espectros de fotoluminescência.....	61

Lista de figuras

FIGURA 1.1 - Possibilidade de composição de spins para um par de elétrons: (a) estado eletrônico fundamental singleto, (b) estado singleto excitado e (c) estado tripleto excitado.....	3
FIGURA 1.2 - Diagrama de Jablonski de nível de energia para um sistema fotoluminescente.....	4
FIGURA 1.3 - Representação esquemática dos modelos de (a) Blasse, (b) Korzhik, (c) Leonelli e de (d) Banda Larga.....	6
FIGURA 1.4 - Representação esquemática do CaMoO_4 ilustrando os clusters $[\text{CaO}_4]$ e $[\text{MoO}_8]$	7
FIGURA 1.5 - Dois mecanismos de aquecimento sob irradiação de micro-ondas: (a) polarização dipolar e (b) condução iônica.....	9
FIGURA 3.1 - Adaptação de um micro-ondas doméstico para síntese pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.....	14
FIGURA 3.2 - Fluxograma dos dois métodos usados para a obtenção de CaMoO_4 : (a) Síntese por coprecipitação; (b) solvotérmico assistido por microondas.....	16
FIGURA 3.3 - Gráfico de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ versus $h\nu$ para o cálculo da estimativa do <i>band gap</i>	20
FIGURA 4.1 - Difractogramas de raios X para as amostras obtidas por coprecipitação durante 30 e 60 minutos em (a) etileno glicol (b) 1,3 propanodiol.....	23
FIGURA 4.2 Difractogramas de raios X para as amostras obtidas por processamento solvotermal assistido por microondas durante 10, 30 e 60 minutos em (a) etileno glicol e (b) 1,3 propanodiol.....	24
FIGURA 4.3 - Refinamento estrutural de Rietveld para as amostras de CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação, usando como solvente o (a, b) Etileno glicol e o (c, d) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese.	27

FIGURA 4.4 Refinamento estrutural de Rietveld para as amostras de CaMoO_4 obtidos pelo método solvotermal assistido por micro-onda, usando como solvente o (a, b, c) Etileno glicol e o (d, e, f) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese.....	28
FIGURA 4.5 - Espectro Raman para o CaMoO_4 obtido pelo método de coprecipitação, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.....	33
FIGURA 4.6 Espectro Raman para o CaMoO_4 obtido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 propanodiol.....	34
FIGURA 4.7 Espectros de Infravermelho entre o número de onda de 400 a 2000 cm^{-1} para os pós de CaMoO_4 obtido pelo método de coprecipitação, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.....	39
FIGURA 4.8 Espectros de Infravermelho no intervalo de comprimento de onda de 400 a 2000 cm^{-1} para os pós de CaMoO_4 obtido pelo método solvotermal microondas, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.....	40
FIGURA 4.9 - Materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos e (b) níveis profundos.....	43
FIGURA 4.10 - - Espectro de reflectância difusa no intervalo de 200-800 nm para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol obtidas durante 30 e 60 min.....	44
FIGURA 4.11 - - Espectro de reflectância difusa no intervalo de 200-800 nm para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol, obtidos durante 10, 30 e 60nm.....	45
FIGURA 4.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas por coprecipitação durante 30 min utilizando como solvente (a,b) Etileno glicol e (c,d) 1,3 Propanodiol.....	49
FIGURA 4.13 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas	

durante 60 min pelo método de coprecipitação usando como solvente o etileno glicol.....	50
FIGURA 4.14 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas durante 60 min pelo método de coprecipitação usando como solvente o 1,3 propanodiol.....	51
FIGURA 4.15 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 10 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.....	52
FIGURA 4.16 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 30 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.....	53
FIGURA 4.17 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 60 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.....	54
FIGURA 4.18 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 60 min, usando como solvente o etileno glicol.....	55
FIGURA 4.19 - Espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol com tempo de síntese de 30 e 60 min.....	57
FIGURA 4.20 - Espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol com tempo de síntese de 10, 30 e 60 min.....	58
FIGURA 4.21 - Deconvolução dos espectros para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a, b) Etileno glicol e o (b, c) 1,3	

Propanodiol, em função do tempo de síntese.....60

FIGURA 4.22 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotermal assistido por microondas usando como solvente o (a, b, c) Etileno glicol e o (d, e, f) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese..60

FIGURA 4.23 - Modelo proposto para explicar a origem da emissão fotoluminescente a temperatura ambiente para as amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotérmico assistido por micro-ondas.....62

Resumo

EFEITO DE DIFERENTES SOLVENTES NAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DO CAMO₄. CaMoO₄ vem sendo muito estudado devido as suas emissões luminescentes na região do visível do espectro eletromagnético, apresentando potencial para aplicação tecnológicas como *lasers*, diodos emissores de luz e lâmpadas. O solvente e o método utilizado na síntese são importantes no controle da morfologia dos pós obtidos. Portanto, nesse trabalho de mestrado obteve-se amostras de CaMoO₄ pelo método de coprecipitação e solvotérmico assistido por microondas, usando como solvente o etileno glicol e o 1,3 propanodiol. Os resultados experimentais demonstraram que os padrões de difração de raios X e os modos vibracionais ativos no Raman e no infravermelho provam que todos os pós apresentam estrutura tetragonal do tipo scheelita. O Refinamento de Rietveld sugeriu a existência de distorções em ambos os *cluster* de [MoO₄] e [CaO₈]. Os espectros de absorção na região do ultravioleta visível indicaram a presença de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*, os quais podem ser provenientes de defeitos estruturais dos materiais. As imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão e microscopia eletrônica de transmissão revelaram a obtenção de partículas aglomeradas e em escala nanométrica. As amostras quando excitadas com comprimento de onda de 350 nm exibiram emissões fotoluminescentes de banda larga na região do azul e/ou verde do espectro eletromagnético.

Abstract

EFFECT OF DIFFERENT SOLVENTS IN THE PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF CaMoO_4 . The CaMoO_4 has been extensively studied due to its luminescent emissions in the visible region of the electromagnetic spectrum at room temperature, presenting potential for technological applications including lasers, light emitting diodes and lamps. The solvent and the method utilized in the synthesis are important in the control of the obtained powders morphology. Therefore, in this master's thesis CaMoO_4 samples were obtained by microwave-assisted solvothermal and coprecipitation method, using ethylene glycol and 1,3-propanediol as solvent. As experimental results, the X-ray diffraction patterns and Infrared and Raman-active vibration modes proved that all powders have a scheelita-type tetragonal structure. The Rietveld refinements suggested the existence of distortion both $[\text{MoO}_4]$ and $[\text{CaO}_8]$ clusters. The ultraviolet-visible absorption spectra indicated the presence of intermediary energy levels within the band gap, which are arising from structural defects in the materials. Field-emission gun scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images revealed the obtainment of nanoscale and agglomerated particles. When excited with 350 nm wavelength, all samples exhibited broadband photoluminescence emissions in the region of the blue and/or green of the electromagnetic spectrum.

Sumário

1 - Introdução.....	1
1.1- Luminescência.....	2
1.2 - Estrutura Cristalina dos Molibdatos.....	6
1.3 - Métodos de Obtenção do CaMoO_4	7
1.3.1 - Aquecimento por Microondas.....	8
2 - Objetivos.....	12
3 - Procedimento Experimental.....	13
3.1 - Reagentes.....	13
3.2 - Síntese dos Pós Cerâmicos de CaMoO_4	13
3.3 - Técnicas de Caracterização dos Pós de CaMoO_4	16
3.3.1 - Difração de Raios-X (DRX).....	16
3.3.1.1 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld.....	17
3.3.1.2 - Calculo do tamanho médio de cristalito.....	18
3.3.2 - Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	18
3.3.3 - Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR).....	19
3.3.4 - Espectroscopia de Absorção na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	19
3.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
3.3.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	21
3.3.7 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	21
4 - Resultados e Discussão.....	22
4.1 - Difração de Raios X.....	22
4.1.1 - Cálculo do tamanho médio de cristalito.....	25

4.1.2 - Cálculo refinamento de Rietveld.....	26
4.2 - Espectroscopia Raman.....	31
4.3 - Espectroscopia de Infravermelho (IR).....	38
4.4 - Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis).....	42
4.5 – Morfologia.....	47
4.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência.....	56
5 - Conclusão.....	63
Referências Bibliográficas.....	64

1 - Introdução

Os molibdatos tem se destacado devido as suas propriedades ópticas, incluindo a luminescência. Esses óxidos cerâmicos apresentam potencial para aplicações tecnológicas como *WLEDs* (*white light-emitting diodes*)¹, *LASERs* (*Light Amplification by Stimulated Emission Radiation*)², cintiladores³, entre outros. O molibdato de cálcio (CaMoO_4) vem sendo muito estudado por apresentar emissões luminescentes na região do azul e/ou verde do espectro eletromagnético em temperatura ambiente, quando excitado com fótons de comprimento de onda no intervalo de 240 a 537 nm^{4; 5}.

Na literatura existem diversos trabalhos abordando o estudo estrutural e ópticos do CaMoO_4 , obtido por diferentes métodos. Ryu et al.⁶ obtiveram pós de tamanhos nanométricos de CaMoO_4 pelo método do citrato complexo modificado usando radiação de microondas. Esses autores atribuíram a emissão fotoluminescente (FL) as transições de transferência de carga dentro do complexo MoO_4^{2-} e a maior intensidade FL foi associada ao sistema com tamanho reduzido de partículas e morfologia homogênea. Já, Wang et al.⁷, concluíram que a emissão FL das nanopartículas de CaMoO_4 sintetizadas pelo método do sal fundido está diretamente relacionada com o tamanho de partícula, ou seja, quando menor o tamanho de partícula maior a emissão FL. Campos et al.⁸, analisaram a dependência da emissão FL com a ordem-desordem dos pós de CaMoO_4 obtidos pelo método do precursor polimérico. Segundo esses autores, a emissão FL dos pós desordenados está associada a vacância de oxigênio, o que leva ao surgimento de novos níveis na região proibida do *band gap*. Já, a emissão FL dos pós ordenados de CaMoO_4 foi atribuída a ligeiras distorções do tetraedro $[\text{MoO}_4]$. Marques et al.⁹, sintetizaram cristais de CaMoO_4 pelo método de coprecipitação processado pelo sistema hidrotermal/solvotermal assistido por microondas e estudaram o efeito das diferentes proporções de solventes (água/etileno glicol) no crescimento desses cristais e nas suas propriedades FL. Esses autores concluíram que a emissão FL está associada a distorções no tetraedro $[\text{MoO}_4]$, distribuição de tamanho de cristal, orientação cristalográfica e a morfologia.

Os trabalhos descritos anteriormente mostram que o mesmo material obtido por diferentes métodos pode apresentar mudanças em suas propriedades ópticas e que o estudo da ordem/desordem, distribuição de tamanho, orientação

cristalográfica e da morfologia podem levar a um melhor entendimento dessas propriedades.

1.1 - Luminescência

Um material luminescente, também chamado de fósforo, pode ser definido como um composto capaz de converter certos tipos de energia em radiação eletromagnética, resultante da excitação dos seus átomos, moléculas ou cristais. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente é geralmente observado na região do visível, mas pode também ocorrer em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como, no ultravioleta e no infravermelho. A luminescência pode ser observada em todas as fases da matéria (sólido, líquido e gasoso), tanto para compostos inorgânicos quanto orgânicos ¹⁰.

A luminescência pode ser classificada pelas fontes de energia usada na excitação do material (TABELA 1.1) ^{11; 12}.

TABELA 1.1 - Tipos de luminescência.

Tipo de luminescência	Fonte de excitação
Fotoluminescência	Fótons cujo comprimento de onda estão localizados na região do Ultravioleta-Visível
Catodoluminescência	Feixes de elétrons ou raios catódicos
Triboluminescência	Energia mecânica
Quimioluminescência	Energia proveniente de reações químicas
Luminescência por raios	Raio X
Bioluminescência	Energia proveniente de mecanismos biológicos
Eletroluminescência	Energias provenientes de tensões elétricas

Dentre os tipos de luminescência, a fotoluminescência tem se destacado por abranger dois fenômenos importantes, a fluorescência e a fosforescência. Na fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança de spin (estado fundamental singleto para estado excitado singleto), resultando em estados excitados com curto tempo de vida ($<10^{-5}$ s). Já na fosforescência ocorre a mudança no spin eletrônico (estado fundamental singleto para estado excitado tripleto) e o tempo de vida dos estados excitados são

maiores, muitas vezes da ordem de segundos e até mesmo minutos ($>10^{-4}$ s) (FIGURA 1.1) ¹³.

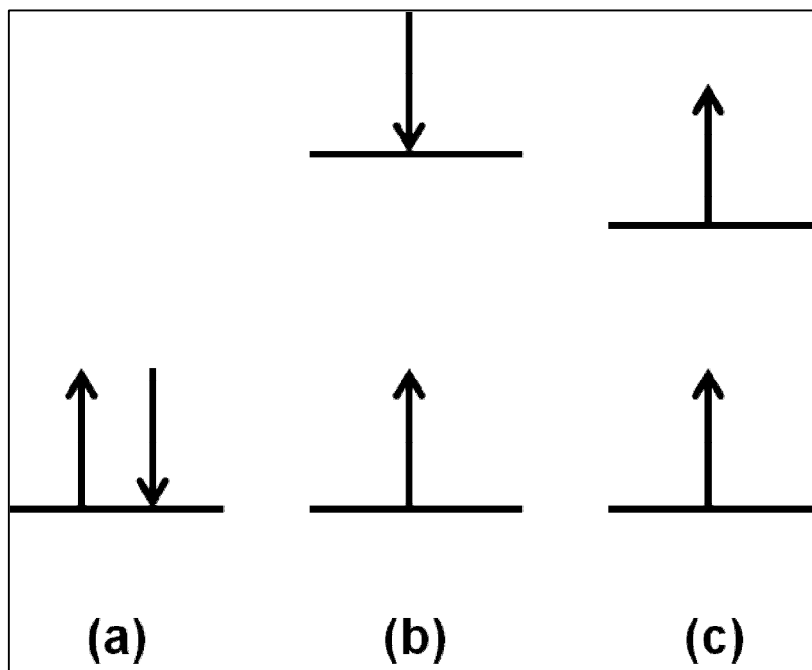


FIGURA 1.1 - Possibilidade de composição de spins para um par de elétrons: (a) estado eletrônico fundamental singlete, (b) estado singlete excitado e (c) estado tripleto excitado ¹³.

O mecanismo de excitação e emissão de um material hipotético é representado pelo diagrama de nível de energia chamado de diagrama de Jablonski (FIGURA 1.2). Neste diagrama estão representados os seguintes estados eletrônicos: singlete fundamental (S_0), primeiro singlete excitado (S_1), segundo singlete excitado (S_2) e tripleto excitado (T_1). Em cada um destes estados eletrônicos pode existir vários subníveis que representam estados vibracionais diferentes ¹³.

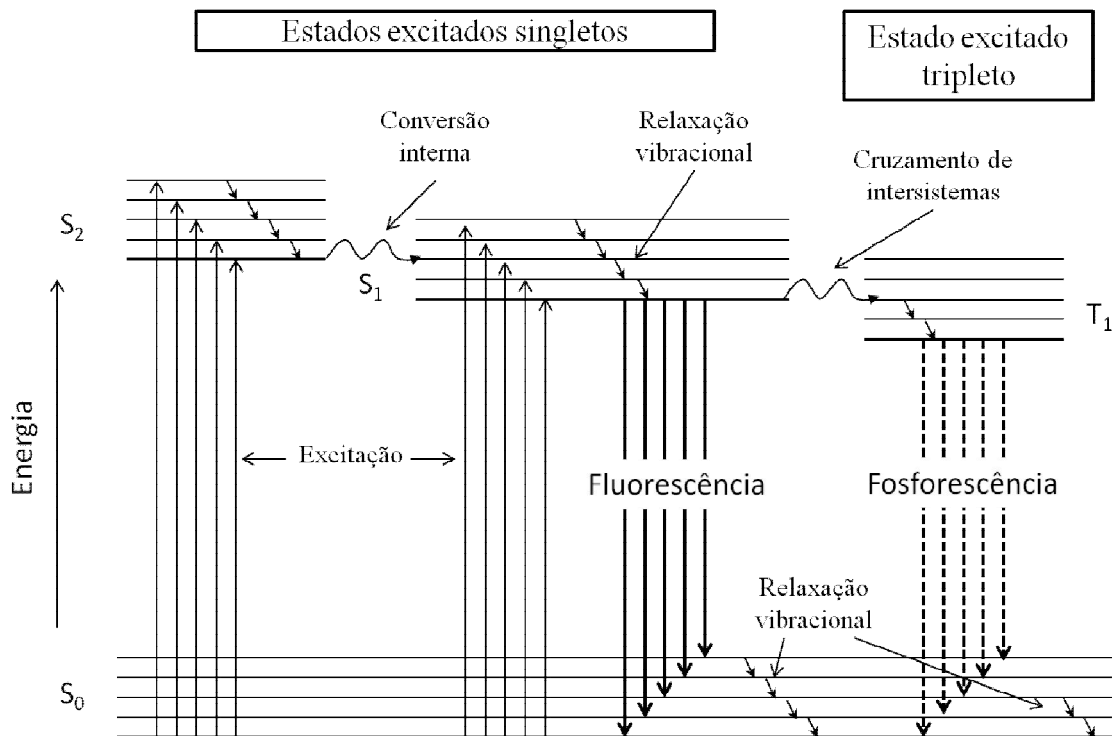


FIGURA 1.2 - Diagrama de Jablonski de nível de energia para um sistema fotoluminescente¹³.

A fluorescência e a fosforescência são formas radiativas de decaimento de elétrons excitados, pois envolvem a liberação de fótons. Porém, outras formas de transições não radiativas podem ocorrer, como por exemplo, relaxação vibracional, conversão interna e o cruzamento de intersistemas (FIGURA 1.2)¹³.

A relaxação vibracional consiste na dissipação da energia entre sítios vizinhos. Na conversão interna ocorre o cruzamento de estados com mesma multiplicidade, assim os níveis vibracionais de um estado eletrônico de mais baixa energia se superpõem aos níveis vibracionais de outro estado eletrônico de maior energia para o qual o elétron foi excitado. Com isso, o elétron pode decair para o estado eletrônico de menor energia, sem emitir radiação através da dissipação de energia entre sítios vizinhos. Já, no cruzamento de intersistemas ocorre o cruzamento entre estados eletrônicos de diferentes multiplicidades. Como acontece na conversão interna, a probabilidade de cruzamento de intersistemas é aumentada se os níveis vibracionais dos dois estados se sobrepõem¹³.

Nos últimos anos, a literatura tem reportado vários modelos que buscam interpretar os mecanismos responsáveis pelo processo de emissão FL. Dentre esses modelos, destacam-se:

Modelo de Blasse e Grabmaier ¹⁰: antes do processo de excitação a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) apresentam níveis característicos no estado fundamental, não apresentando novos níveis na região proibida do band gap. Após a excitação criam-se elétrons e buracos livres e em seguida esses buracos são aprisionados por centros luminescentes na BV. Parte dos elétrons são aprisionados na BC em centros de armadilhamento de elétrons. Só então, ocorre a recombinação elétron-buraco, levando à emissão FL (FIGURA 1.3 a).

Modelo de Korzhik et al. ¹⁴: com base nos resultados de UV-Vis observou-se a existência de novos níveis eletrônicos na região proibida do band gap, devido à presença de defeitos localizados, tais como vacâncias de oxigênio, torção na rede, entre outros (FIGURA 1.3 b).

Modelo de Leonelli e Brebner ¹⁵: esse modelo é um aperfeiçoamento do modelo de Korzhik et al. em que os elétrons existentes nos novos níveis eletrônicos na região proibida do *band gap* são promovidos para a BC pela absorção de um fóton, ocorrendo então a formação de “*polarons*”. Esses “*polarons*” interagem com os buracos auto-armadilhados no cristal (impurezas e defeitos) e formam “*excitons*” auto-armadilhados, contribuindo para a emissão FL na região do visível (FIGURA 1.3 c).

Recentemente, um novo modelo foi criado a fim de explicar a emissão fotoluminescente dos materiais, intitulado de modelo de banda larga ¹⁶. Esse modelo sugere a existência de níveis intermediários entre a BV e a BC devido a defeitos pontuais, tais como vacâncias de oxigênio e distorções na rede. Os elétrons que ocupam os níveis intermediários já estão no estado excitado singlete ou triplete, e durante o processo de absorção do fóton existe uma promoção desses elétrons para diferentes níveis de energia. Esses níveis intermediários levam à redução do *band gap*. A volta desses elétrons ao nível inicial de energia ocasiona a emissão FL (FIGURA 1.3 d).

