

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

**“SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-  
ONDAS DO  $\text{CaTiO}_3$  PURO E DOPADO COM SAMÁRIO E SUA  
CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA”**

**Ivo Mateus Pinatti**

**São Carlos - SP  
2014**

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

**“Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{CaTiO}_3$  puro e dopado com Samário e sua caracterização óptica e morfológica”**

**Ivo Mateus Pinatti\***

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

**Orientadora: Dra. Ieda Lúcia Viana Rosa**

**\* bolsista CNPq**

**São Carlos - SP  
2014**

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

P646sh

Pinatti, Ivo Mateus.

Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do  $\text{CaTiO}_3$  puro e dopado com samário e sua caracterização óptica e morfológica / Ivo Mateus Pinatti. -- São Carlos : UFSCar, 2014.  
88 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Química inorgânica. 2. Titanato de cálcio. 3. Samário. 4. Fotoluminescência. 5. Material cerâmico. 6. Hidrotérmico microondas. I. Título.

CDD: 546 (20<sup>a</sup>)

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

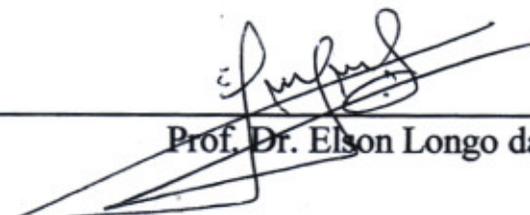
---

*Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de Mestrado Acadêmico do candidato Ivo Mateus Pinatti, realizada em 17 de fevereiro de 2014:*



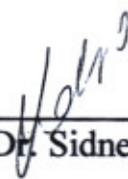
---

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa



---

Prof. Dr. Elson Longo da Silva



---

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro

“Se eu voltar a ter olhos, olharei verdadeiramente os olhos dos outros, como se estivesse a ver-lhes a alma, A alma, perguntou o velho da venda preta, Ou o espírito, o nome pouco importa, foi então que, surpreendentemente, se tivermos em conta que se trata de pessoa que não passou por estudos adiantados, a rapariga dos óculos escuros disse, Dentro de nós há uma coisa que não tem nome, essa coisa é o que somos.”

José Saramago

À Maria Eduarda, minha sobrinha e afilhada,  
que nesses poucos anos me deu outro sentido na vida,  
e por me tornar mais feliz.

## **Agradecimentos**

A Deus, pelo dom da vida, pela sabedoria e por tudo que tem feito na minha história, obrigado pela imensa misericórdia.

Aos meus pais, Ivo e Bernadete, por terem me passado a fé, por me darem tudo que precisei, pela paciência, pelo suporte em todos estes anos, amo vocês.

Aos meus irmãos, Débora, Paulo, Mauricio, João, Gabriel e Leticia, por me apoiarem e me aceitarem nestes anos todos.

À minha comunidade neocatecumenal, por me conhecerem mais profundamente e por me auxiliarem espiritualmente.

Aos meus sobrinhos, Maria Eduarda, José Otávio e Rafaela, por darem mais alegria aos meus dias, por me mostrarem através da simplicidade e inocência o verdadeiro sentido da vida.

A todos meus parentes, pelo apoio aos estudos e influência construtiva, em especial pela minha avó Antônia por todo amor.

Aos meus cunhados, Alan, Patrícia e Ana Paula por serem como novos irmãos.

Aos meus padrinhos Ayrton e Neide, José Coppi e Maria da Penha, por terem a confiança de meus pais para serem meus segundos pais.

À Professora Ieda, pelos anos de orientação e principalmente de amizade, pelos conselhos, confiança, dedicação, oportunidade e sugestões em todos os momentos, muito obrigado por tudo.

Ao Mario e a Tati, por me iniciarem e apoiarem neste mundo da pesquisa e desenvolvimento, pela amizade, e por toda a ajuda para concretização deste trabalho.

Ao Gustavo, Thalita, Ana Carolina, Stephanie, Priscila, Guilherme, Mateus e Caio, por estarem sempre presente, cada um de sua forma em minha vida.

Ao Lucas, Renata, Andressa e Mariane, por se mostrarem sempre dispostas com a amizade, companhia e suporte, por todos os anos de amizade, estudos, festas,

conversas, confiança e companheiros em todos estes anos de graduação e mestrado.

À Bruna e a Naiara, pela amizade verdadeira, pois foi a que ultrapassou tempo e lugar.