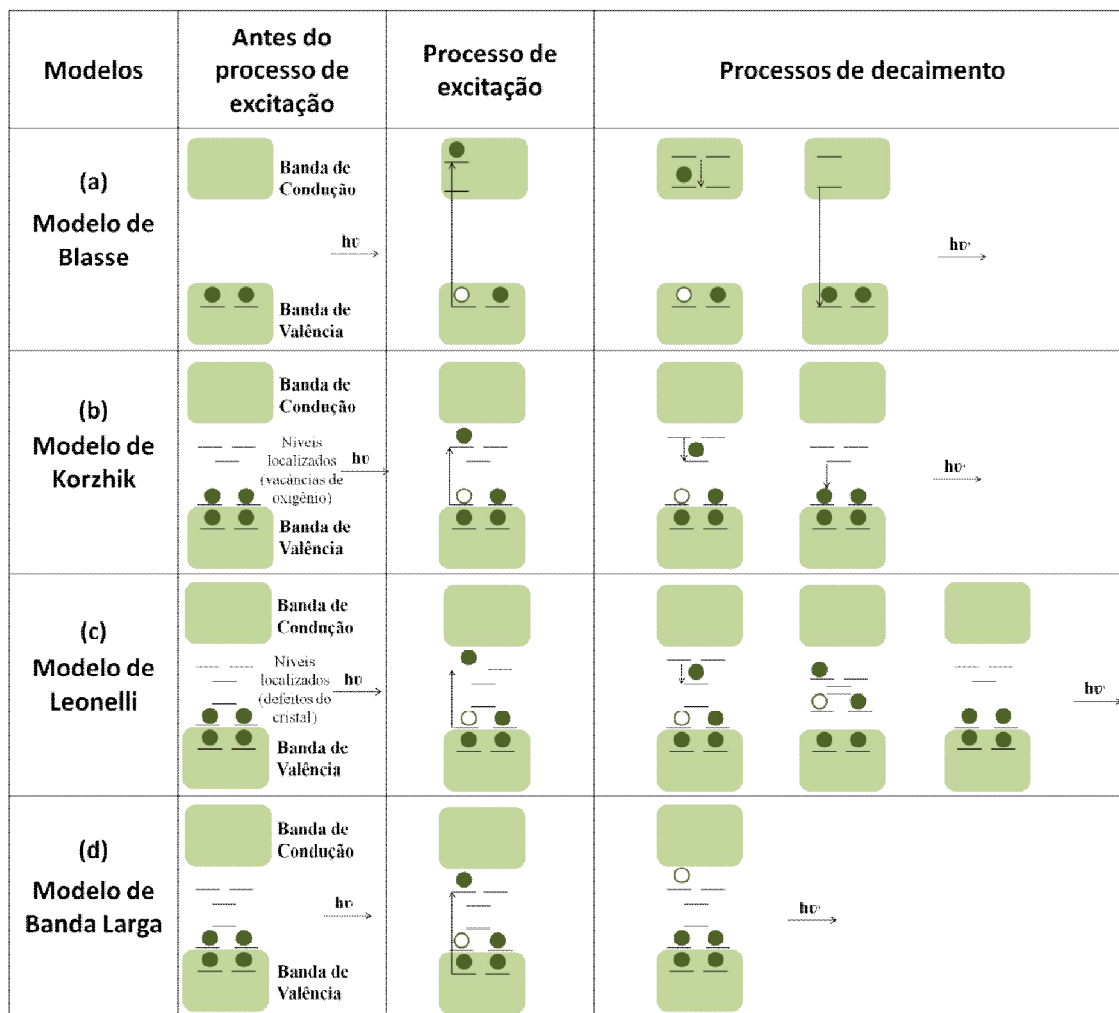


FIGURA 1.3 - Representação esquemática dos modelos de (a) Blasse, (b) Korzhik, (c) Leonelli e de (d) Banda Larga.

1.2 - Estrutura Cristalina dos Molibdatos

Os molibdatos que apresentam fórmula geral MeMoO_4 se distribuem em duas classes: a scheelita e a wolframita. Molibdatos com cátions bivalentes iônicos ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}$ e Sr) tendem a ter estrutura tetragonal do tipo scheelita, enquanto aqueles com cátions de metais de transição ($\text{Me} = \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ e Ni) geralmente tem estrutura monoclinica do tipo wolframita. Em que o Mo (molibdênio) é o cátion formador de rede e o Me é o cátion modificador de rede^{17; 18}.

O CaMoO_4 , pertencente à família das scheelitas possui estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, grupo espacial ($I4_1/a$) com simetria C_{4h}^6 . Os cátions de molibdênio estão coordenados a quatro átomos de oxigênio, formando um cluster de $[\text{MoO}_4]$ com configuração tetraédrica. Já, os átomos de modificadores

de rede estão coordenados a oito átomos de oxigênio, formando o cluster $[\text{MeO}_8]$ com configuração dodecaédrica ^{11; 19}.

A estrutura scheelita pode ser visualizada em termos dos seus dois *cluster* de cátions constituintes: $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{MeO}_8]$. O $[\text{MeO}_8]$ compartilha seus vértices com oito tetraedro de $[\text{MoO}_4]$ adjacentes. E cada tetraedro é ligado a oito cluster de $[\text{MeO}_8]$ (dois para cada oxigênio) ^{11; 19} (FIGURA 1.4).

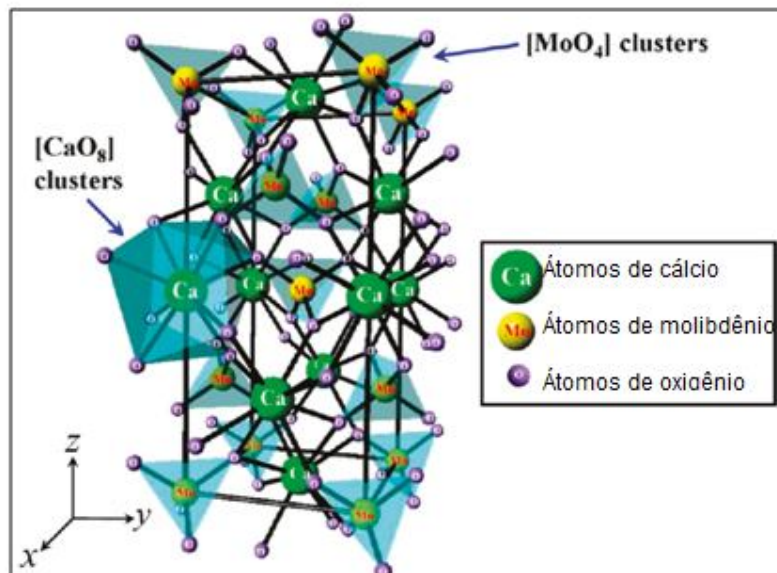


FIGURA 1.4 - Representação esquemática do CaMoO_4 ilustrando os clusters $[\text{CaO}_4]$ e $[\text{MoO}_8]$ ⁹.

1.3 - Métodos de Obtenção do CaMoO_4

Segundo a literatura, vários métodos de síntese foram utilizados na obtenção de CaMoO_4 . Dentre estes métodos, pode ser citado: mistura de óxidos ¹⁷, Czochralski ^{20; 21} e sal fundido ⁷. Esses métodos geralmente requerem elevadas temperaturas, longos tempos de processamento, equipamentos sofisticados e ainda podem proporcionar fases secundárias.

Nos últimos anos outros métodos e rotas sintéticas foram desenvolvidos e utilizados na obtenção de nanocristais de CaMoO_4 , a fim de minimizar os problemas presentes nos métodos citados anteriormente, além de proporcionar novas características aos materiais. Esses métodos são: coprecipitação

controlada²², hidrotérmico convencional²³, hidrotérmico assistido por radiação de microondas²⁴.

O método de coprecipitação tem sido muito utilizado na obtenção de molibdatos devido a sua simplicidade. Neste método, um sólido insolúvel é formado a partir de uma solução, proporcionando a obtenção de pós estequiométricos e homogêneos²². Já o método hidrotérmico convencional apresenta outras vantagens, tais como: uso de solvente ambientalmente corretos (água), baixa temperatura de processamento ($\approx 200^{\circ}\text{C}$), pós com alto grau de cristalinidade e com fácil dispersão em meio aquoso. Resumidamente, o método hidrotérmico convencional consiste na obtenção de materiais cristalinos a partir da dissolução de precursores solúveis em solução aquosa sob temperatura e pressão, em sistema fechado. Entretanto, o inconveniente deste método é a lenta cinética de reação, proporcionando longos processamentos²⁵.

Com a introdução da energia de microondas ao sistema hidrotérmico convencional surgiu um novo método de síntese e processamento capaz de acelerar a cinética de reação e cristalização dos cristais. Além disso, o sistema oferece outras vantagens, entre elas: diferentes formas, fases altamente puras, melhor rendimento, maior reprodutibilidade, menor tempo de processamento e baixo consumo de energia elétrica^{26; 27; 28; 29; 30}.

Outro método que vem sendo descrito na literatura é o solvotérmico assistido por microondas. Este método é similar ao hidrotérmico assistido por microondas, porém utiliza um solvente diferente da água, como por exemplo, o etileno glicol. Nesses trabalhos são mostrados a influência do solvente, concentração dos precursores e tempo de processamento sobre a morfologia dos cristais de molibdatos^{4; 9; 31}.

1.3.1 - Aquecimento por Microondas

As microondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes que compreendem o intervalo de comprimento de onda de 1mm a 1m. O comprimento de onda mais comum de operação é de 12 cm, que corresponde à frequência de 2,45 GHz, utilizadas também nos equipamentos domésticos^{26; 28}.

O processo de aquecimento por microondas, também chamado de aquecimento dielétrico, envolve dois mecanismos principais para a transformação de energia eletromagnética em calor: a polarização dipolar e a condução iônica. Os dipolos na mistura reacional (solventes ou reagentes polares) estão envolvidos no efeito de polarização dipolar, enquanto partículas carregadas na amostra (geralmente íons) contribuem para o efeito de condução iônica^{26; 32}.

Os dipolos da amostra sob radiação de microondas tendem a se realinhar de acordo com a mudança rápida do campo elétrico aplicado (FIGURA 1.5 a). Quando o campo é removido as moléculas voltam a um estado desordenado, e a energia que foi absorvida para o alinhamento é dissipada na forma de calor. Se o dipolo não tem tempo suficiente para se realinhar (alta frequência de radiação) ou acompanha facilmente o ritmo do campo elétrico aplicado (baixa frequência de radiação), não ocorrerá aquecimento. A frequência utilizada de 2,45 GHz fica entre esses dois extremos e dá aos dipolos moleculares tempo suficiente para alinhar ao campo, mas não permite seguir o campo alternado precisamente^{26; 27; 28}. Similarmente, na condução iônica, partículas carregadas que estão dissolvidas na amostra oscilam sob a influência do campo elétrico da radiação microondas (FIGURA 1.5 b), ocorrendo colisões com as moléculas ou átomos vizinhos, gerando calor. O efeito de condução iônica é muito mais forte que a polarização dipolar em relação à capacidade de gerar calor^{26; 27; 28}.

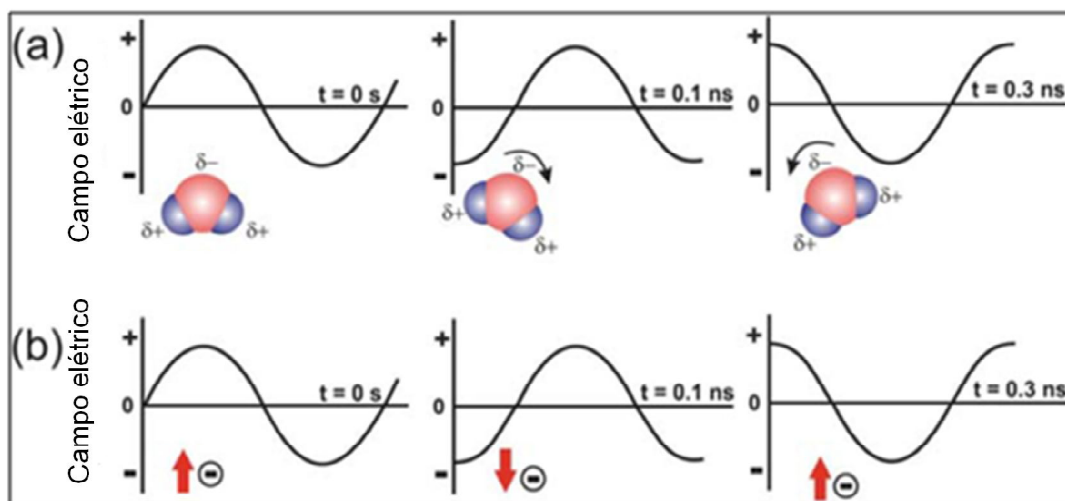


FIGURA 1.5 - Dois mecanismos de aquecimento sob irradiação de micro-ondas: (a) polarização dipolar e (b) condução iônica²⁸.

A extensão de como o material interage com o campo elétrico pode ser estimado pelas propriedades dielétricas do material: a constante dielétrica (ϵ') é a habilidade de ser polarizado pelo campo elétrico e a perda dielétrica (ϵ'') é a eficiência com o que a radiação eletromagnética é convertida em calor. A razão de ϵ' e ϵ'' pode ser usada para avaliar a capacidade do material em aquecer na presença da radiação de microondas, e essa quantidade é conhecida como tangente de perda ou fator de perda, $\text{tang } \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ ^{27; 28; 32; 33}. Solventes usados no microondas são geralmente classificados em três grupos, de acordo com a alta ($\text{tang } \delta > 0,5$), média ($\text{tang } \delta \approx 0,1-0,5$) ou baixa ($\text{tang } \delta < 0,1$) propriedade de absorção ^{27; 33} (TABELA 1.2).

TABELA 1.2 - Fator de perda ($\text{tang } \delta$) para diferentes solventes em 2,54 GHz e 20°C ^{27; 33}.

Solventes	$\text{tang } \delta$	Solventes	$\text{tang } \delta$
Etileno glicol	1,35	Ácido acético	0,174
1.3 propanodiol	1,30	Água	0,123
Etanol	0,941	Acetona	0,054
DMSO	0,825	Tolueno	0,040
2-propanol	0,799	Hexano	0,020

As propriedades dielétricas dos solventes podem variar significativamente em função da temperatura. Solventes orgânicos, como o etileno glicol e o 1,3 propanodiol, que são aquecidos, principalmente pelo mecanismo de polarização dipolar, tendem a diminuir sua habilidade em absorver micro-ondas com o aumento da temperatura. Este efeito ocorre devido à redução da viscosidade, com o aumento da temperatura causada pela redução da fricção molecular ^{27; 33}.

Como foi mostrado anteriormente o mecanismo de aquecimento, por microondas depende da habilidade específica do solvente/reagente em absorver energia de microondas e converter em calor. Já no aquecimento convencional, o aumento da temperatura do solvente/reagente é indireto, ou seja, a chapa é

aquecida e só em seguida, através de processos de convecção e condução, aumenta a temperatura da solução.

2 - Objetivos

Obter pós de CaMoO_4 pelos métodos de coprecipitação e solvotermal assistido por micro-ondas, usando como solvente o etileno glicol (EG) e o 1,3 propanodiol (1,3 PD). Em seguida analisar o comportamento fotoluminescente e morfológico em função do tempo e do solvente usado nas sínteses.

3 - Procedimento Experimental

3.1 - Reagentes

Os reagentes utilizados na obtenção dos pós de CaMoO_4 estão apresentados na TABELA 3.1.

TABELA 3.1 - Reagentes utilizados na obtenção dos pós de CaMoO_4 .

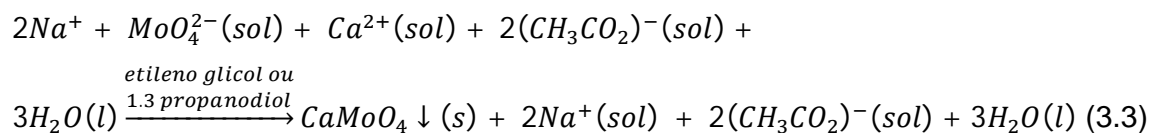
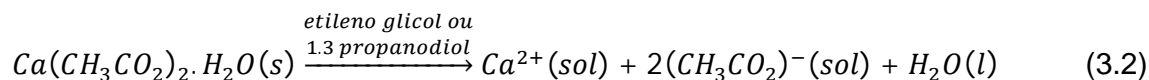
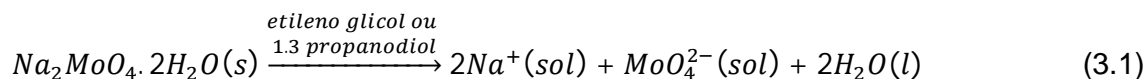
Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Molibdato de sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,5
Acetato de cálcio	$\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt Chemicals	99,0
Etileno Glicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	J. T. Baker	99,9
1,3 Propanodiol	$\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$	Sigma Aldrich	99,9

3.2 - Síntese dos Pós Cerâmicos de CaMoO_4

Os pós de CaMoO_4 foram preparados pelos métodos de coprecipitação (CP) e solvotérmico assistido por radiação de microondas (SM), utilizando dois solventes orgânicos. A quantidade em mols utilizadas de molibdato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e de acetato de cálcio monohidratado ($\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) foi de 0,0025, uma vez que a solubilidade do molibdato de sódio é baixa.

Inicialmente, obteve-se os pós de CaMoO_4 por CP. Foram adicionados 0,0025 mol de molibdato de sódio dihidratado e 0,0025 mol de acetato de cálcio monohidratado em 100 mL de solvente (EG ou 1.3 PD). Essa solução foi mantida sob agitação e aquecimento de 120 °C por diferentes períodos (30 min a 60 min). Em tempos de síntese inferiores a 30 min não ocorreu a formação do precipitado.

Na reação de precipitação, os cátions Ca^{2+} são aceitadores de pares de elétrons (ácido de Lewis), enquanto que os ânions MoO_4^{2-} são doadores de pares de elétrons (base de Lewis). A reação química entre os dois íons resulta na precipitação de CaMoO_4 como é mostrado a seguir (EQUAÇÕES 3.1, 3.2 e 3.3):



A suspensão resultante foi lavada, em média seis vezes, com água destilada e uma vez com acetona, a fim de garantir que todo o solvente orgânico fosse retirado do precipitado. O precipitado branco foi coletado e seco em estufa convencional a 60°C, por cerca de 8 horas.

Em seguida obteve-se os pós de $CaMoO_4$ por SM. O sistema utilizado na síntese foi obtido a partir de adaptações feitas em um microondas de uso doméstico de marca Panasonic, modelo NN-ST357WRPH – 2,45 GHz, 800 W. A esse sistema foi adicionado um controlador externo de temperatura e uma célula de hidrotermalização. Essa célula é constituída por uma cela reacional, por um manômetro para monitoramento da pressão e um termopar para verificação da temperatura do meio reacional. A parte inferior da célula de hidrotermalização e o copo reacional são feitos de teflon. Esse material foi usado, pois é transparente à radiação de microondas, suporta altas temperaturas (acima de 300°C), além de ser praticamente inerte (FIGURA 3.1).



FIGURA 3.1 - Adaptação de um micro-ondas doméstico para síntese pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

Na síntese, 0,0025 mol $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 0,0025 mol de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ foram adicionados em 100 mL de solvente (EG ou 1,3 PD). Essa solução foi mantida sob agitação por 30 min, a temperatura ambiente, obtendo-se uma solução homogênea sem formação de precipitado. Essa solução foi transferida para o copo de teflon, levada a célula de hidrotermalização e em seguida acoplada ao sistema de microondas. O sistema foi então processado a 120°C por diferentes tempos (10 min a 60 min), com taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$. Em tempos de síntese inferiores 10 min não ocorreu formação de precipitado. Não ocorreu alteração da pressão no interior da célula de hidrotermalização, uma vez que o ponto de ebulição do EG e do 1,3 PD são maiores que a temperatura usada na síntese. A reação química está descrito nas equações 3.1-3.3. Após o processamento, a célula foi resfriada naturalmente até a temperatura ambiente. O precipitado foi lavado e seco como descrito anteriormente para a síntese por CP. A FIGURA 3.2 resume as rotas sintéticas adotadas neste trabalho.

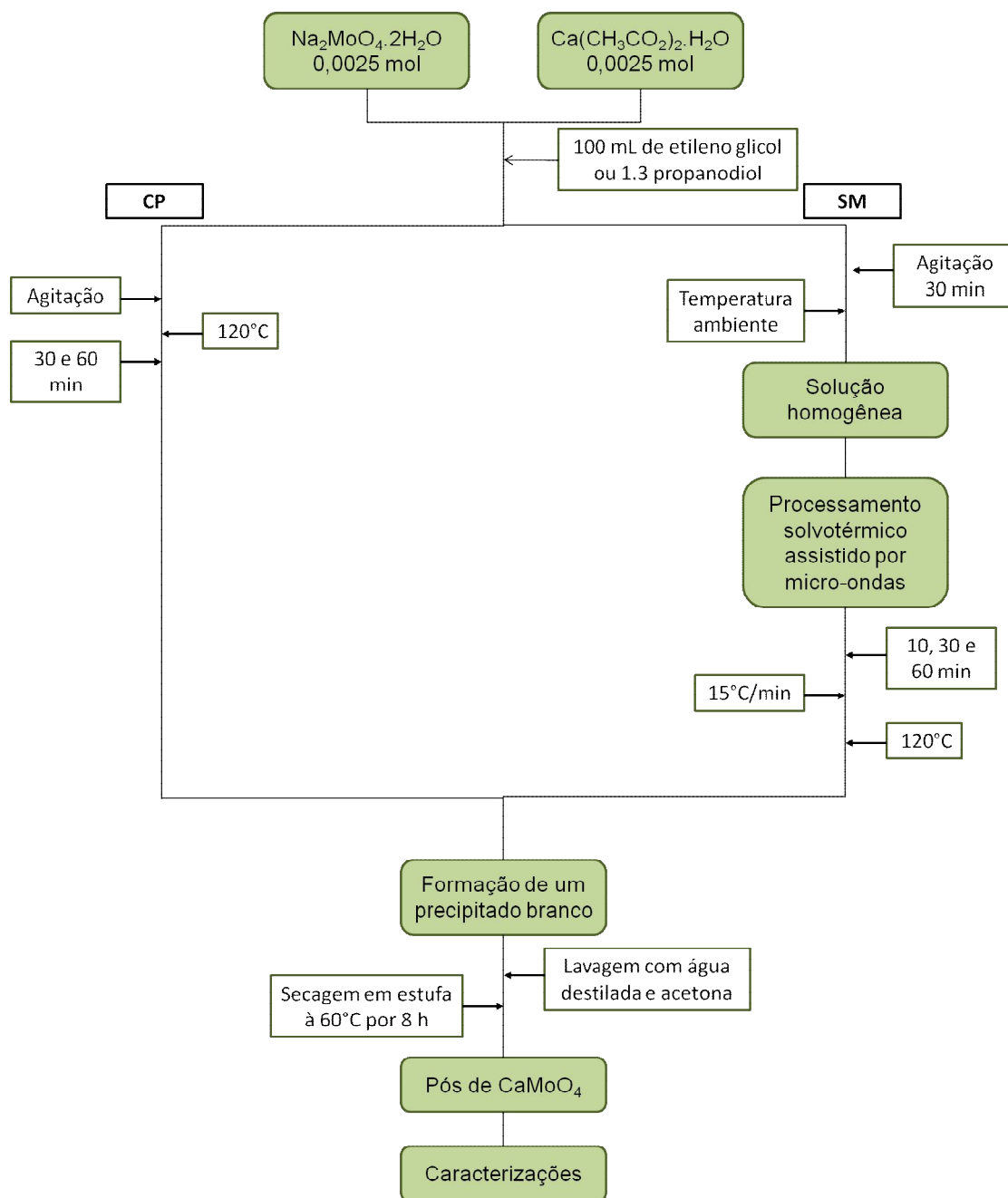


FIGURA 3.2 - Fluxograma dos dois métodos usados para a obtenção de CaMoO_4 : (a) Síntese por coprecipitação; (b) solvotérmico assistido por microondas.

3.3 - Técnicas de Caracterização dos Pós de CaMoO_4

3.3.1 - Difração de Raios-X (DRX)

A identificação das fases cristalinas e a evolução estrutural foram determinadas pela técnica de DRX, usando um difratômetro da marca Rigaku

modelo D_{\max} 2500PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), nas condições de tensão de 40KV e corrente de 150 mA. A taxa de varredura usada foi $0,02^\circ/\text{min}$ para um intervalo em 2θ de 15° à 75° . As fases foram indexadas por intermédio da base de dados de referência de difração cristalográfica JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número 605552.

3.3.1.1 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld

O refinamento estrutural pelo método Rietveld é utilizado na caracterização de materiais cristalinos na forma de pó. A característica fundamental deste método é encontrar o melhor ajuste de um difratograma experimental (difratograma observado) em relação a um padrão difratométrico, permitindo assim, extrair informações correlacionadas com a estrutura cristalina da amostra (determinação de fases cristalográficas, dimensões da célula unitária, posições atômicas, tamanho de cristalito, microdeformação de rede, orientação preferencial) sem levar em consideração os efeitos provenientes de anomalias instrumentais ou de radiação de fundo. O difratograma de cada amostra é obtido utilizando-se uma rotina lenta, num processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$, no qual o tamanho do passo é tipicamente da ordem de $0,01^\circ$ ³⁴.

Para verificar se o refinamento está convergindo deve-se acompanhar alguns indicadores de confiabilidade que são calculados ao final de cada ciclo de refinamento, em que os mais comuns são R_{Bragg} , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 ³⁴.

R_{Bragg} - é descrito como uma função das intensidades integradas e é o único índice que avalia a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina, já que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura.

R_{wp} - é usado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. Se estiver aumentando, um ou vários parâmetros estão divergindo do valor real e o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais detalhada.

R_{exp} - é o valor estatisticamente esperado dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, o valor esperado para R_{wp} .

χ^2 - é definido como: $\chi^2 = \sqrt{R_{\text{wp}}/R_{\text{exp}}}$. O seu valor deve estar próximo de 1.0.

Para fazer esses refinamentos foi usado o programa GSAS (*General Structure Analysis System*), com interface gráfica EXPGUI. Os padrões difratométricos necessários para os refinamentos serão retirados do banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.3.1.2 - Cálculo do tamanho médio de cristalito

A difração de raios X também pode ser utilizada para identificar tamanhos médios dos cristalitos (diâmetro médio das partículas), utilizando a equação de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.4)$$

Sendo:

D - tamanho do cristalito (nm);

K - constante empírica relacionada com a forma da partícula (esfera= 0,94);

λ - comprimento de onda do raio X (1,54 Å);

θ - ângulo de difração (radianos) do plano cristalográfico (hkl)

$$\beta = \sqrt{(\text{largura a meia altura}_{\text{amostra}})^2 - (\text{largura a meia altura}_{\text{padrão}})^2}$$

A largura a meia altura do padrão foi obtida usando a linha (111) do silício puro.

3.3.2 - Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A técnica de espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico de uma radiação eletromagnética monocromática pela matéria, mudando os níveis das energias vibracionais e/ou rotacionais da molécula. Isto significa que as energias dos fótons incidente e espalhados serão diferentes. Os espectros Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (Fourier Transform Raman) Bruker modelo RFS100S com laser de Nd:YAG de comprimento de onda 1064 nm com resolução espectral de 4 cm^{-1} e potência de 100mW. O equipamento operou na região de 70 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} .

3.3.3 - Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A técnica de absorção na região do infravermelho será utilizada na identificação das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes dos cristais de CaMoO_4 . No caso de sólidos há um grande número de bandas, onde cada uma corresponde a um tipo de vibração específica da rede cristalina. Utilizou-se um equipamento de marca Bruker modelo Equinox-55 programado em modo de transmitância.

3.3.4 - Espectroscopia de Absorção na Região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Para o estudo das propriedades ópticas das amostras, o *band gap* foi determinado usando um espectrômetro da Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de reflectância difusa e utilizando um comprimento de onda na faixa de 200 nm a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. Quando um feixe de luz é incidido sobre um material, parte da radiação penetra na amostra enquanto outra parte é refletida. Essa porção que penetra é transmitida ou é espalha um número de vezes que depende das características do meio (por exemplo homogêneo ou heterogêneo, liso ou rugoso, transparente ou opaco). Somente a parte dessa radiação que retorna a superfície e sai da amostra é chamada de reflectância difusa^{35; 36}.

Os espectros de reflectância difusa das amostras foram convertidos para função de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$) (EQUAÇÃO 2)^{35; 36}.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S}, \quad (3.5)$$

Em que $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou reflectância difusa da amostra, R_∞ é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa, K é o coeficiente de absorção molar e S é o coeficiente de espalhamento. Neste caso, S foi considerado constante, independente do comprimento de onda, pois a espessura da amostra é muito maior que o tamanho da partícula individual. Assumiu-se também que o coeficiente de absorção K é igual a 2α , pois o material espalha a luz

de maneira perfeitamente difusa ^{35; 36; 37}. Então $(F(R_\infty))$ pode ser considerada proporcional ao coeficiente de absorção (α).

O *band gap* (E_{gap}) e o α podem ser relacionados pela equação de Wood Tauc:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_{\text{gap}})^n, \quad (3.6)$$

Em que, $h\nu$ é a energia de um fóton, C_1 é uma constante de proporcionalidade e n é uma constante associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas. Em que, n pode assumir os valores de 1/2, 2, 3/2 ou 3, para transições direta permitida, indireta permitida, direta proibida e indireta proibida ⁹. O α da equação 3.5 pode ser então substituído por $F(R_\infty)$, obtendo-se:

$$(F(R_\infty)h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_2(h\nu - E_g) \quad (3.7)$$

Em que, C_2 é uma constante de proporcionalidade. De acordo com a literatura, as scheelitas exibem um espectro de absorção óptica governada por transições eletrônicas diretas. Usando estas informações, o valor do E_{gap} do CaMoO_4 foram calculados usando $n=1/2$ na equação 3.6 ⁹. Então, de acordo com a EQUAÇÃO 3.6, desenhando um gráfico de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ contra $h\nu$, o valor de E_g pode ser encontrado extrapolando o eixo da energia (FIGURA 3.3).

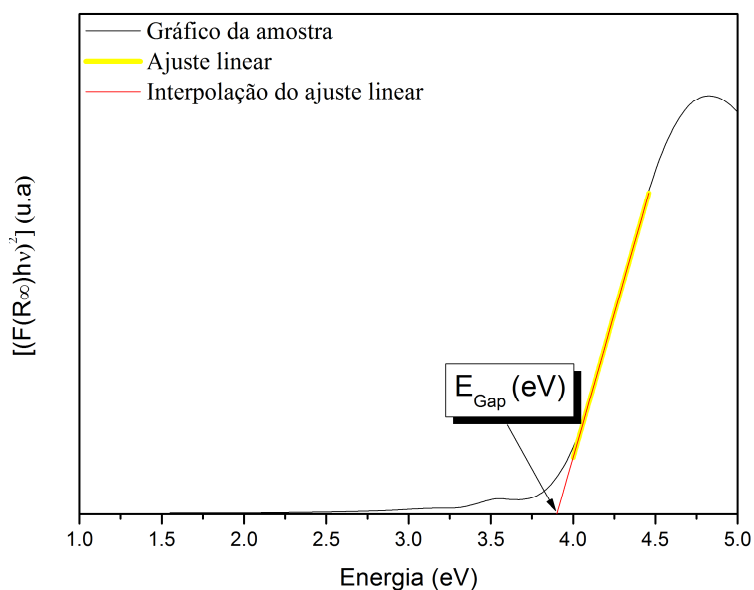


FIGURA 3.3 - Gráfico de $(F(R_\infty)h\nu)^2$ versus $h\nu$ para o cálculo da estimativa do *band gap*.

3.3.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As medidas de FL foram realizadas usando um monocromador Monospec 27 da Thermal Jarrel Ash (Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora R446 da Hamamatsu Photonics (Japan). Um laser de criptônio da Coherent Innova 90 K (Estados Unidos) com comprimento de onda de 350 nm foi usado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200mW. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Campus São Carlos.

3.3.6 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia dos pós de CaMoO_4 foram analisadas por meio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV) Zeiss, modelo Supra 35.

3.3.7 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Por meio das imagens de MET é possível obter informações importantes das partículas, entre elas, orientação cristalográfica, forma e tamanho. Além disso, por meio das imagens de microscopia eletrônica de alta resolução pode-se obter os planos cristalográficos dos cristais, sendo possível confirmar a fase obtida pelo método e avaliar o seu nível de cristalinidade. O equipamento utilizado para as medidas foi o Tecnai G2TF20, FEI.

4 - Resultados e Discussão

4.1 - Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X possibilitou acompanhar a formação da fase cristalina e a cristalização de acordo com o método e o tempo de síntese utilizados na obtenção de CaMoO_4 a $120\text{ }^\circ\text{C}$. Na síntese por CP o tempo mínimo para a obtenção do precipitado foi de 30 minutos, enquanto que para a síntese por SM o tempo mínimo foi de 10 minutos. Essa diferença ocorreu, pois o aquecimento por microondas aumentou a cinética de reação devido ao efeito de polarização e condução iônica dipolar exercida pelo solvente (EG ou 1,3 PD) e íons em solução.

As amostras obtidas por coprecipitação, por 30 e 60 minutos, usando como solvente o EG (FIGURA 4.1 a) e o 1.3 PD (FIGURA 4.1 b) apresentaram a fase pura de CaMoO_4 , exibindo todos os picos referentes ao plano cristalográfico das scheelitas, com estrutura tetragonal de corpo centrado, grupo espacial ($I4_1/a$) de acordo com a ficha JCPDS 60-5552. O mesmo comportamento ocorreu com as amostras obtidas pelo processo SM durante 10, 30 e 60 minutos em EG (FIGURA 4.2 a) e 1.3 PD (FIGURA 4.2 b). Esses resultados evidenciam que todas as amostras apresentam organização a longo alcance.

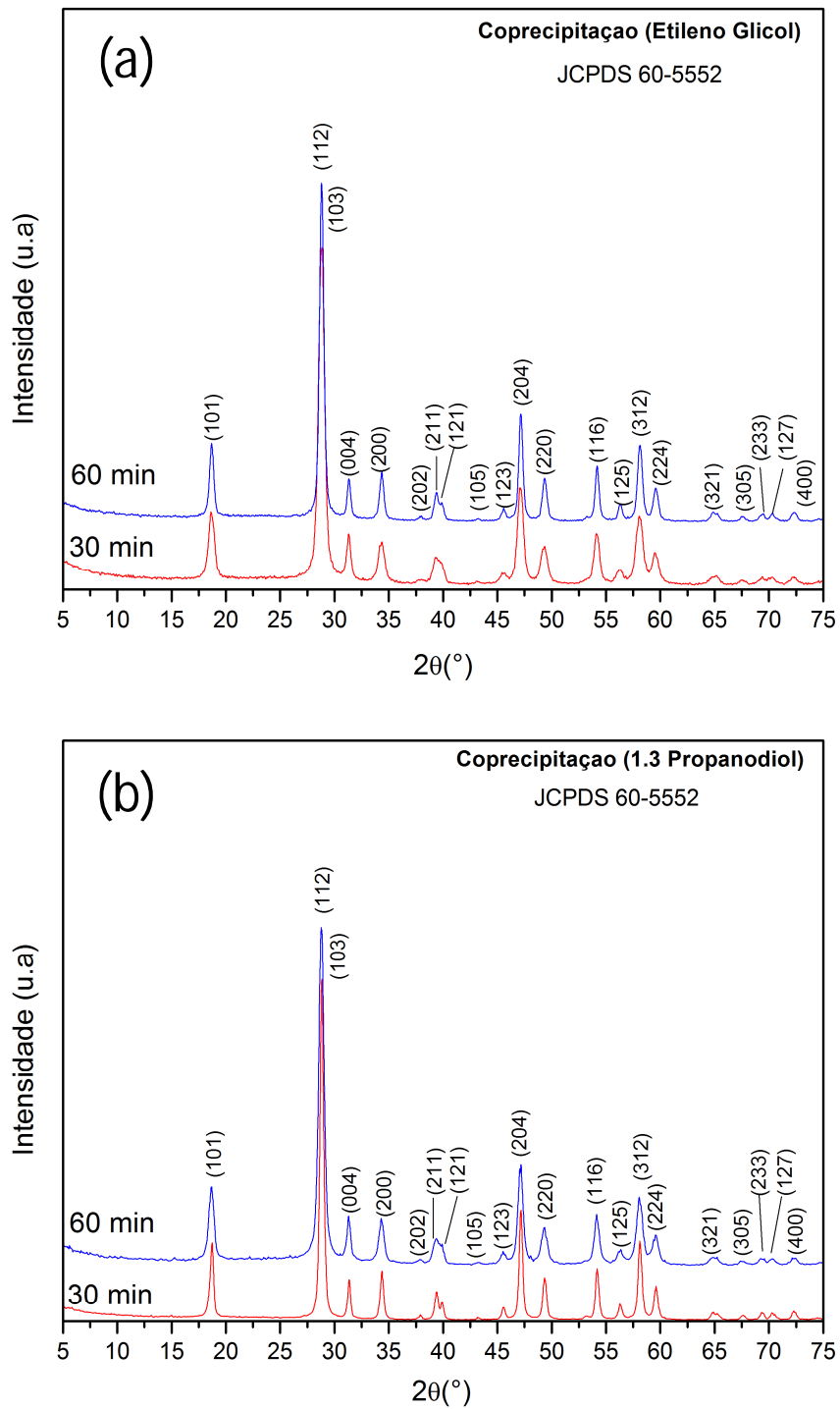


FIGURA 4.1 - Difractogramas de raios X para as amostras obtidas por coprecipitação durante 30 e 60 minutos em (a) etileno glicol (b) 1.3 propanodiol.

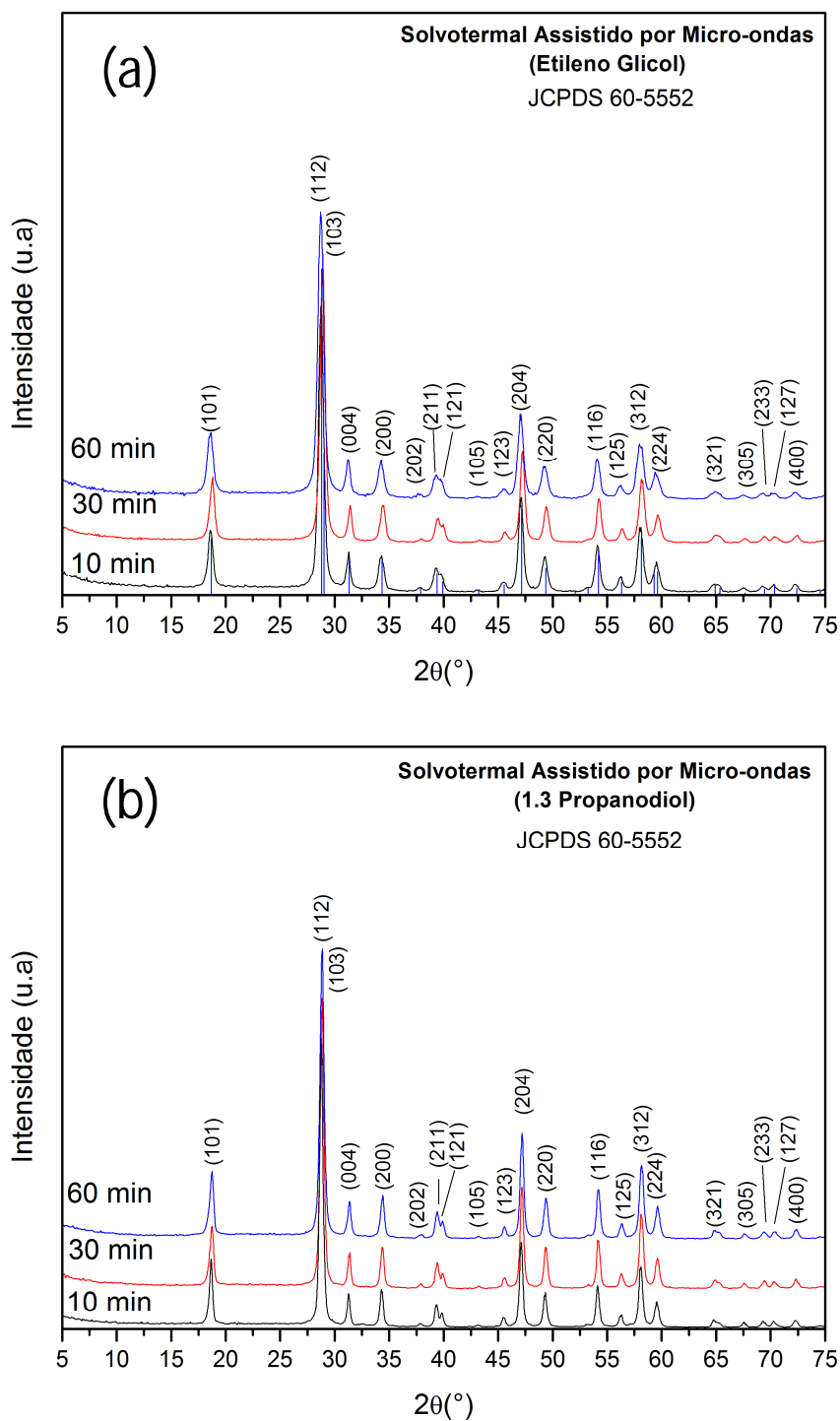


FIGURA 4.2 - Difratoformas de raios X para as amostras obtidas por processamento solvotermal assistido por microondas durante 10, 30 e 60 minutos em (a) etileno glicol e (b) 1.3 propanodiol. O gráfico inserido mostra o intervalo de 15° - 25° .

Geralmente, amostras com tamanho reduzido de partículas, inferiores a $1 \mu\text{m}$, apresentam alargamento dos picos difratados quando comparados às

amostras com partículas de dimensões superiores, devido ao menor número de planos que difratam os raios X, em função das pequenas dimensões dos cristalitos³⁸. Conforme será mostrado a seguir nas imagens de FEG-SEM e MET (FIGURAS 4.12-4.16) todas as amostras apresentaram tamanho reduzidos de partículas, exceto as amostras obtidas durante 30 min por CP. Nos difratogramas de raios X é possível observar pequenas variações na largura a meia altura (FWHM) dos picos, devido as variações do tamanho das partículas. Não foi observada uma variação acentuada na FWHM, provavelmente, devido a presença dos aglomerados, ou seja, mesmo as partículas sendo nanométricas elas conseguem difratar bem os raios X.

4.1.1 - Cálculo do tamanho médio de cristalito

O tamanho médio dos cristalitos foram calculados a partir dos difratogramas de raios X das amostras usando a equação de Scherrer. A equação de Scherrer como escrita no tópico 3.3.1.2, como valor de $K=0,94$, é utilizada pra partículas esféricas. Então, como será observado nas imagens de FEG-SEM e MET (FIGURAS 4.12-4.16), as amostras obtidas por CP durante 30 min, usando como solvente o EG apresentou predominantemente uma forma alongada, por isso não foi calculado o tamanho do cristalito para essas amostras (TABELA 4.1).

TABELA 4.1 - Valor dos tamanhos médios dos cristalitos para as amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por micro-ondas.

Método	Solventes	Tempo (min)	Tamanho do cristalito (nm)
CP	EG	60	19,52
	1.3 PD	30	23,60
		60	16,08
MS	EG	10	16,31
		30	17,66
		60	14,64
	1.3 PD	10	24,95
		30	22,84
		60	21,17

O tamanho de cristalito apresentou dimensões nanométricas tanto para as amostras obtidas por CP quanto para as amostras obtidas por SM, o que está de acordo com os resultados de MEV e MET.

4.1.2 - Cálculo refinamento de Rietveld

O método de Rietveld é baseado na obtenção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural ³⁹. Ao encontrar o melhor ajuste do difratograma observado em relação a um padrão difratométrico, torna-se possível extrair os dados de parâmetros estrutural do material e o perfil de difração.

As FIGURAS 4.3 e 4.4 ilustram os refinamentos de Rietveld para as amostras obtidas por CP e SM usando como solvente o EG e o 1.3 PD, em função do tempo de síntese. Cada figura exhibe o perfil de difração obtido experimentalmente, o perfil de difração calculado (representado pela linha amarela), a curva residual, que é a diferença entre o perfil calculado e o perfil observado (representado pela linha verde) e as posições dos picos de Bragg (representados pelas barras verticais pretas).