À Química 07, por todos os anos de graduação que foram os melhores até hoje, por todas as amizades, apoio nos estudos e em todos os momentos bons ou ruins. Em especial queria agradecer a Karina, Juliana, Bartira, Anelise, Priscilla, Cauê, Guilherme, Luiz, Bruno, Liliam, Enzo, Ingrid, Thais, Jéssica, Ariele, Lilian, Rafaela, Bruna Barros, Leandro, Luciana, Thiago, Manassés, Ricardo e Roberta. À Paula, Içamira, Larissa, Ana Paula, Júlio, André, Amanda, Pablo, Leilane, Beatriz, Rafaela por tornarem o ambiente de trabalho um lugar melhor e agradável, por toda descontração e ajuda nesse trabalho que não seria possível sem vocês.

A todo grupo LIEC (Rori, Madalena, Dani, Luma, Ana) pela ajuda neste projeto e por direta ou indiretamente ter me formado como pessoa e mestre em química. Ao CNPq pela bolsa concedida e apoio financeiro necessário ao desenvolvimento do projeto.

## Lista de Tabelas

TABELA 1. 1 - Classificação da luminescência segundo a fonte de excitação. ..	2
TABELA 1. 2 - Estruturas do Titanato de cálcio e o grupo espacial em função da temperatura. ....	7
TABELA 1. 3 - Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus principais íons. ....	11
TABELA 3. 1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos materiais.....	25
TABELA 5. 1 - Modos fonônicos micro-Raman do material CT puro e CT:Sm em comparação com a literatura selecionada. ....	37
TABELA 5. 2 - Energia do <i>gap</i> das amostras de CT e CT:Sm sintetizadas em 140 °C por 16 minutos. ....	45
TABELA 5. 3 - Transições intraconfiguracionais f-f do $\text{Sm}^{3+}$ com $\lambda_{\text{emis}} = 603 \text{ nm}$ para as amostras CT:Sm. ....	49
TABELA 5. 4 - Transições intraconfiguracionais f-f do $\text{Sm}^{3+}$ com $\lambda_{\text{exc}} = 406 \text{ nm}$ para as amostras CT:Sm. ....	51
TABELA 5. 5 - Valores do tempo de vida da transição ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ do íon $\text{Sm}^{3+}$ nas amostras de CT:Sm obtidas em 140 °C por 16 minutos. ....	57
TABELA 5. 6 - Parâmetro de intensidade das amostras de CT:Sm sintetizadas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos. ....	60
TABELA 5. 7 - Coordenadas x e y das amostras CT:Sm.....	63

## Lista de Figuras

FIGURA 1. 1 - Representação esquemática do espectro eletromagnético <sup>4</sup> .....	2
FIGURA 1. 2 – Mecanismo de emissão e excitação mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton. ....	4
FIGURA 1. 3 - Estrutura <i>perovskita</i> cúbica ideal <sup>5</sup> . ....	5
FIGURA 1. 4 - Estruturas cúbica, tetragonal e ortorrômbica. ....	7
FIGURA 1. 5 - Representação esquemática dos sítios octaédricos e cubo-octaédricos para a simetria ortorrômbica <i>Pbmn</i> do CT <sup>27</sup> .....	8
FIGURA 1. 6 - Diagrama de Dieke dos níveis energéticos dos íons Ln <sup>3+</sup> <sup>52</sup> .....	12
FIGURA 1. 7 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotermal convencional.....	17
FIGURA 1. 8 - Representação esquemática da ação das micro-ondas nas moléculas de água. ....	18
FIGURA 1. 9 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotérmico assistido por micro-ondas. ....	20
FIGURA 3. 1 - Foto do equipamento Hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizado nas sínteses. ....	23
FIGURA 3. 2 - Diagrama esquemático do sistema Hidrotérmico assistido por micro-ondas <sup>19</sup> .....	24
FIGURA 5. 1 - Difrátogramas para as amostras obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min, sendo (a) CT, (b) CT0.5, (c) CT1, (d) CT3 e (e) CT5. ....	33
FIGURA 5. 2 - Espectros micro-Raman das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min. ....	36
FIGURA 5. 3 - Espectros de Reflectância em função do comprimento de onda das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min. ....	41
FIGURA 5. 4 - Absorção de fótons em um semiconductor, (a) <i>gap</i> direto e (b) <i>gap</i> indireto <sup>129</sup> .....	43
FIGURA 5. 5 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min. ....	44
FIGURA 5. 6 - Espectros de excitação das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min. ....	47
FIGURA 5. 7 - Espectros de emissão do íon Sm <sup>3+</sup> das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min.....	50