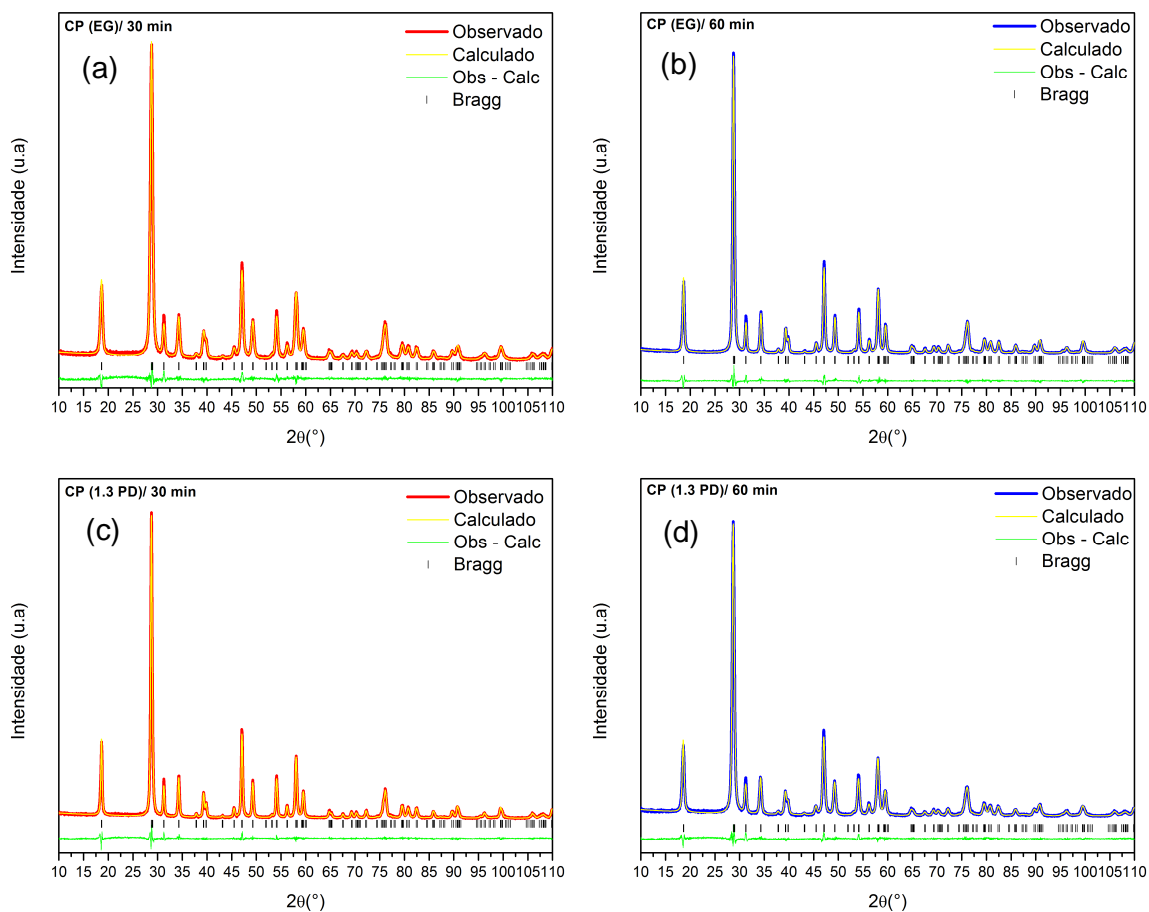


FIGURA 4.3 - Refinamento estrutural de Rietveld para as amostras de CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação, usando como solvente o (a, b) Etileno glicol e o (c, d) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese.

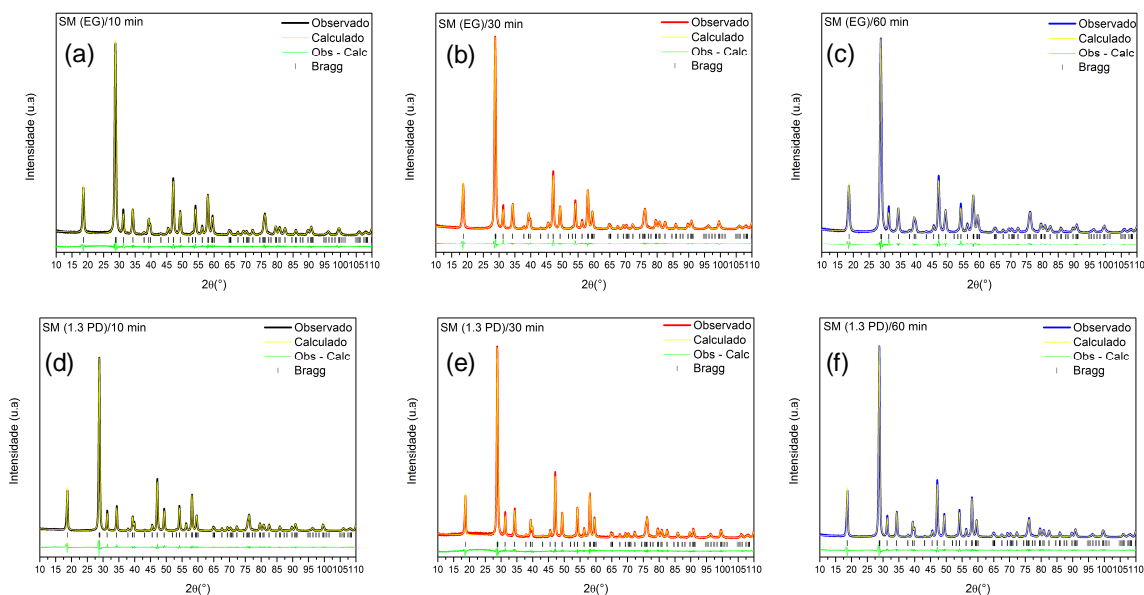


FIGURA 4.4 - Refinamento estrutural de Rietveld para as amostras de CaMoO_4 obtidos pelo método solvotermal assistido por micro-onda, usando como solvente o (a, b, c) Etileno glicol e o (d, e, f) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese.

Os padrões de difração medidos foram bem ajustados com a ficha JCPDS 60-552⁴⁰. As diferenças entre os padrões de difração observados e os calculados apresentam bom ajuste, como ilustradas pela linha (Obs-Cal). Mais detalhes sobre o refinamento de Rietveld estão apresentados na TABELA 4.2.

TABELA 4.2 - Refinamentos das amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por microondas.

Método	Solventes	Tempo (s)	Parâmetros de rede		Volume da célula (Å^3)	R_{Brag} (%)	χ^2 (%)	R_{wp} (%)	R_p (%)
			a, b (Å)	c (Å)					
CP	EG	30	5,22972	11,44030	312,891	3,91	0,9725	9,68	7,01
		60	5,22852	11,43876	312,706	3,06	0,7905	8,77	6,38
	1.3 PD	30	5,23042	11,44167	313,013	3,68	0,9180	9,42	5,63
		60	5,23016	11,43786	312,878	3,27	0,8880	8,83	6,47
MS	EG	10	5,23071	11,43896	312,973	2,87	0,7630	8,59	6,16
		30	5,22905	11,43886	312,773	2,71	0,7850	8,86	6,40
		60	5,22957	11,43980	312,860	2,26	0,7815	8,49	6,16
	1.3 PD	10	5,22831	11,44093	312,741	3,10	1,0010	9,62	7,05
		30	5,22840	11,44018	312,730	5,95	1,2100	12	8,47
		60	5,22830	11,44090	312,738	2,86	0,9110	9,28	6,78
JCPDS ⁴⁰	--	--	5,22000	11,42500	311,550	--	--	--	--

Esta tabela mostra pequenos valores dos parâmetros estatísticos (R_{wp} , R_p , R_{Bragg} e χ^2), o que indica uma boa qualidade do refinamento estrutural e dos resultados numéricos. Os refinamentos estruturais confirmam que todas as amostras de CaMoO_4 estão cristalizadas na estrutura tetragonal do tipo scheelita, com grupo espacial $I41/a$ e 4 fórmulas por célula unitária ($Z=4$). Nenhuma amostra apresentou fase secundária, confirmando assim os resultados obtidos com os ensaios de difração de raios X em rotina convencional. Os parâmetros de rede dos pós de CaMoO_4 , bem como o volume da célula unitária estão de acordo com a ficha cristalográfica 60-552.

A TABELA 4.3 ilustra as coordenadas atômicas para as amostras de CaMoO_4 obtidas por CP e SM, usando como solvente o EG e o 1.3 PD. Algumas variações nas posições relacionadas aos átomos de oxigênio foram observadas, enquanto os átomos de molibdênio e de cálcio apresentam posições atômicas fixas. Este resultado indica que a posição dos átomos de oxigênios é muito perturbada na rede. Então, acredita-se que essas variações nas posições atômicas dos átomos de

oxigênio pode levar à formação de diferentes tipos de distorções nas ligações de [Ca-O] e [Mo-O], o que leva a produção de diferentes níveis de distorções nos tetraedros de [MoO₄] e [CaO₈].

TABELA 4.3 - Coordenadas atômicas das amostras de CaMoO₄ obtidas pelo método de coprecipitação e solvotermal assistido por microondas.

Método	Solventes	Tempo (s)	Ca	Mo	O
			Coordenadas atômicas (x;y;z)		
CP	EG	30	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,1472; 0,00415; 0,20831
		60	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14613; 0,00718; 0,20901
	1.3 PD	30	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14737; 0,00636; 0,20843
		60	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14865; 0,00639; 0,20833
MS	EG	10	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14822; 0,00719; 0,20817
		30	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14736; 0,0064; 0,20902
		60	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14744; 0,00852; 0,20847
	1.3 PD	10	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14657; 0,00535; 0,20907
		30	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,14749; 0,00278; 0,20914
		60	0,0; 0,25; 0,625	0,0; 0,25; 0,125	0,1462(4); 0,0078(4); 0,20859(20)

4.2 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi usada para avaliar a organização a curta distância do CaMoO_4 . Os clusters isolados de $[\text{MoO}_4]$ tem simetria T_d , porém quando localizados em uma estrutura scheelita, o ponto de simetria é reduzido para S_4 . A presença de dois grupos $[\text{MoO}_4]$ em cada célula unitária de CaMoO_4 altera ainda mais a simetria para C_{4h}^6 . Segundo a teoria de grupo, cristais de CaMoO_4 apresentam 26 vibrações (EQUAÇÃO 4.1)^{9; 41; 42; 43; 44; 45}.

$$C_{4h}^6\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (4.1)$$

Em que os modos A e B são não degenerados, enquanto os modos E são duplamente degenerados. Entre esses 26 modos vibracionais, os modos $3A_g$, $5B_g$ e $5E_g$ são ativos no Raman e os modos $4E_u$ e $4A_u$ são ativos somente no infravermelho. Os modos $3B_u$ são proibidos e os modos $1A_u$ e $1E_u$ são vibrações acústicas^{41; 42; 44; 45}.

Quando um cristal é formado por um íon poliatômico fracamente ligado a outros íons, torna-se possível separar os modos Raman deste cristal nos modos internos do íon poliatômico e nos modos externos. Neste caso, as vibrações externas ou vibrações da rede estão relacionadas ao movimento do cluster $[\text{CaO}_8]$ e da célula cristalina. As vibrações internas correspondem às oscilações dentro do cluster $[\text{MoO}_4]^{2-}$ com centro de massa imóvel. Sete dos modos ativos no Raman ($2A_g$, $3B_g$ e $2E_g$) são internos, enquanto os outros seis ($1A_g$, $2B_g$ e $3E_g$) são externos (movimento de rotação e translação entre os íons na rede)^{41; 44; 46}. As seis bandas de menor frequência ($\leq 270 \text{ cm}^{-1}$) correspondem aos modos externos enquanto as sete bandas de maior frequência ($\geq 324 \text{ cm}^{-1}$) correspondem aos modos de vibração internos⁴⁶(FIGURAS 4.5 e 4.6).

Os espectros Raman de todas as amostras obtidas tanto por CP quanto por SM (FIGURAS 4.5 e 4.6) apresentam picos bem definidos referentes ao CaMoO_4 ^{8; 46; 47}. Porém, na prática, nem sempre o número de modos vibracionais determinados pela teoria de grupo equivale ao número de bandas observadas no espectro experimental. Isso ocorre devido à existência de vibrações com energias muito próximas, apresentando assim a sobreposição de picos no espectro. Esse comportamento é observado, uma vez que, ocorreu a sobreposição dos modos internos A_g e B_g ($\approx 322 \text{ cm}^{-1}$) em todas as amostras. Os modos vibracionais internos

Bg e Eg ($\approx 400 \text{ cm}^{-1}$) também se sobrepõem nas amostras obtidas por CP usando como solvente o EG. Ocorreu sobreposição dos picos para os modos externos Eg, Ag e Bg ($\approx 200 \text{ cm}^{-1}$) para todas as amostras. O modo vibracional externo Eg (≈ 270) apresenta baixa intensidade, o que dificulta sua observação.

Um estudo feito por Sarantopoulou et al.⁴⁶ mostrou a dependência da espectroscopia Raman com relação à temperatura e pressão em que as medidas são feitas. Esses autores conseguiram resolver os treze modos vibracionais ativos no Raman ao realizar as medidas em baixa temperatura (12 K), o aumento da temperatura induz o alargamento das bandas. Assim, fatores externos podem dificultar a resolução de alguns picos com energias próximas.

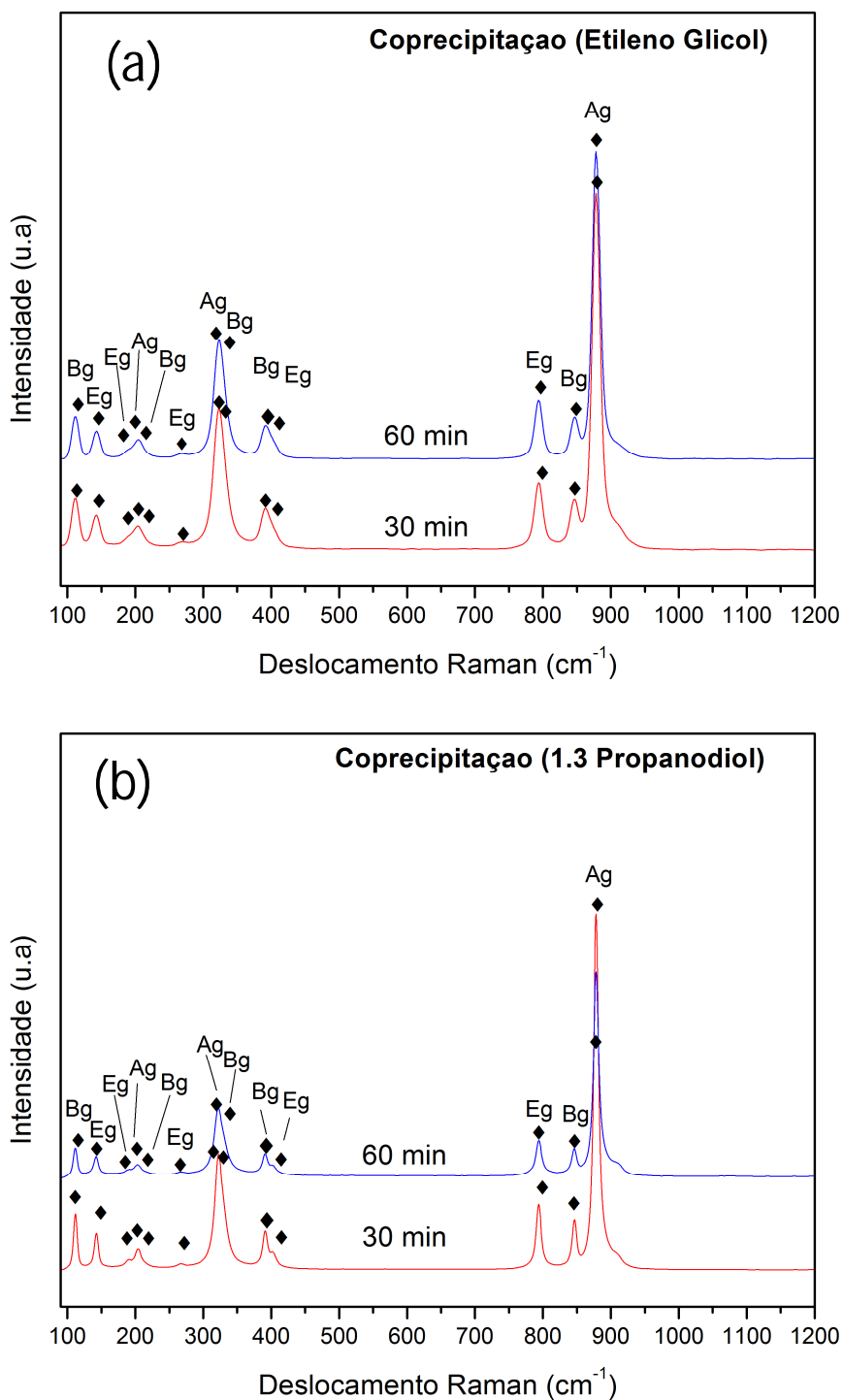


FIGURA 4.5 - Espectro Raman para o CaMoO₄ obtido pelo método de coprecipitação, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.

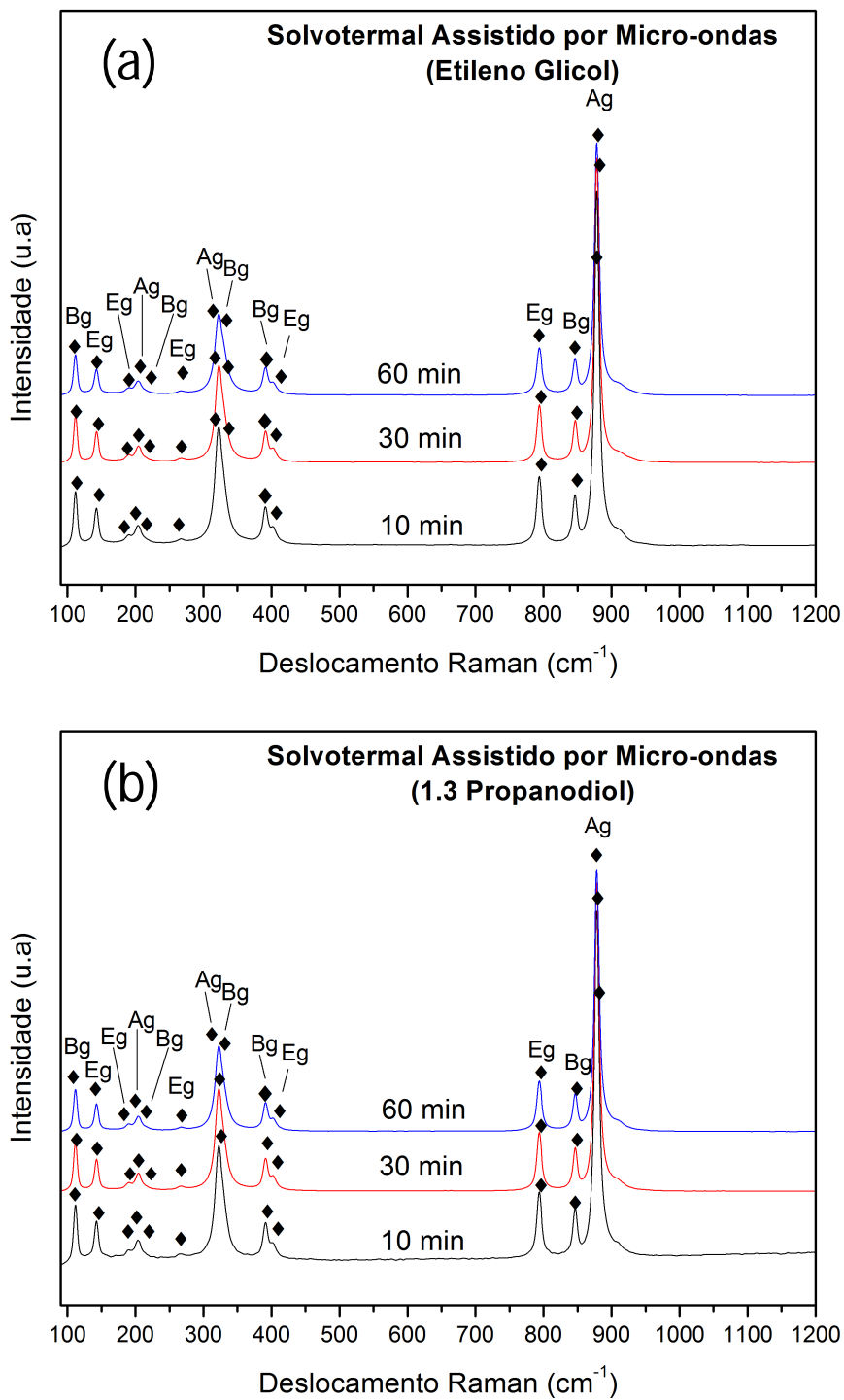


FIGURA 4.6 - Espectro Raman para o CaMoO_4 obtido pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 propanodiol.

As frequências dos modos vibracionais para todas as amostras de CaMoO_4 estão representadas na TABELA 4.4. E a TABELA 4.5 mostra que as posições relativas dos modos ativos no Raman estão de acordo com os resultados previamente relatados na literatura.

TABELA 4.4 - Frequências dos modos ativos no Raman para as amostras de CaMoO_4 .

M	S	T (°C)	t (min)	A_g	B_g	E_g	E_g	B_g	B_g/A_g	E_g	B_g/A_g	E_g	E_g	B_g			
CP	EG	120	30	877	847	794	391	391	324	267	204	191	143	112			
				878	846	792	391	391	323	268	204	204	142	113			
			60	878	847	793	403	391	323	270	205	190	143	111			
				878	846	795	400	390	322	268	202	190	142	110			
			1.3.PD	120	30	878	846	793	402	390	322	268	204	191	142	111	
						878	846	793	402	390	322	268	204	191	142	111	
	SM	EG	120	10	878	846	793	402	391	322	267	204	191	142	113		
					879	846	793	402	391	322	267	204	189	143	113		
				60	878	847	792	402	391	322	267	204	191	143	113		
					878	847	792	402	391	322	267	205	191	143	113		
				1.3.PD	120	30	878	847	792	402	391	323	267	205	191	143	113
							878	848	791	402	390	322	267	204	191	143	112

*Modos Raman= cm^{-1} ; M= método; S=solvente; T= temperatura e t= tempo.

TABELA 4.5 - Modos ativos no Raman para amostras de CaMoO_4 citadas na literatura para diferentes métodos de síntese.

M	t (h)	T (°C)	A_g	B_g	E_g	E_g	B_g	B_g	A_g	E_g	B_g	A_g	E_g	E_g	B_g	R
CZ	40	1200	877	845	792	402	391	328	322	267	214	205	190	143	11	47
CZ	24	1200	877	845	792	402	391	327	321	267	214	204	189	143	11	46
MPP	4	700	878	847	793	402	391	323	323	267	-	205	189	145	11	48
SM	0.33	160	875	843	793	-	391	-	324	-	-	205	-	-	-	31

*Modos Raman= cm^{-1} ; M= método, T= temperatura; t= tempo; CZ= processo de czochralski; MPP= método do precursor polimérico e SM= solvotérmico micro-ondas.

4.3 - Espectroscopia de Infravermelho (IR)

A espectroscopia de infravermelho, assim como a Espectroscopia Raman, foi usada para avaliar a organização a curta distância do CaMoO_4 e identificar suas unidades estruturais, com base nas frequências vibracionais das ligações. Assim como verificar a presença de material orgânico proveniente dos solventes usados nas sínteses.

Como mencionado anteriormente, dentre os 26 modos vibracionais que o CaMoO_4 apresenta, apenas 8 são ativos no infravermelho ($4E_u$ e $4A_u$)^{41; 42}. Em todas as amostras obtidas pelos métodos de CP e SM (FIGURAS 4.7 e 4.8) foi possível identificar três dessas vibrações ($1E_u$ e $2A_u$), outros cinco modos vibracionais encontram-se na região do infravermelho distante ($400\text{-}100\text{ cm}^{-1}$)^{11; 49; 50}, por isso não puderam ser identificadas no espectro de infravermelho. A intensa banda larga de absorção situada em aproximadamente 827 cm^{-1} é referente ao modos vibracionais E_u e A_u originárias das vibrações de estiramento antissimétrico do tetraedro de $[\text{MoO}_4]$. E a banda de menor intensidade em aproximadamente 428 cm^{-1} (A_u) pode se atribuída à torção de vibração antissimétrica envolvendo ligações O-Mo-O⁹.

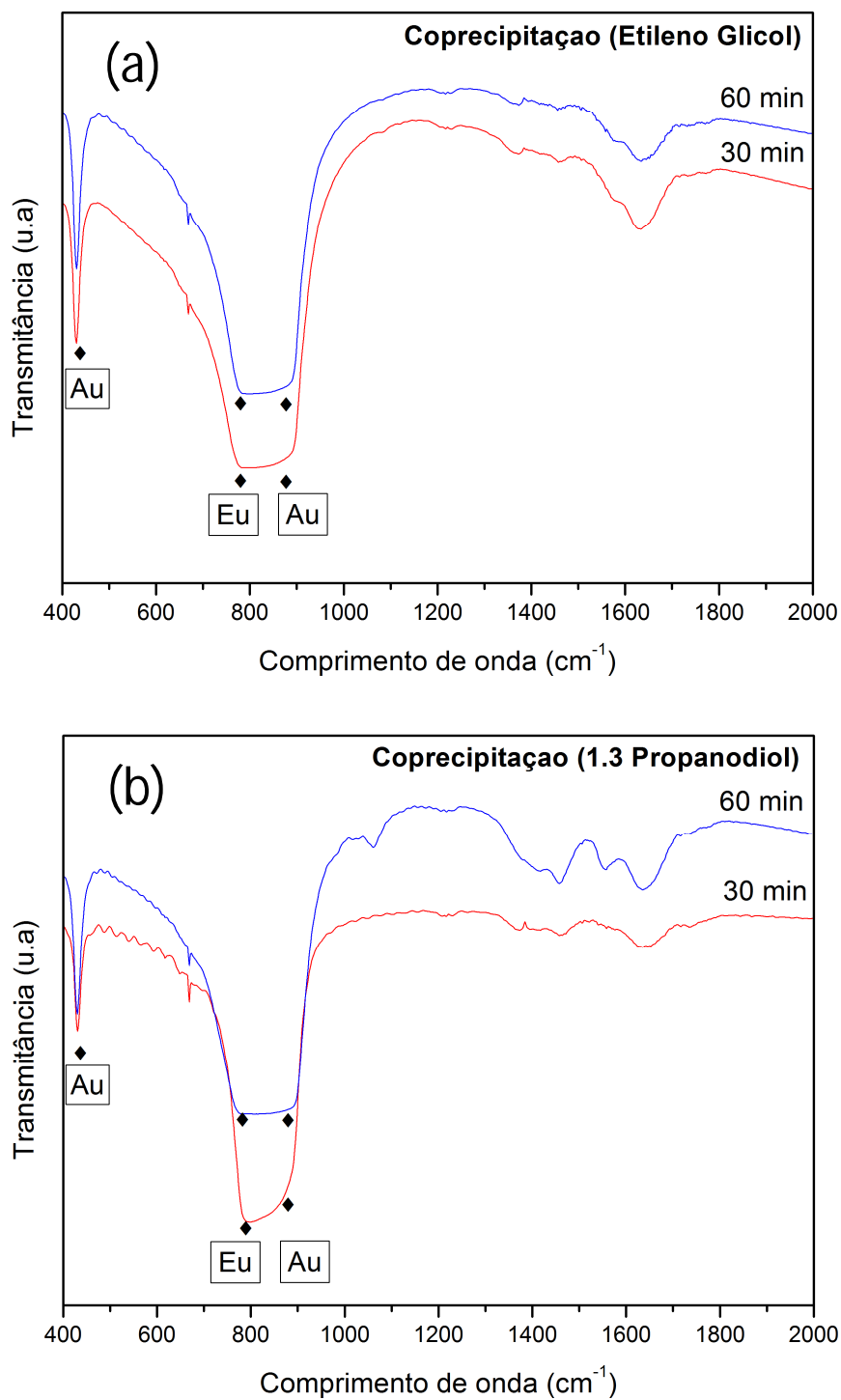


FIGURA 4.7 - Espectros de Infravermelho entre o número de onda de 400 a 2000 cm^{-1} para os pós de CaMoO_4 obtido pelo método de coprecipitação, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.

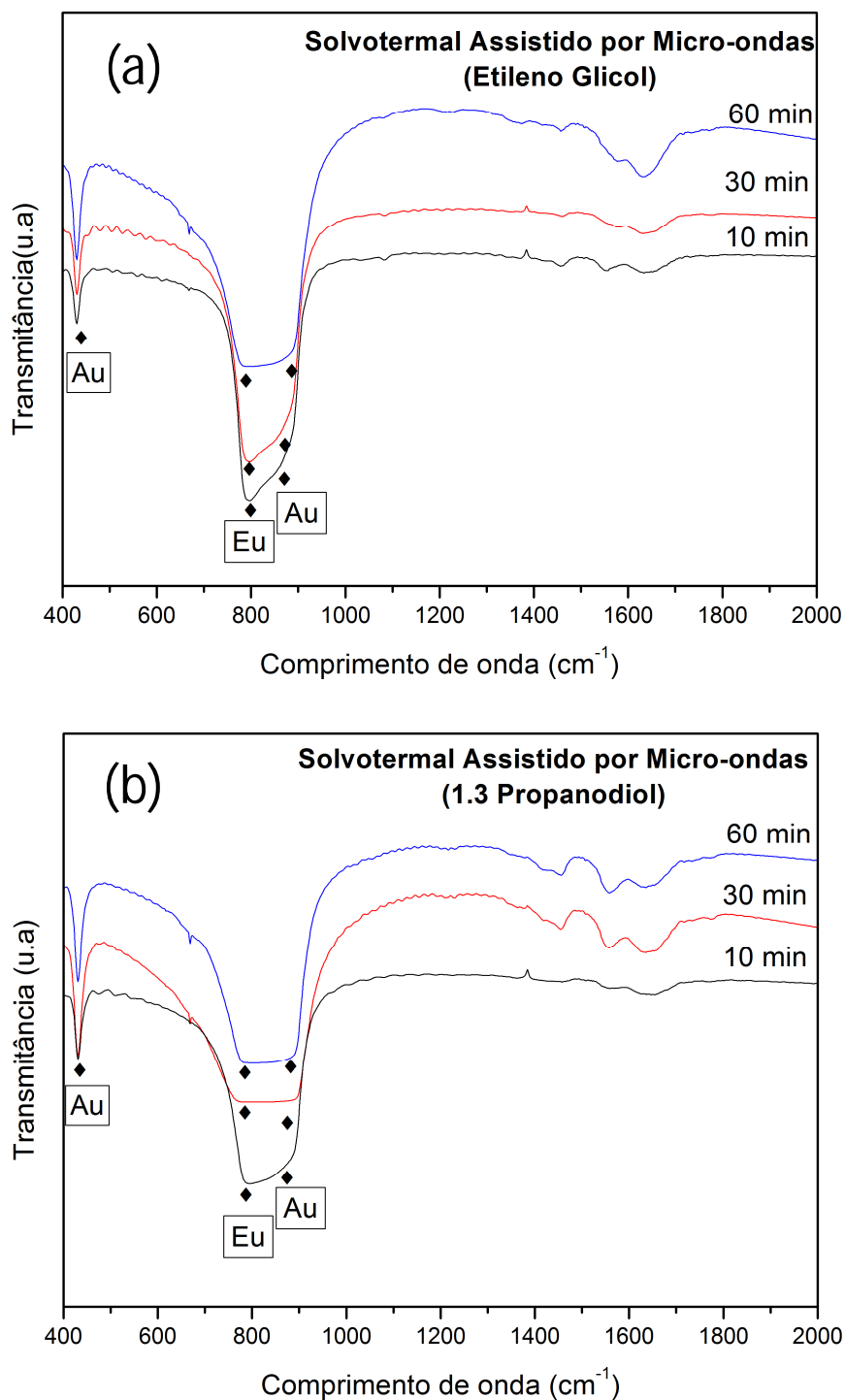


FIGURA 4.8 - Espectros de Infravermelho no intervalo de comprimento de onda de 400 a 2000 cm^{-1} para os pós de CaMoO_4 obtido pelo método solvotermal microondas, usando como solvente (a) Etileno glicol e (b) 1,3 Propanodiol.

Além das vibrações características do CaMoO_4 , foram verificadas outras bandas de absorção causadas pela presença de água e CO_2 decorrentes da

atmosfera e resíduos de compostos orgânicos, nesse caso especificamente etileno glicol ou 1,3 propanodiol. A banda detectada em todas as amostras obtidas pelos métodos de CP e SM (FIGURAS 4.7 e 4.8) em aproximadamente 1650 cm^{-1} pode ser atribuída ao modo de torção vibracional do O-H da molécula de água. As várias bandas de pequena intensidade observadas no intervalo de $1200\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ podem estar associadas aos estiramentos da ligação C-O presentes no CO_2 e as vibrações do tipo deformação angular de ligações C-H, de algum resíduo de material orgânico^{51; 52; 53}. As posições dos modos ativos no Infravermelho mencionados anteriormente, juntamente com dados encontrados na literatura, estão relatados na TABELA 4.6.

TABELA 4.6 - Modos ativos no Infravermelho para o CaMoO_4 obtidas neste trabalho e para outras amostras citadas na literatura para diferentes métodos de síntese.

Método	Solvente	Tempo (s)	Temperatura (°C)	Au	Eu	Au	Referência
CP	EG	30	120	429	778	883	*
		60	120	429	781	886	*
	1.3 PD	30	120	429	789	876	*
		60	120	429	778	891	*
MS	EG	10	120	431	791	883	*
		30	120	431	791	887	*
		60	120	430	778	887	*
	1.3 PD	10	120	432	789	887	*
		30	120	432	774	891	*
		60	120	429	778	887	*
MPP	-	120	700	430	820	--	⁵⁴
MH	Água	60	140	430	827	--	⁹

Os modos vibracionais estão em cm^{-1} ; * = Este trabalho;

Analisando os resultados ilustrados na TABELA 4.6 observa-se que a posição relativa dos modos ativos no infravermelho para o cristal de CaMoO_4 citados neste trabalho estão de acordo com os previamente encontrados na literatura.

Os resultados das espectroscopias Raman e Infravermelho mostram que os materiais obtidos pelo método de coprecipitação e pelo método solvotérmico

assistido por microondas apresentam organização a curta distância, em todos os tempos de síntese.

4.4 - Espectroscopia na Região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)

Um sólido cristalino é formado por muitos átomos que são distribuídos de forma periódica. A proximidade entre esses elementos na rede provoca a superposição das funções de onda correspondentes a cada átomo, levando a perda de degenerescência devido ao desdobramento dos níveis de energia. Considerando-se que uma rede tridimensional é formada por inúmeros átomos interagindo fortemente com os seus vizinhos, pode ser considerado que os níveis de energias estão tão próximos que na verdade constituem praticamente bandas contínuas de energia, que são denominadas de bandas permitidas. As regiões onde não há níveis de energia eletrônicos são denominadas de banda proibida ou *band gap*^{55; 56}.

As bandas provenientes dos elétrons de valência de um átomo isolado podem estar ou não totalmente ocupadas. Essas bandas são chamadas de banda de valência (BV), a que geralmente originam das ligações químicas entre os átomos da rede cristalina^{55; 56}. Em temperaturas acima do zero absoluto, torna-se possível para alguns elétrons serem excitados até uma banda permitida de maior energia, denominada de banda de condução (BC), o que a torna parcialmente preenchida. Além da energia térmica, uma outra forma de popular a BC é a absorção de fótons no intervalo da região do ultravioleta visível, uma vez que a maior parte dos óxidos simples ou mistos possui *band gap* nesta faixa de energia^{55; 56}.

De acordo com a literatura o *gap* de energia está relacionado com a densidade de defeitos dos materiais, o que resulta em diferentes distribuições de níveis intermediários de energia entre a BV e a BC. Os materiais mais cristalinos apresentam um maior grau de organização, quando comparados aos menos cristalinos, conseqüentemente apresentam um alto valor de *gap* de energia, por apresentarem menos níveis de energia entre a BV e a BC. Já os materiais mais desordenados apresentam um maior número de níveis de energias intermediários e com isso o intervalo entre as bandas se torna menor⁵⁷ (FIGURA 4.9).

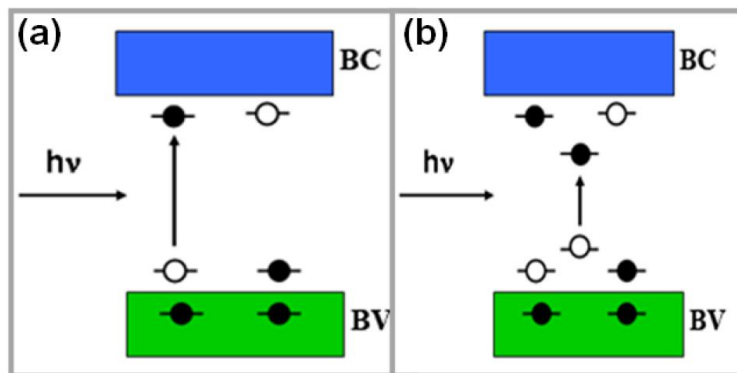


FIGURA 4.9 - Materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) níveis rasos e (b) níveis profundos ⁵⁸.

As amostras obtidas tanto por CP quanto por MS apresentaram bandas de absorção no intervalo de 200-310 nm (4-6.2 eV) (FIGURA 4.10 e 4.11). As absorções observadas neste intervalo de energia podem ser associada a transições eletrônicas dentro do tetraedro de $[MoO_4^{2-}]$ ^{54; 59; 60; 61; 62; 63}.

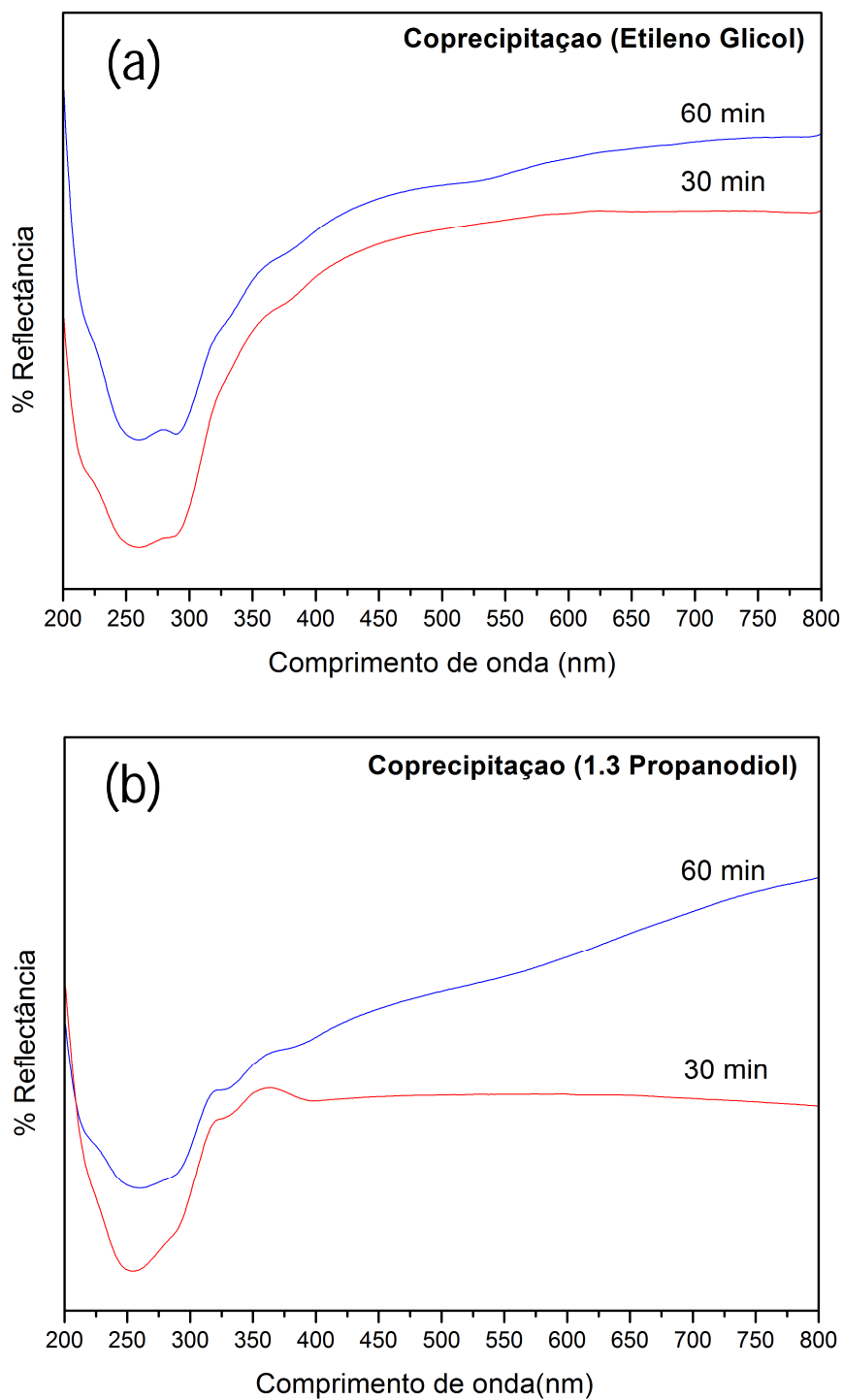


FIGURA 4.10 - Espectro de reflectância difusa no intervalo de 200-800 nm para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol obtidas durante 30 e 60 min.

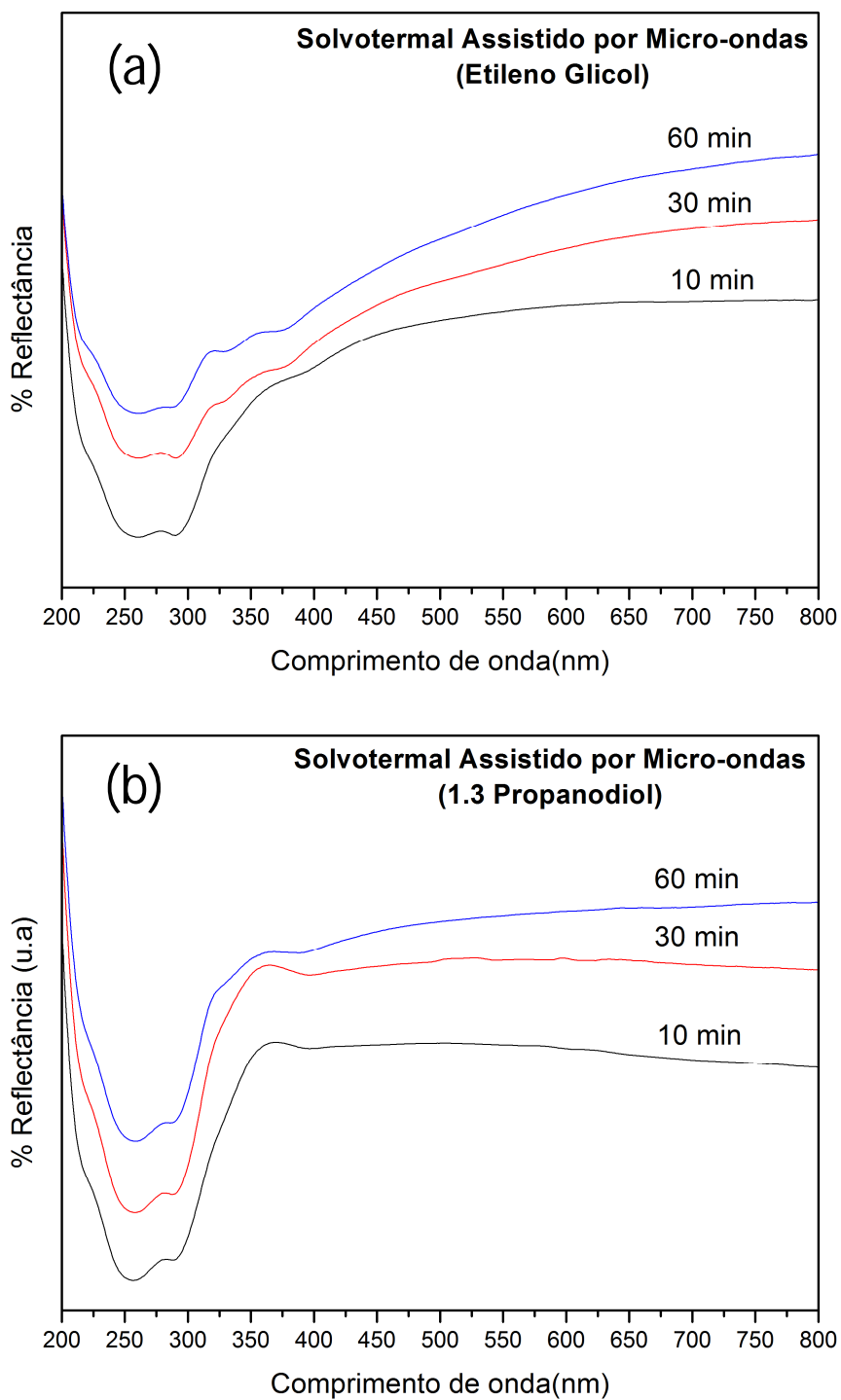


FIGURA 4.11 - Espectro de reflectância difusa no intervalo de 200-800 nm para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol, obtidos durante 10, 30 e 60 min.