FIGURA 5. 8 - Intensidade do pico de emissão ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ em função da concentração em mol do íon $Sm^{3+}$ para as amostras de CT:Sm.....	52
FIGURA 5. 9 - Ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ do íon $Sm^{3+}$ das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos. ....	55
FIGURA 5. 10 - Curvas do tempo de vida da emissão ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ do íon $Sm^{3+}$ das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.....	56
FIGURA 5. 11 - Largura espectral das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.....	58
FIGURA 5. 12 - Áreas sobre a curva das transições utilizadas para o cálculo do parâmetro de intensidade. ....	60
FIGURA 5. 13 - Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$ , $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$ .....	61
FIGURA 5. 14 - Diagrama de cromaticidade CIE das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos. ....	63
FIGURA 5. 15 - Micrografias de MEV-FEG das amostras obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min, sendo (a) CT, (b) CT0.5, (c) CT1, (d) CT3 e (e) CT5. ....	65
FIGURA 5. 16 - Representação esquemática do mecanismo de crescimento de cristais a partir da auto-montagem de nanoplacas de CT. ....	67
FIGURA 5. 17 – Micrografia do $Sm_2O_3$ calcinado a 900 °C por 2h. ....	69
FIGURA 5. 18 - Resultados de EDSX das amostras obtidas pelo HAM em 140 °C por 16 min., sendo (a) CT0.5, (b) CT1, (c) CT3 e (d) CT5. ....	70

## Resumo

**SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS DO  $\text{CaTiO}_3$  PURO E DOPADO COM SAMÁRIO E SUA CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA E MORFOLÓGICA.** As *perovskitas* do tipo  $\text{ATiO}_3$  (A = Pb, Ca, Sr e Ba) têm atraído atenção considerável e constituem uma das mais importantes classes de óxidos mistos. Elas apresentam várias aplicações, devido às suas propriedades físicas e têm sido extensamente estudadas como candidatos para dispositivos eletro-ópticos. Titanato de Cálcio (CT) puro e dopado com Samário  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$  ( $x = 0,5\%$ ,  $1,0\%$ ,  $3,0\%$  e  $5,0\%$  em relação molar de íons  $\text{Sm}^{3+}$ ) foram sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) a  $140\text{ }^\circ\text{C}$  durante 16 minutos resultando na amostras CT:Sm (0,5%), CT:Sm (1,0%), CT:Sm (3,0%) e CT:Sm (5,0%), respectivamente. O método HAM mostrou ser eficiente para preparar materiais luminescentes usando baixas temperaturas e tempos reacionais curtos. O  $\text{Sm}^{3+}$  foi introduzido na rede *perovskita* com o objetivo de estudar a síntese, as emissões fotoluminescentes e as propriedades morfológicas desses pós. O padrão de Difração de raios X (DRX) apresentou uma fase única indexada com grupo espacial *Pbnm* numa estrutura ortorrômbica típica de  $\text{CaTiO}_3$  (CT) que provou ordem a longo alcance. Os espectros Micro-Raman (MR) das amostras indicaram as vibrações das ligações, enquanto as medidas de UV-vis mostraram mudanças no comportamento de absorção óptica das amostras de CT em relação as do CT:Sm. A existência de duas pequenas bandas de absorção em 406 e 603 nm sugerem a presença de  $\text{Sm}^{3+}$  na rede CT, confirmada pelos espectros de excitação e de emissão. Os espectros de Fotoluminescência (FL) mostraram as linhas de emissão do  $\text{Sm}^{3+}$  atribuídas às transições do estado excitado  $^4\text{G}_{5/2}$  para os estados  $^6\text{H}_J$  ( $J = 5/2, 7/2, 9/2$  e  $11/2$ ) para as amostras de CT:Sm excitadas em 406 nm, que foram observadas em 567, 603, 648 e 713 nm, respectivamente. Dentre as amostras, a fotoluminescência mais intensa foi observada para a amostra CT:Sm (1,0%). A microscopia eletrônica de Varredura (MEV) mostrou formas de micro-cubos para todas as amostras com dimensões de cerca de  $3,0\text{ }\mu\text{m}$ , e as concentrações de  $\text{Sm}^{3+}$  utilizadas não afetaram a morfologia dos materiais. Resultados de EDSX confirmaram a composição das amostras. As coordenadas de cor do CT:Sm foram determinadas e confirmam o uso destes materiais como candidatos promissores para aplicações na região laranja-avermelhado do espectro visível.