O *band gap* das amostras de CaMoO_4 foi calculado conforme descrito no tópico 3.3.4, com o intuito de entender melhor o efeito das desordem estruturais

causado pelos diferentes solventes, métodos e tempos de sínteses sobre a distribuição dos estados eletrônicos (TABELA 4.6). Os valores do *band gap* apresentaram valores entre 3,84-3,97 eV. Esse comportamento está associado as rotas sintéticas utilizadas, o que possivelmente favoreceu a formação de diferentes níveis de distorções nas ligações Mo-O e Ca-O, como foi discutido no refinamento de Rietveld. As distorções observadas nas amostras obtidas por SM podem estar associadas ao acoplamento da radiação eletromagnética com o tetraedro de $[\text{MoO}_4]^{64}$. Estas distorções (defeitos) são capazes de promover a quebra de simetria na rede, levando ao surgimento de níveis intermediários de energia dentro do *band gap*. Adicionalmente, outros fatores, como a distribuição não homogênea do tamanho dos cristais, orientação cristalográfica e a mudança na morfologia podem promover um gradiente de carga e polarização da superfície dos cristais, levando a formação destes novos níveis de energia dentro do *band gap*. Então, todos esses fatores podem contribuir para a variação do *band gap* das amostras.

Alguns valores comparativos de E_{gap} encontrados na literatura também estão resumidos na TABELA 4.7, reforçando ainda mais a influência do método de síntese e o tempo de processamento sobre o *band gap*.

TABELA 4.7 - Valores do E_{gap} para as amostras de CaMoO_4 obtidas neste trabalho e outros valores reportados na literatura por diferentes métodos.

Método	Solvente	Tempo (h)	Temperatura (°C)	E_{gap} (eV)	Referência
CP	EG	0,5	120	3,97	*
		1	120	3,91	*
	1.3 PD	0,5	120	3,94	*
		1	120	3,84	*
SM	EG	0,167	120	3,89	*
		0,5	120	3,89	*
		1	120	3,88	*
	1.3 PD	0,167	120	3,91	*
		0,5	120	3,90	*
		1	120	3,90	*
CP	EG	24	30	5,07	²²
PP	-	4	450	2,90	⁴⁸
PP	-	4	500	3,70	⁴⁸
PP	-	4	600	4,20	⁴⁸
PP	-	4	700	4,70	⁴⁸
ALP	-	3	900	4,70	⁶⁵
HM	H_2O	1	140	3,68	⁹
HM	75% H_2O / 25% EG	1	140	3,64	⁹
SM	50% H_2O / 50% EG	1	140	3,60	⁹
SM	25% H_2O / 75% EG	1	140	3,58	⁹
SM	EG	1	140	3,44	⁹

* Este trabalho

4.5 - Morfologia

A determinação das características morfológicas dos pós de CaMoO_4 foram obtidas por MEV e por MET.

Na FIGURA 4.12 estão representadas as imagens obtidas por MEV das amostras sintetizadas por CP durante 30 min utilizando o EG e o 1,3 PD como solventes. Os tamanhos das partículas obtidas por CP durante 60 min de síntese, tanto utilizando o EG quanto o 1,3 PD, foram nanométricas para serem analisados por MEV, por isso foi necessário o uso do microscópio eletrônico de transmissão. As

imagens de MET para essas amostras estão ilustradas nas FIGURAS 4.12, 4.13 e 4.14.

A FIGURA 4.12 (a,b) ilustram a formação de agregados de partículas em torno de 1 μm . Essas partículas apresentam uma forma que se assemelha a um octaedro distorcido. Como observado na literatura, sob certas condições, partículas de CaMoO_4 tendem a se cristalizar em pequenos octaedros^{9; 66}. Já, na FIGURA 4.12 (c,d) foram obtidas partículas com forma esférica e como mostrado pelo círculo tracejado na FIGURA 4.13 (d) algumas partículas tendem a se cristalizar com uma forma octaédrica, além disso, foram obtidas partículas com tamanho irregulares em torno de 100 nm. Como essas duas amostras foram obtidas sob as mesmas condições, alterando-se somente o solvente orgânico utilizado, acredita-se que o solvente influenciou na formação dessas partículas, tanto na forma quanto no tamanho. Durante a síntese pode ocorrer um processo de adsorção/desorção do solvente orgânico na superfície das partículas de CaMoO_4 , causando um impedimento estérico. Como o 1,3 PD apresenta uma cadeia carbônica maior do que o etileno glicol e, conseqüentemente, um maior volume, esse impedimento estérico é mais evidente, levando a formação de partículas menores em relação as partículas obtidas com o EG.

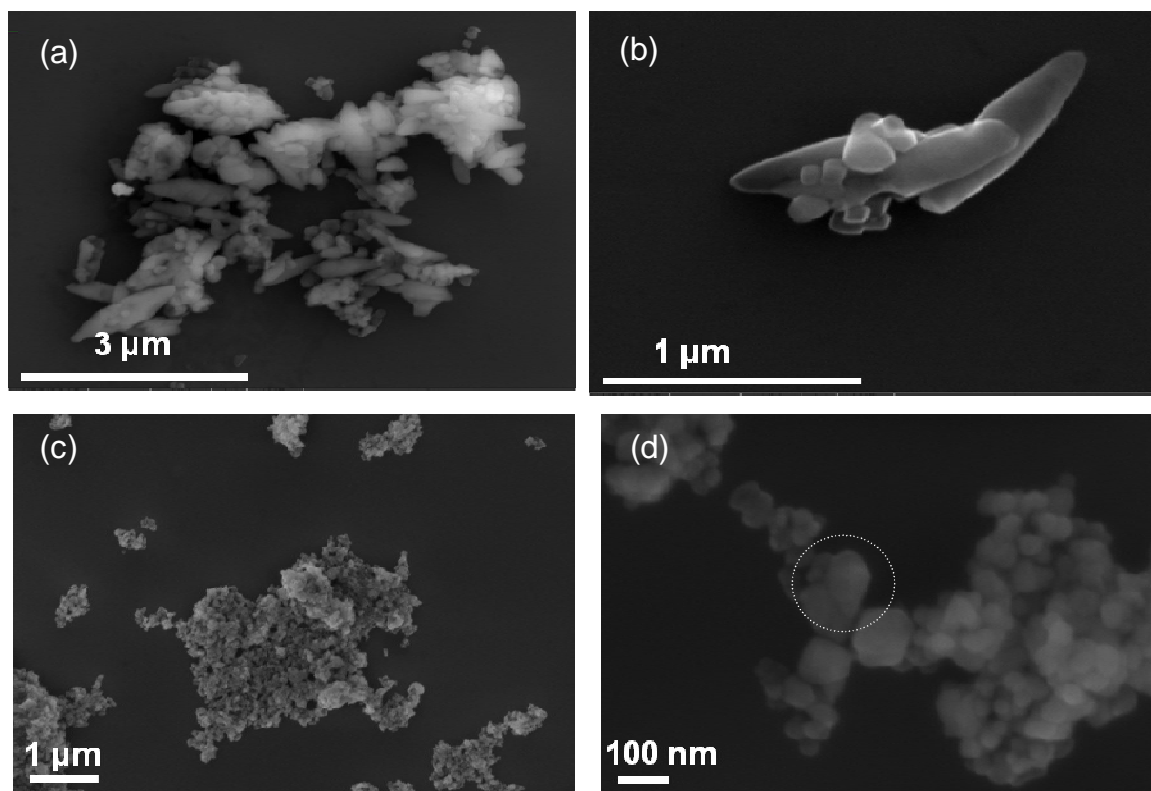


FIGURA 4.12 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras obtidas por coprecipitação durante 30 min utilizando como solvente (a,b) Etileno glicol e (c,d) 1,3 Propanodiol.

As FIGURAS 4.13 (a) e 4.14 (a) ilustram a formação de partículas com tamanho e forma irregulares em torno de 30 nm. Esse resultado mostra que sob essas condições reacionais, com tempo de síntese de 60 min, os dois solventes orgânicos não influenciaram de forma diferente no tamanho das partículas formadas. Pode-se sugerir, então, que com o aumento do tempo de síntese ocorreu a dissolução e recristalização das partículas e o solvente orgânico, tanto o etileno glicol quanto o 1,3 propanodiol, impediu o crescimento dessas partículas. As FIGURAS 4.13 (b) e 4.14 (b) ilustram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, evidenciando a formação de aglomerados. Devido a uma diminuição de energia de superfície, partículas pequenas de unem para formar partículas maiores⁶⁶.

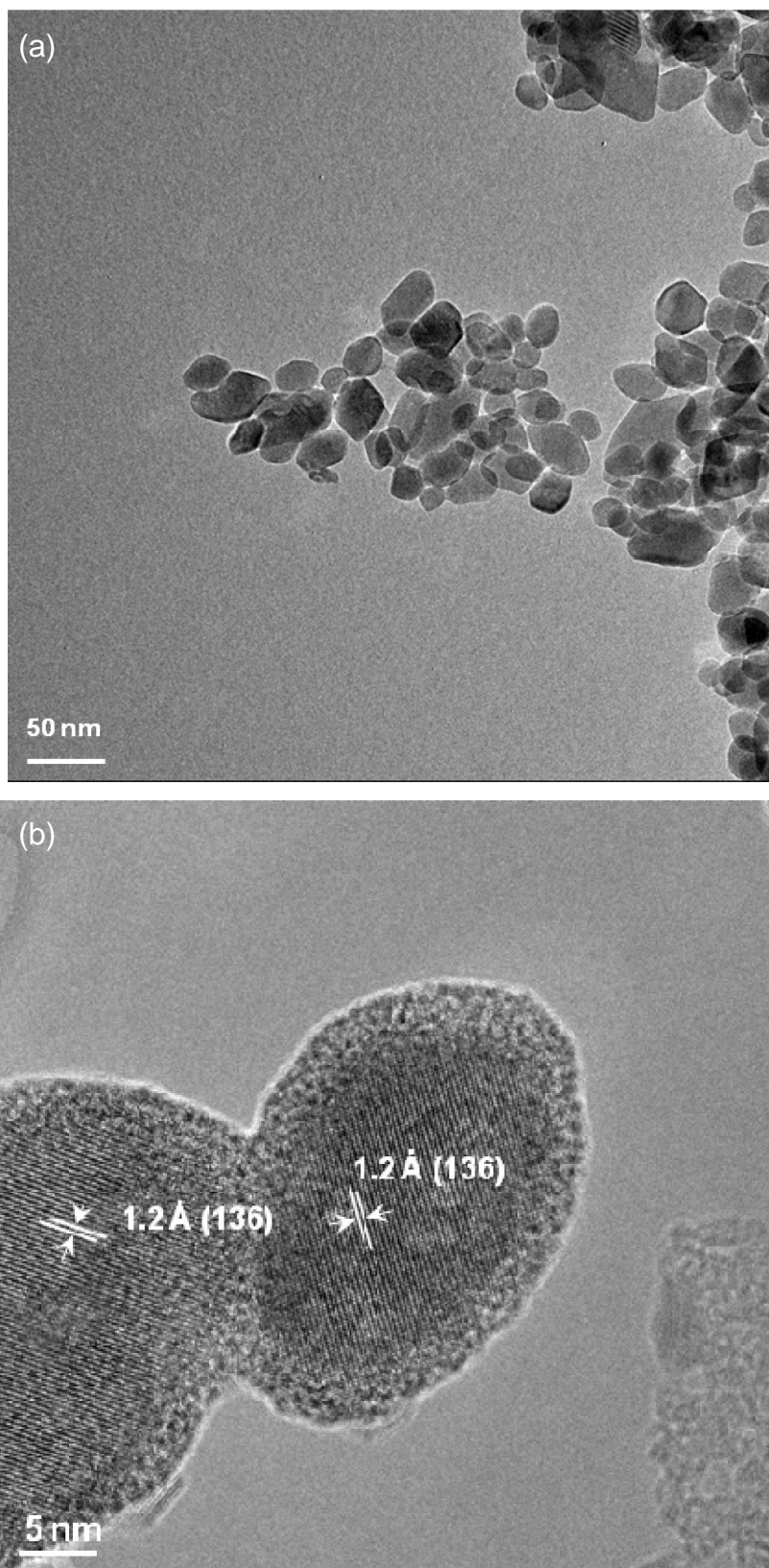


FIGURA 4.13 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas durante 60 min pelo método de coprecipitação usando como solvente o etileno glicol.

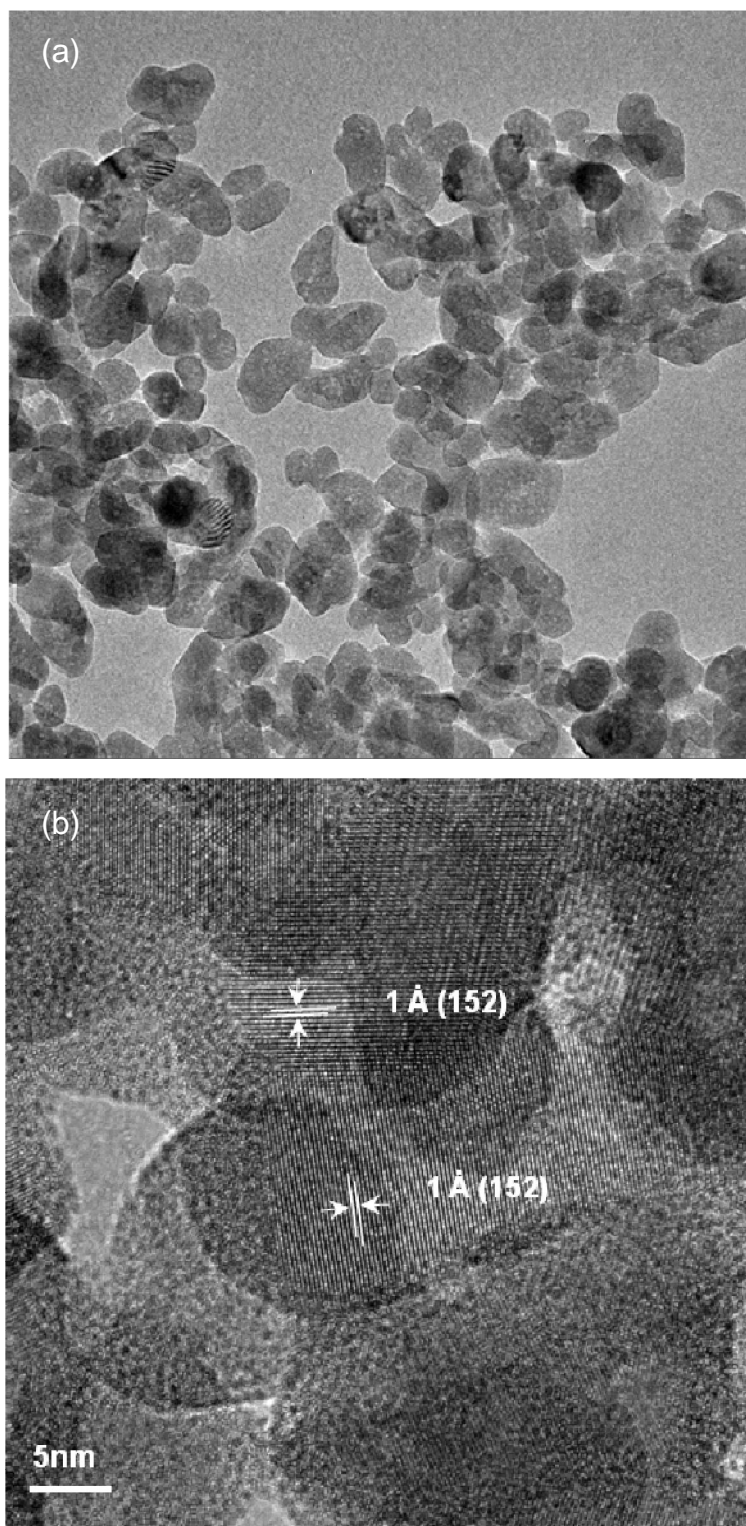


FIGURA 4.14 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas durante 60 min pelo método de coprecipitação usando como solvente o 1,3 propanodiol.

As amostras obtidas pelo método SM foram analisadas por MET, pois todas apresentaram tamanho nanométrico de partícula, não apresentando boa resolução nas imagens de MEV. As amostras utilizando como solvente o 1,3 PD apresentaram comportamento morfológico semelhante em todos os tempos de sínteses. Como ilustrado nas FIGURAS 4.15-4.17 obteve-se partículas com forma esférica com tamanhos em torno de 30 nm. Em todos os casos ocorreu a formação de aglomerados.

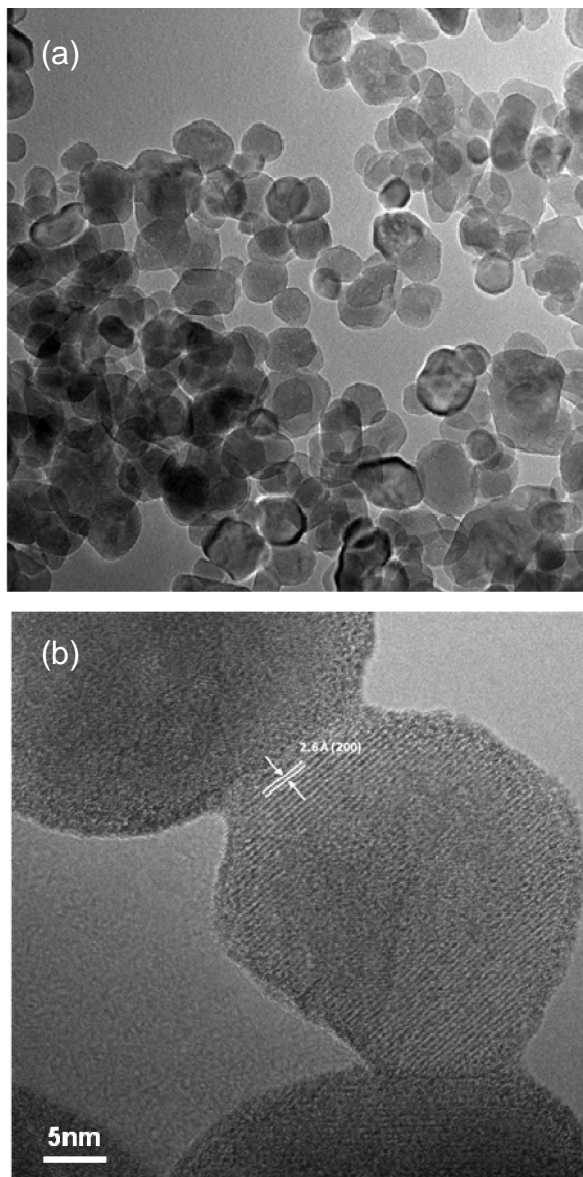


FIGURA 4.15 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 10 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.

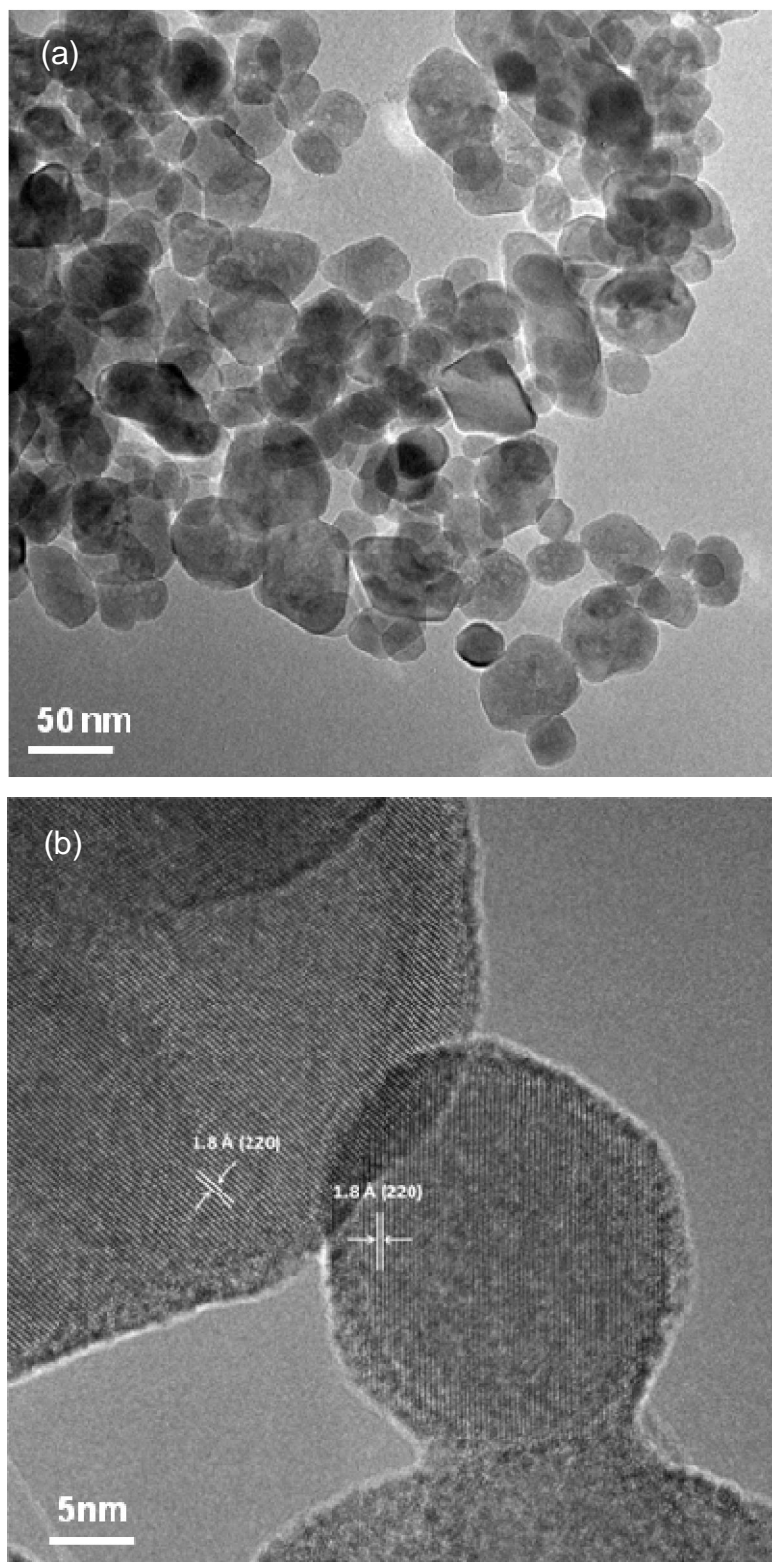


FIGURA 4.16 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 30 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.

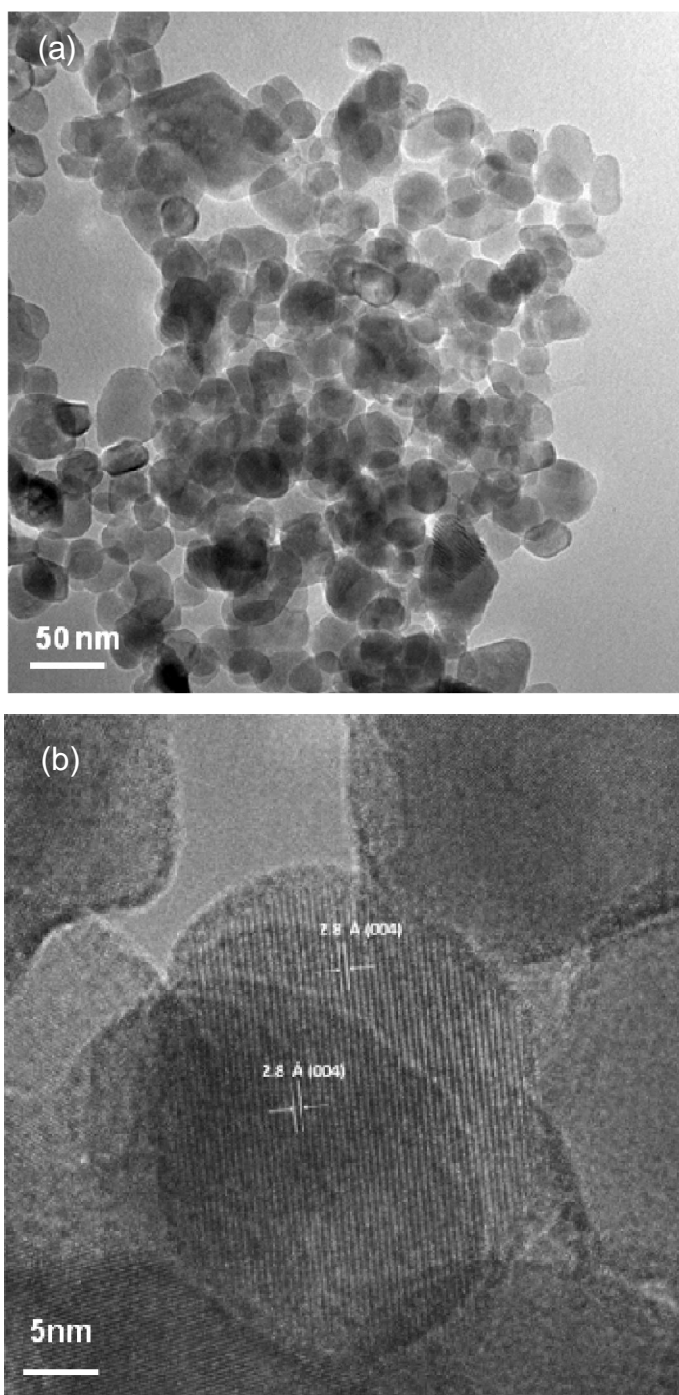


FIGURA 4.17 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 60 min, usando como solvente o 1,3 propanodiol.

As amostras obtidas com o solvente EG também apresentaram o mesmo comportamento que as obtidas com 1,3 PD, todas apresentaram forma esférica em torno de 30 nm e formação de aglomerados, como está ilustrado na FIGURA 4.16 (a,b) para o tempo de síntese de 60 min.

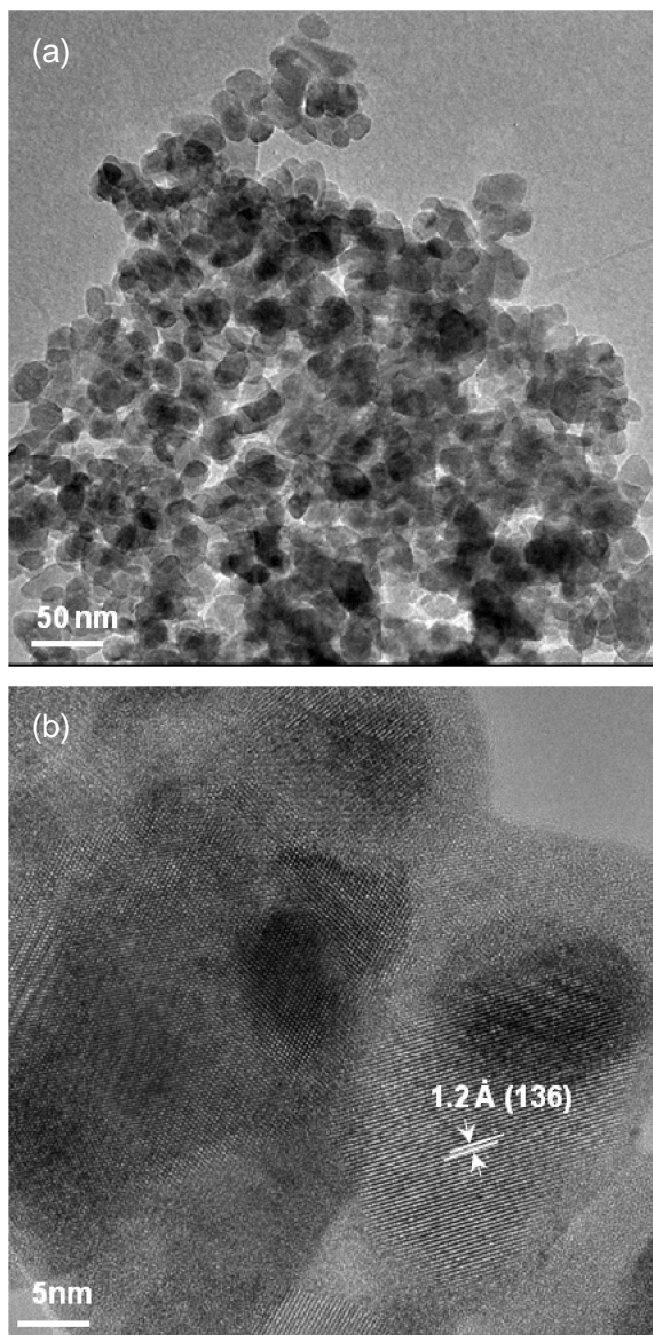


FIGURA 4.18 - Imagens de (a) microscopia eletrônica de transmissão e (b) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução para as amostras obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas durante 60 min, usando como solvente o etileno glicol.

O comportamento similar das amostras obtidas por SM pode ser atribuído as propriedades dielétricas dos solventes utilizados nas sínteses. Tanto o EG quanto o 1,3 PD, apresentam propriedades dielétricas próximas, então, a forma como eles interagem com a radiação de micro-ondas é semelhante. Além disso, um outro fator que induz a formação de nanopartículas é a alta viscosidade de solventes orgânicos, o que dificulta o choque efetivo entre as partículas, dificultando o crescimento.

Esses resultados revelam a importância do solvente, tempo reaciona, radiação de micro-ondas na morfologia dos materiais, sendo possível criar rotas sintéticas para controlar o tamanho de partícula.

4.6 - Espectroscopia de Fotoluminescência

A FL é uma técnica usada para obter informações eletrônicas e sobre o grau de organização estrutural (defeitos) nos materiais, assim como a espectroscopia de UV-Vis. Esses defeitos podem ser responsáveis pelo aparecimento de níveis intermediários entre a BV e a BC, criando assim condições para ocorrer emissão FL à temperatura ambiente⁹.

As amostras de CaMoO_4 obtidas por CP e SM em todos os tempos de síntese exibiram bandas largas de emissão FL, cobrindo grande área do espectro eletromagnético (FIGURAS 4.17 e 4.18). Este é um perfil típico de um processo multifóton, ou seja, a emissão ocorre por vários caminhos, com a participação de vários estados dentro do *band gap* do material^{66; 67}.

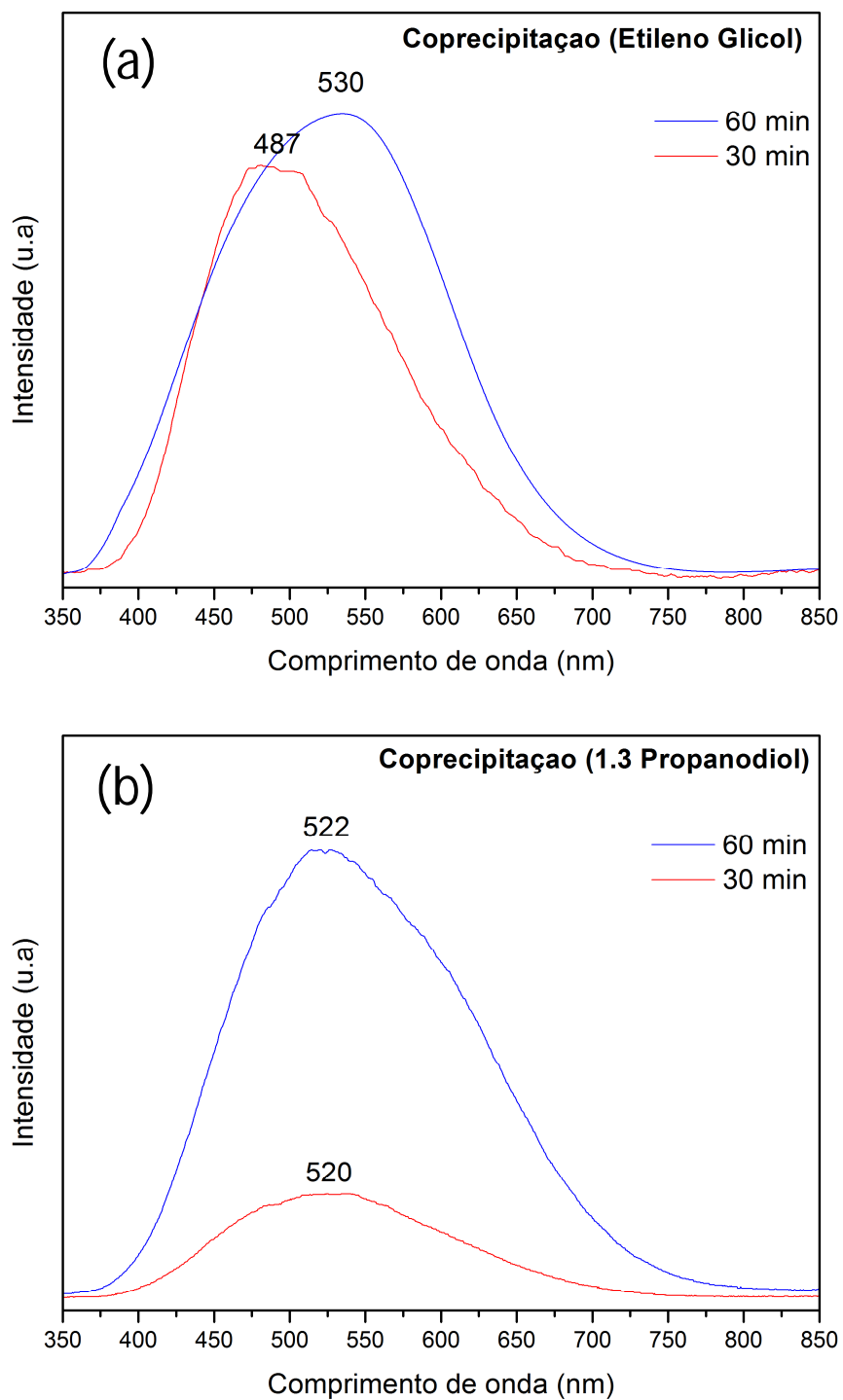


FIGURA 4.19 - Espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol com tempo de síntese de 30 e 60 min.

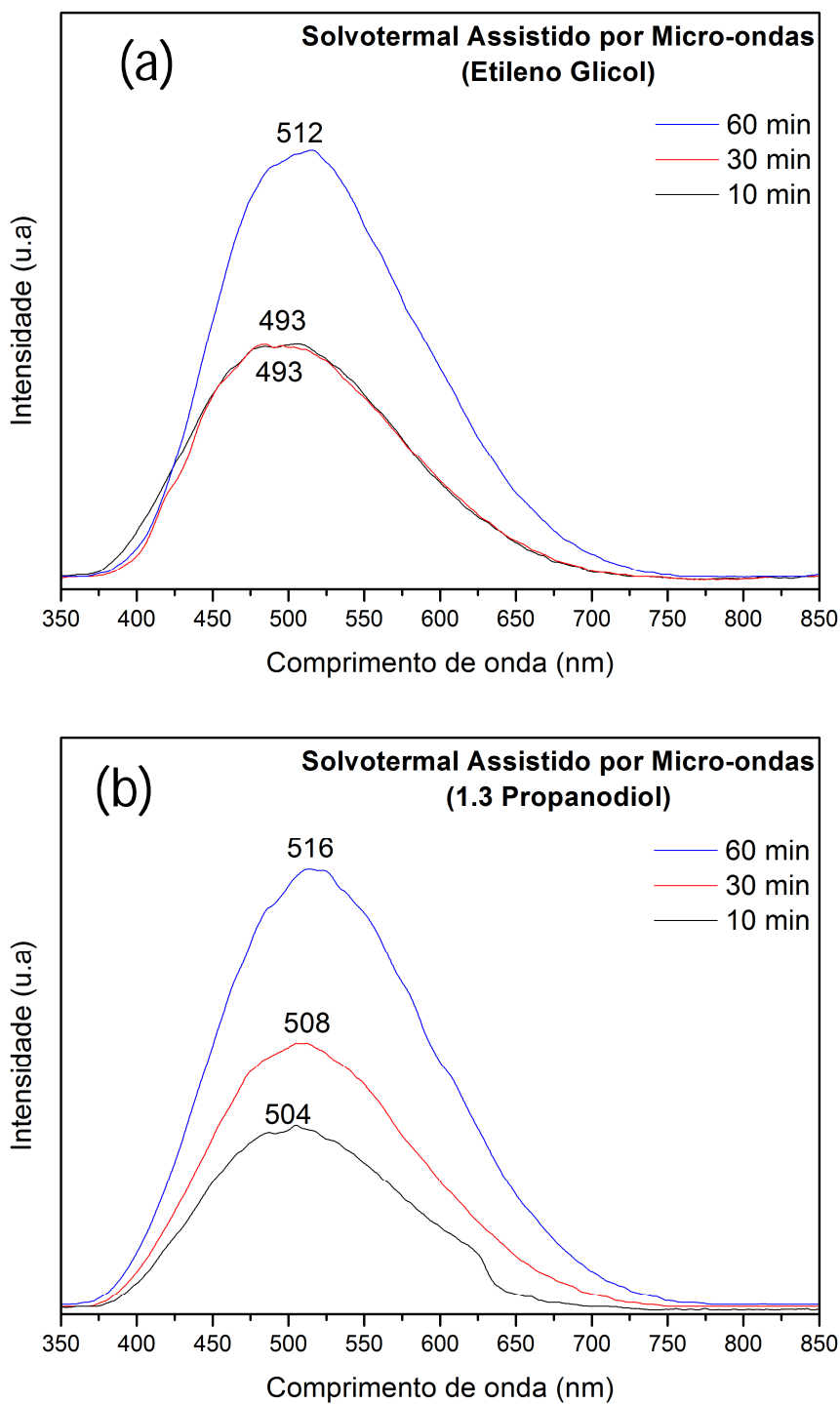


FIGURA 4.20 - Espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas usando como solvente o (a) Etileno glicol e o (b) 1,3 Propanodiol com tempo de síntese de 10, 30 e 60 min.

Comparando as amostras obtidas pelo mesmo método e usando o mesmo solvente, quanto maior o tempo de síntese, mais intensa é a emissão FL. Além

disso, o máximo de emissão FL deslocou-se para comprimentos de ondas maiores, correspondente à região do vermelho (*red shift*) (FIGURAS 4.17 e 4.18). O comportamento dos espectros de fotoluminescência está associado as diferentes densidades de defeitos (distorções na rede) geradas pelas diferentes condições reacionais. O CaMoO_4 é um sólido cristalino formado pela interconexão dos clusters (...[MoO_4]-[CaO_8]-[MoO_4]...). Então, qualquer distorção ocorrida no tetraedro [MoO_4] vai promover distorções nas ligações Ca-O do dodecaedro de [CaO_8]^{9; 66; 67}.

Essas distorções, juntamente com outros fatores, como discutido nos resultados de refinamento de Rietveld e UV-Vis levam ao surgimento de níveis intermediários de energia

O máximo da emissão FL das amostras de CaMoO_4 encontram-se entre 487 e 540 nm, correspondente à região azul-verde do espectro eletromagnético.

Para o melhor entendimento das curvas de FL e da contribuição dos possíveis defeitos presentes em cada amostra, as curvas foram deconvoluídas em três pseudo-Voigt centradas em 466, 532 e 603 nm (regiões azul, verde e laranja), que foram determinadas de acordo com a natureza do material (FIGURA 4.19 e 4.20) . O programa usado foi o Peak Fit versão 4.

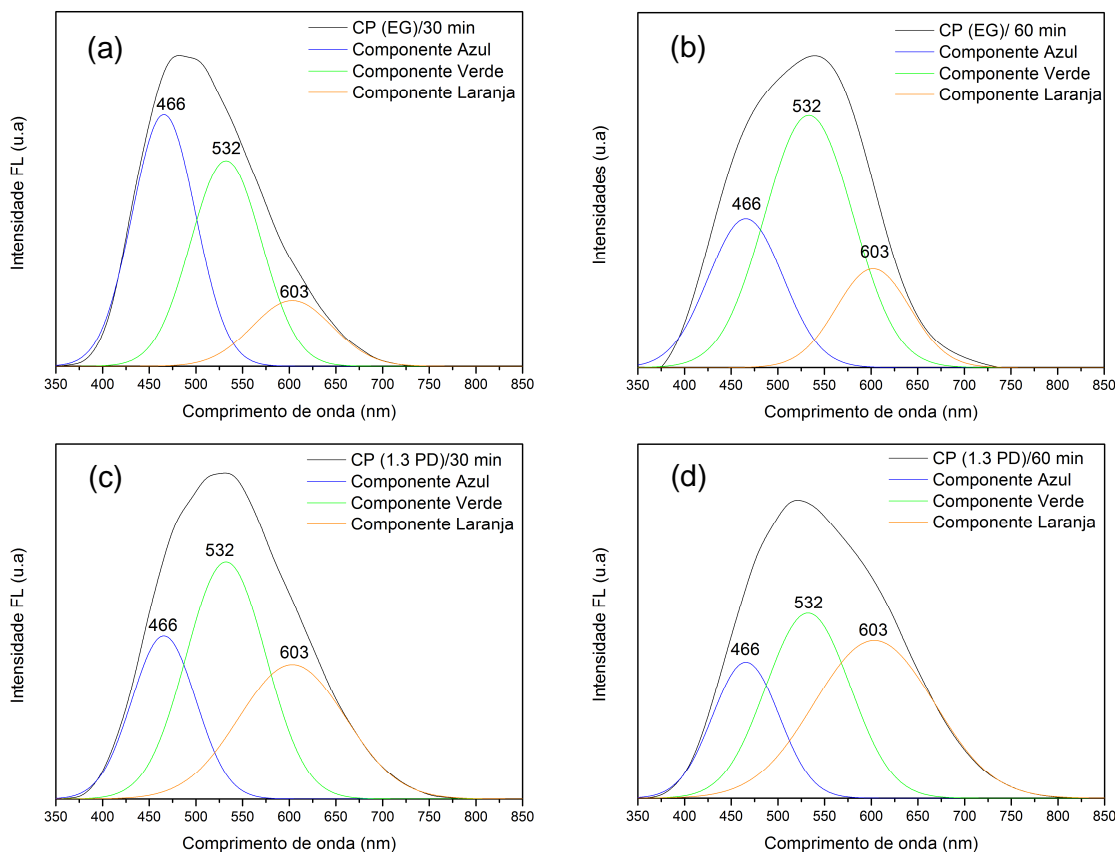


FIGURA 4.21 - Deconvolução dos espectros para o CaMoO_4 obtidos pelo método de coprecipitação usando como solvente o (a, b) Etileno glicol e o (b, c) 1,3 Propanodiol, em função do tempo de síntese.

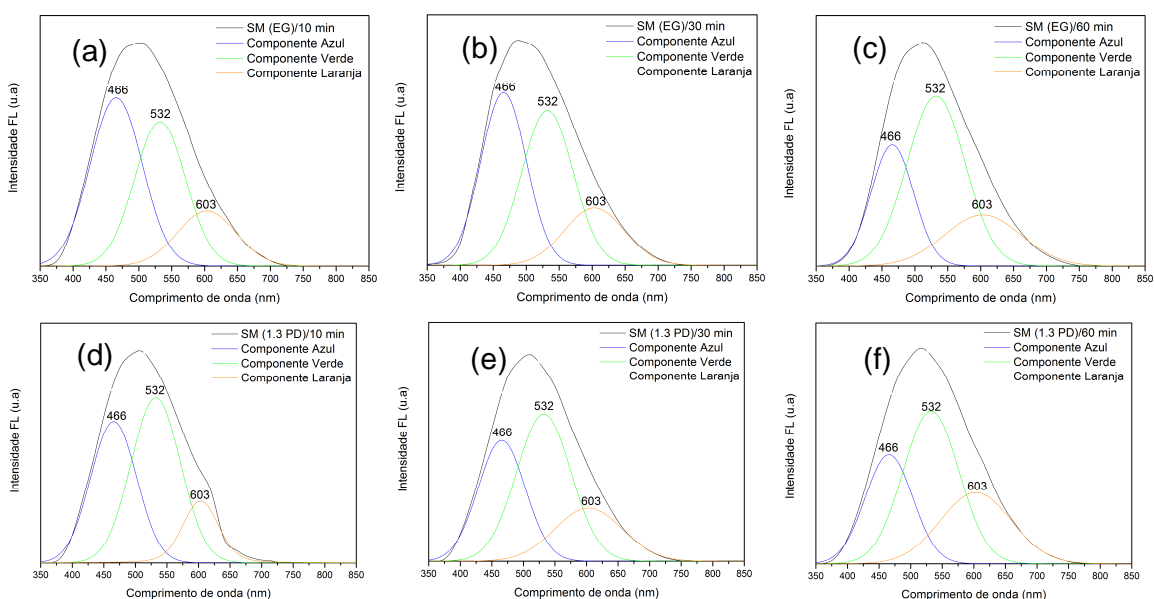


FIGURA 4.22 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência para o CaMoO_4 obtidos pelo método solvotermal assistido por microondas usando como solvente o (a, b, c) Etileno glicol e o (d, e, f) 1,3 Propanodiol em função do tempo de síntese.

Os valores da contribuição de cada curva gerada na deconvolução estão ilustrados na TABELA 4.8.

TABELA 4.8 - Porcentagem de contribuição das curvas de deconvolução dos espectros de fotoluminescência.

Método	Solventes	Tempo (s)	466 nm (%)	532 nm (%)	603 nm (%)
CP	EG	30	44,5	40,7	14,8
		60	27,4	54,5	18,1
	1.3 PD	30	24,0	43,1	32,0
		60	20,8	35,8	43,4
MS	EG	10	45,1	38,0	16,9
		30	40,8	41,1	18,1
		60	27,3	51,8	20,9
	1.3 PD	10	38,1	47,9	14,0
		30	32,9	46,4	20,7
		60	27,6	45,4	27,0

Observa-se que ocorreu um aumento na porcentagem de área para a componente laranja e uma diminuição para a componente azul, para as amostras obtidas pelo mesmo método e solvente. A componente verde não apresentou nenhum padrão na sua variação. Esse comportamento indica que com o aumento no tempo de síntese, ocorreu um aumento nos defeitos profundos, uma vez que estes defeitos estão associados com as componentes correspondentes às de cores verde, amarelo, laranja e vermelho. Enquanto, os defeitos rasos podem estar relacionados com as componentes das cores azul, ciano e violeta.

A FIGURA 4.21 ilustra o modelo de banda larga para a emissão FL das amostras de CaMoO_4 . Essa figura é dividida em 5 etapas. A etapa A ilustra o laser usado para excitar as amostras de CaMoO_4 . Essa energia utilizada de ≈ 3.54 eV é suficiente para excitar vários elétrons em diferentes níveis intermediários de energia (defeitos rasos e profundos) dentro do *band gap* (Etapa B). Durante o processo de excitação, os elétrons localizados em níveis mais baixos de energia (orbitais 2p do oxigênio) próximos a BV absorvem energia nesse comprimento de onda. Consequentemente, esses elétrons são promovidos para níveis mais altos de energia (orbitais 4d do molibdênio) próximos a BC (Etapa C). Quando os elétrons

voltam aos estados menos energéticos, ocorre a liberação de fótons ($h\nu$) (Etapa D). Neste caso, ocorre a liberação de vários fótons ($h\nu$), originários da participação de diferentes estados de energia durante as transições eletrônicas, que são responsáveis pelo perfil de banda larga emissão FL (Etapa E).

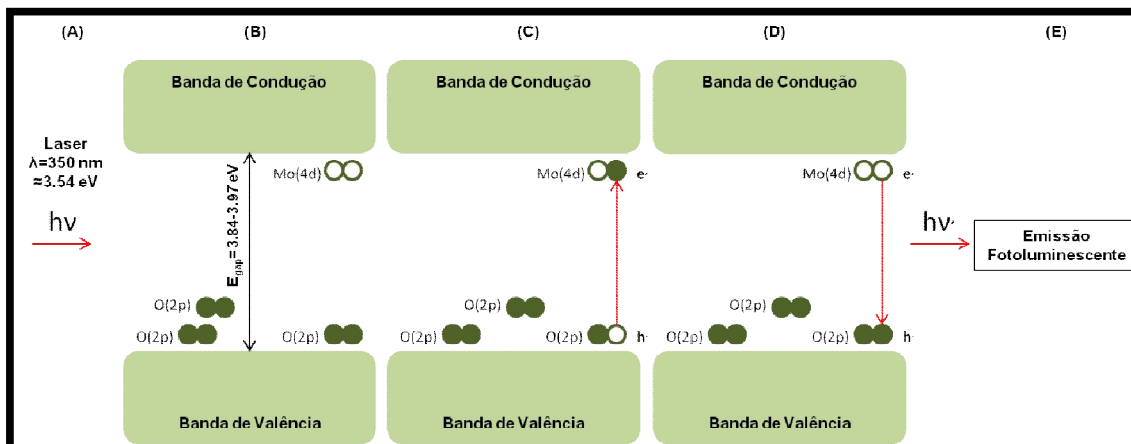


FIGURA 4.23 - Modelo proposto para explicar a origem da emissão fotoluminescente a temperatura ambiente para as amostras de CaMoO_4 obtidas pelo método de coprecipitação e solvotérmico assistido por micro-ondas⁹.

5 - Conclusão

Foram obtidas fases puras de CaMoO_4 com estrutura scheelita pelo método de coprecipitação e solvotérmico assistido por micro-ondas. Os difratogramas de raios X, os espectros Raman e infravermelho comprovaram que todas as amostras estão ordenadas tanto a curta quanto a longa distância. As análises de refinamento de Rietveld indicaram a existência de distorções nas ligações Ca-O e Mo-O. Os valores de E_{gap} estimados por meio dos espectros de UV-Vis, apresentaram ligeiras distorções, indicando a existência de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*. A origem desses níveis de energia pode ser atribuída a defeitos estruturais dentro da matriz de CaMoO_4 , principalmente causada pelas distorções das ligações dentro dos clusters de $[\text{CaO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$. As micrografias de MEV e MET mostraram que o uso de solventes orgânicos favoreceu a formação de partículas nanométricas, exceto para a amostra obtida por coprecipitação usando como solvente o etileno glicol durante 30 minutos. As amostras apresentaram emissão fotoluminescente na região do azul/verde do espectro eletromagnético, indicando que o tempo de síntese, o método e o solvente utilizado pode influenciar nessa propriedade.

Referências Bibliográficas

1. JU, X.; LI, X.; LI, W.; YANG, W. & TAO, C. "Luminescence properties of $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor prepared via co-precipitation". *Mater Lett.*, **65**: 2642, 2011.
2. ANDRADE, L. H. C.; SIU-LI, M.; GUYOT, Y.; BRENIER, A. & BOULOUN, G. "Optical multi-sites of Nd^{3+} doped CaMoO_4 induced by Nb^{5+} charge compensator". *J. Phys. Condens. Matter.*, **18**: 7883, 2006.
3. BAVYKINA, I.; ANGLOHER, G.; HAUFF, D.; KIEFER, M.; PETRICCA, F. & PROBST, F. "Development of cryogenic phonon detectors based on CaMoO_4 and ZnWO_4 scintillating crystals for direct dark matter search experiments". *Opt. Mater.*, **31**: 1382, 2009.
4. PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T. & THONGTEM, S. "Preparation, characterization and photoluminescence of nanocrystalline calcium molybdate". *J. Alloy. Compd.*, **481**: 568, 2009.
5. SUN, Y.; MAA, J.; JIANG, X.; FANG, J.; SONG, G.; GAO, C. & LIU, Z. "Ethylene glycol-assisted electrochemical synthesis of CaMoO_4 crystallites with different morphology and their luminescent properties". *Solid. State Sci.*, **12**: 1283, 2010.
6. RYU, J.H.; YOONA, J.W. & LIMB, C.S. "Microwave-assisted synthesis of CaMoO_4 nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property". *J. Alloy Compd.*, **390**: 245, 2005.
7. WANG, Y.; MA, J.; TAO, J.; ZHU, X.; ZHOU, J.; ZHAO, Z.; XIE, L. & TIAN, H. "Low temperature synthesis of CaMoO_4 nanoparticles". *Ceram. Int.*, **33**: 693, 2007.
8. CAMPOS, A.B.; SIMÕES, A.Z.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; LONGO, V.M.; FIGUEIREDO, A.T.; DE VICENTE, F.S. & HERNANDES, A.C. "Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders". *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 1, 2007.
9. MARQUES, V.S.; CAVALCANTE, L.S.; SCZANCOSKI, J.C.; ALCÂNTARA, A.F.P.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; SIU-Li, M. & SANTOS, M. R. M. C. "Effect of different solvent ratios (Water/Ethylene Glycol) on the growth process of CaMoO_4 crystals and their optical properties". *Cryst. Growth. Des.*, **11**(10): 4752, 2010.
10. BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. New York: Springer, 1974.
11. DELMONTE, M. R. B. *Propriedades Fotoluminescentes de PbMoO_4 Obtidos a Partir dos Métodos de Coprecipitação e Processamento Hidrotérmico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 2011. Tese de Doutorado, 115.
12. LIMA, M. V. S. *Estudo do Comportamento Fotoluminescente e Morfológico do BaWO_4* . São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Dissertação de Mestrado, 81.
13. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Porto Alegre Bookman, 2002.

14. KORZHI, M.V.; PAVLEN, V.B.; TIMOSCHEN, T. N.; KATCHAN, V. A. SINGOVSK, A. V.; ANNENKO, A. N.; LIGUN, V. A.; SOLSK, M. & PEIGNE, J. P. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals". *Phys. Stat. Sol. A*, **154**: 779, 1996.
15. LEONELLI, R. & BREBNER, J. L. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium-titanate". *Phys. Rev. B*, **33** (12): 8649, 1986.
16. CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, F. C.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R. & PIZANI, P. S. "Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films". *Appl. Phys. Lett.*, **90**: 01091, 2007.
17. CHOI, G. K.; KIM, J. R.; YOON, S. H. & HONG, K. S. "Microwave dielectric properties of scheelite ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) and wolframite ($A = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}$) AMoO_4 compounds. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27**: 3063, 2007.
18. LIM, C.S. "Microwave-assisted synthesis and photoluminescence of MMoO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Ba}$) particles via a metathetic reaction". *J. Lumin.*, **132**: 1774, 2012.
19. CAMPOS, A. B. *Preparação e Caracterização de pós Cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo},\text{W})\text{O}_4$ obtidos pelo Método dos Precursores Poliméricos.* Araraquara, Programa de pós-Graduação em Química - Unesp, 2007. Tese de Doutorado, 121.
20. MIKHAILIK, V. B.; KRAUS, H.; WAHL, D. & MYKHAYLYK, M. S. "Studies of electronic excitations in MgMoO_4 , CaMoO_4 and CdMoO_4 crystals using VUV synchrotron radiation". *Phys. Stat. Sol. B*, **242** (2): 19, 2005.
21. VERESNIKOVA, A. V.; LUBSANDORZHIEV, B. K.; BARABANOV, I. R.; GRABMAYR, P.; GREINE, D.; JOCHUM, J.; KNAPP, M.; OßWALD, C.; POLESHUK, R. V.; RITTER, R.; SHAIBONOV, B. A. M.; VYATCHIN, Y. E. & MEIERHOFER, G. "Fast scintillation light from CaMoO_4 crystals nuclear instruments & methods in physics research section a-accelerators spectrometers detectors and associated equipment". *Nucl. Instrum. Methods.*, **603**: 529, 2009.
22. THONGTEMA, T.; KUNGWANKUNAKORNA, S.; KUNTALUEB, B.; PHURUANGRATC, A. & THONGTEM, S. "Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature". *J. Alloy. Compd.*, **506**: 475, 2010.
23. LUO, Y. S.; DAI, X. J.; ZHANG, W.D.; YANG, Y.; SUNB, C. Q. & FU, Y. W. "Controllable synthesis and luminescent properties of novel erythrocyte-like CaMoO_4 hierarchical nanostructures via a simple surfactant-free hydrothermal route". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **39**: 2226, 2010.
24. SUN, Y.; LI, C.; ZHANG, Z.; MAC, X.; WANG, L.; WANG, Y.; SONG, M.; MAA, P.; JIANG, L. & GUO, Y. "Persimmon-like CaMoO_4 micro/nanomaterials: a rapid microwave-assisted fabrication, characterization, and the growth mechanism". *Solid State. Sci.*, **14**: 219, 2012.
25. TRANQUILIN, R.L. *Estudo das Propriedades Micro Estruturais e Ópticas do BaMoO_4 Processado em Hidrotermal Assistido por Microondas.* Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Tecnologia dos Materiais - UNESP, 2009. Dissertação de Mestrado, 74.

26. Revista eletrônica,
http://dialogos.ftc.br/index.php?option=com_content&task=view&id=151&Itemid=59,
acessado em 24 de outubro 2012.
27. BAGHBANZADEH, M.; CARBONE, L.P.; COZZOLI, D. & KAPPE, C. O. "Microwave-Assisted Synthesis of Colloidal Inorganic Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Edit.*, **50**: 11312, 2011.
28. BILECKA, I. & NIEDERBERGER, M. "Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis". *Nanoscale*, **2**: 1358, 2010.
29. MOREIRA, M. L. Estudo das Propriedades Micro Estruturais e Ópticas do BaMoO₄ Processado em Hidrotermal Assistido por Microondas. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Tese de Doutorado, 113.
30. SANTOS, V. Propriedades Fotoluminescente do CuMoO₄. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química - UNESP, 2011. Tese de Doutorado, 91.
31. THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A. & THONGTEM, S. "Characterization of MMoO₄ (M=Ba, Sr and Ca) with different morphologies prepared using a cyclic microwave radiation". *Mater Lett.*, **62**: 454, 2008.
32. ROBINSON, J.; KINGMAN, S.; IRVINE, D.; LICENCE, P.; SMITH, A.; DIMITRAKIS, G.; OBERMAYERB, D. & KAPPEB, C.O. "Understanding microwave heating effects in single mode type cavities-theor y and experiment". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**: 4750, 2010
33. GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEADB, B. S. J. & MINGOSB, D. M. P. "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating". *Chem. Soc. Rev.*, **27**: 213, 1998.
34. LABCACC,
http://labcacc3.iq.unesp.br/PDF/Aplicacoes_do_Metodo_de_Rietveld.pdf, acessado em 10 de janeiro de 2013.
35. NOWAK, M.; KAUCH, B. & SZPERLICH, P. "Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy". *Rev. Sci. Instrum.*, **80**: 046107-1, 2009.
36. PHILIPS-INVERNIZZI, B.; DUPONT, D. & CAZE, C. "Bibliographical review for reflectance of diffusing media". *Opt. Eng.*, **40**: 1082, 2001.
37. CHITHAMBARARAJ, A. & BOSE, A. C. "Hydrothermal synthesis of hexagonal and orthorhombic MoO₃ nanoparticles". *J. Alloy. Compd.*, **509**: 8105, 2011.
38. CULLITY, B.D. *Elements of X-ray Diffraction*. Estados Unidos: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.
39. RIETVELD, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *J. Appl. Crystallogr.*, **2**: 65, 1969.
40. HAZEN, R. M.; FINGER, L. W. & MARIATHASAN, J. W. E. "High-pressure crystal-chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates". *J. Phys. Chem. Solids.*, **46** (2): 253, 1985.

41. BASIEV, T. T.; SOBOL, A. A.; VORONKO, Y. K. & ZVEREV, P. G. "Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers". *Opt. Mater.*, **15**: 205, 2000.
42. PANCHAL, V.; GARG, N. & SHARMA, S. M. "Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures". *J. Phys-Condens. Mat.*, **18**: 3917, 2006.
43. PORTO, S. P. S. & SCOTT, J. F. "Raman spectra of CaWO₄, SrWO₄, CaMoO₄ and SrMoO₄. *Phys. Rev.*, **157** (3): 716, 1967.
44. LIEGEOIS, M & TARTE, P. "Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds: new Raman data and assignments for scheelite-type compounds". *Spectrochim. Acta. Rev.*, **28**: 2037, 1972.
45. GOLUBOVIC, A.; GAJIC, R.; DOHCEVIC-MITROVIC, Z. & NIKOLIC, S. "Nd induced changes in IR spectra of CaWO₄ single crystals". *J. Alloy. Compd.*, **415**:16, 2006.
46. SARANTOPOULOU, E.; RAPTIS, C.; VES, S.; CHRISTOFILOS, D. & AKOUROUKLIS, G. "Temperature and pressure dependence of Raman-active phonons of CaMoO₄: an anharmonicity study. *J. Phys. Condens. Matter.*, **14**: 8925, 2002.
47. ZVEREV, P. G. "Vibronic relaxation of Raman modes in CaMoO₄ and PbMoO₄ molecular ionic crystals". *Phys. Stat. Sol. C*, **1**(11): 3101, 2004.
48. LONGO, V. M.; FIGUEIREDO, A. T.; CAMPOS, A. B.; ESPINOSA, J. W. M.; HERNANDES, A. C.; TAFT, C. A.; SAMBRANO, J. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Different origins of green-light photoluminescence emission in structurally ordered and disordered powders of calcium molybdate". *J. Phys. Chem. A*, **112**: 8920, 2008.
49. TARTE, P. & LIEGEOIS, M. "Vibrational studies of molybdates, tungstates and related compounds: new infrared data and assignments for scheelite-type compounds x^{II}MO₄ and x^{IV}WO₄". *Spectrochim. Acta. Rev.*, **28A**: 2029, 1972.
50. CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. & Siu-Li, M. "Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄ crystals". *Cryst. Eng. Comm.*, **14**: 853, 2012.
51. NALLAMUTHU, N.; PRAKASH, I.; SATYANARAYANA, N. & VENKATESWARLU, M. "Preparation, characterization and electrical conductivity studies of nanocrystalline La doped BaMoO₄". *Mater. Res. Bull.*, **46**: 32, 2011.
52. ZHANG, Q.; YAO, W. T.; CHEN, X.; ZHU, L.; FU, Y. & ZHANG, G. "Nearly monodisperse tungstate MWO₄ microspheres (M = Pb, Ca): surfactant-assisted solution synthesis and optical properties". *Cryst. Growth. Des.*, **7**(8): 1423, 2007.
53. SCZANCOSKI, J. C.; CALVACANTE, L. S.; MARANA, N. L.; DA SILVA, R. O.; TRANQUILIN, R. L.; JOYA, M. R. & PIZANI, P. S. "Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders". *Curr. Appl. Phys.*, **10**: 614, 2010.

54. MARQUES, A. P. A.; MOTTA, F. V.; LEITE, E. R.; PIZANI, P. S., VARELA, J. A.; LONGO, E. & MELO, D. M. A. "Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO_4 nanopowders". *J. Appl. Phys.*, **104**: 043505-1, 2008.
55. EISBERG, R. & RESNICK, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro: Editora Campus, 2001.
56. KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, 1976.
57. MARQUES, A. P. A.; MELOA, D. M. A.; LONGO, E.; PASKOCIMAS, C. A.; PIZANIC, P. S. & LEITE, E. "Photoluminescence properties of BaMoO_4 amorphous thin films". *J. Solid. State Chem.*, **178**: 2346, 2005.
58. PARSEKIAN, V. L. *Estudo Teórico e Experimental da Propriedades Fotoluminescente das Perovskitas SrTiO_3 e SrZrO_3 com Ordem e Desordem Estrutural*. São Carlos, Programa de Pós-graduação em Ciências e Engenharia dos Materiais - UFSCar, 2008. Tese de Doutorado, 132.
59. ANANDAKUMAR, V. M. & KHADAR, M. A. "Synthesis, characterization and optical properties of nanocrystalline lead molybdate". *Phys. Stat. Sol. A.*, **205** (11): 2666, 2008.
60. BI, J.; WU, L.; ZHANG, Y.; LI, Z.; LI, J. & FU, X. "Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO_4 and SrMoO_4 ". *Appl. Catal. B-Environ.*, **91**:135, 2009.
61. SHIMODAIRA, Y.; KATO, H.; KOBAYASHI, H. & KUDO, A. "Investigations of electronic structures and photocatalytic activities under visible light irradiation of lead molybdate replaced with chromium(VI)". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **80** (5): 885, 2007.
62. SPASSKY, D.; IVANOV, S.; KITAEVA, I.; KALOBANOV, V.; MIKHAILIN, V.; IVLEVA, L. & VERONIVA, I. "Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure". *Phys. Stat. Sol. C*, **2** (1): 65, 2005.
63. SPASSKY, D. A.; IVANOV, S. N.; KOLOBANOV, V. N.; MIKHAILINA, V. V.; ZEMSKOVD, V. N.; ZADNEPROVSKIC, V. N. & POTKINC, L. I. "Optical and luminescent properties of the lead and barium molybdates". *Radiat. Meas.*, **38**: 607, 2004.
64. JACKSON, S. K.; LAYLAND, R. C.; ZUR LOYE, H. C. "The simultaneous powder X-ray and neutron diffraction refinement of two eta-carbide type nitrides, $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ and $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$, prepared by ammonolysis and by plasma nitridation of oxide precursors". *J. Alloy. Compd.*, **291**: 94, 1999.
65. RYU, J. H.; CHOI, B. G.; YOONA, J-W.; SHIMA, K. B. MACHIB, K. & HAMADAB, K. "Synthesis of CaMoO_4 nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties". *J. Lumin.*, **124**: 67, 2007.

66. LONGO, V. M.; CALVACANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SCZANCOSKI, J. C. & PIZANI, P. S. "Hierarchical assembly of CaMoO_4 nano-octahedrons and their photoluminescence properties ". J. Phys. Chem. C., **115**: 5207, 2011.
67. MARQUES, A. P. A.; LONGO, V. M.; MELO, D. M. A. M.; PIZANI, P. S. LEITE, E.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Shape controlled synthesis of CaMoO_4 thin films and their photoluminescence property". J. Solid. State. Chem., **181**: 1249, 2008.