## Abstract

**HYDROTHERMAL MICROWAVE SYNTHESIS OF PURE AND SAMARIUM DOPED  $\text{CaTiO}_3$  AND THEIR OPTICAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION.** The  $\text{ATiO}_3$  (A = Pb, Ca, Sr, and Ba) *perovskite* have attracted considerable attention and constitute one of the most important class of mixed oxides. It presents various applications owing to their physical properties and has been extensively studied as candidates for electro-optical devices. Pure Calcium Titanate (CT) and Samarium doped Calcium Titanate  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$  (x = 0,5%, 1,0%, 3,0% and 5,0% molar ratio of  $\text{Sm}^{3+}$  ions) powders were synthesized by hydrothermal microwave method (HTMW) at 140 °C for 16 min resulting in the samples CT:Sm (0,5%), CT:Sm (1,0%), CT:Sm (3,0%) and CT:Sm (5,0%), respectively. The HTMW method appears to be an efficient method to prepare the luminescence materials using low temperatures and very short reactional times.  $\text{Sm}^{3+}$  ion was introduced into the *perovskite* lattice aiming to study the synthesis, photoluminescence emissions and morphological properties of these powders. X-ray diffraction (XRD) patterns present a single phase indexed as *Pbnm* space group in a typical orthorhombic  $\text{CaTiO}_3$  (CT) structure which prove long-range order. Micro-Raman (MR) spectra of the samples indicated the characteristics vibrational modes, while UV–vis measurements showed changes in the optical absorbance behavior of CT samples compared to CT:Sm. The existence of two small absorbance bands at 406 and 603 nm suggests the presence of  $\text{Sm}^{3+}$  in the CT lattice, confirmed by excitation and photoluminescence emission spectra. Photoluminescence (PL) spectra show  $\text{Sm}^{3+}$  emission lines ascribed to the  $\text{Sm}^{3+}$  transitions from  $^4\text{G}_{5/2}$  excited states to  $^6\text{H}_J$  (J = 5/2, 7/2, 9/2 and 11/2) states in CT:Sm powders excited at 406 nm, that was noticed at, respectively 567, 603, 648 and 713 nm. Among the samples, the most intense photoluminescence results were observed for the CT:Sm (1,0%) sample. Field Emission Gun – Scanning Electron Microscope (FEG-SEM) showed micro-cubes shape with dimensions around 3,0  $\mu\text{m}$  and were not affected by the  $\text{Sm}^{3+}$  concentrations considered here. EDSX results confirmed the composition of the samples. The Commission International d’Eclairage (CIE) chromaticity coordinates of the as prepared CT:Sm samples were determined and confirm these materials as promising candidates for applications in the visible red-orange range spectra.

## Sumário

1 - Introdução .....	1
1.1 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) .....	1
1.2 - <i>Perovskitas</i> .....	4
1.2 - Titanato de Cálcio (CaTiO <sub>3</sub> - CT) .....	6
1.4 - Terras Raras (TR) .....	9
1.5 - Samário.....	14
1.6 - Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) .....	16
2 - Objetivos.....	22
3 - Metodologia .....	23
3.1 -Equipamento e seu funcionamento .....	23
3.2 - Preparação dos pós de CT pelo método HAM.....	25
3.3 - Preparação dos pós de CT:Sm pelo método HAM.....	26
4 - Métodos de Caracterização .....	29
4.1 - Difractometria de Raios X (DRX).....	29
4.2 - Espectroscopia de espalhamento micro-Raman (MR) .....	29
4.3 - Espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta-visível (UV-vis) .....	29
4.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) dos pós de CT:Sm.....	30
4.5 - Tempo de vida (TV) do íon Sm <sup>3+</sup> nas amostras de CT:Sm .....	30
4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG) .....	31
5 - Resultados e Discussão .....	32
5.1 - Difração de raios X (DRX) .....	32
5.2 - Espectroscopia micro-Raman (MR) .....	35
5.3 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta-visível (UV-vis).....	39

5.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) .....	46
5.4.1 - Espectros de excitação .....	47
5.4.2 - Espectros de emissão.....	49
5.4.3 - Supressão de Intensidade Fotoluminescente .....	52
5.4.4 - Tempo de vida (TV).....	53
5.4.5 - Largura Espectral .....	57
5.4.6 - Parâmetro de Intensidade ( $\eta_{sm}$ ) .....	58
5.4.7 - Coordenadas de Cor .....	61
5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução com Feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG) .....	64
5.5.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDSX) .....	69
6 – Conclusão.....	72
7 - Objetivos Futuros.....	74
8 - Referências Bibliográficas .....	75

## 1 - Introdução

### 1.1 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Os materiais luminescentes são fundamentais em nosso cotidiano, pois apresentam diversas aplicações tecnológicas interessantes em telas de televisores e computadores, nos exames de raios X, em *displays* de relógio e celulares, sensores de radiação UV, *LEDs*, componentes de fibras-ópticas, materiais cintiladores, painéis eletrônicos e mais recentemente, lasers na região do azul relacionada a uma nova tecnologia de DVDs <sup>1</sup>.

Desde que se observou pela primeira vez a propriedade de FL à temperatura ambiente no silício poroso <sup>2</sup>, muita atenção tem sido dada ao estudo dessa propriedade. O mais relevante nesse trabalho é o fato de ter-se observado emissão FL na região do visível à temperatura ambiente, o que favorece as aplicações tecnológicas.

Fenômenos ópticos capazes de converter algum tipo de energia em radiação eletromagnética vêm sendo estudados na ciência dos materiais por estarem diretamente relacionados às estruturas atômicas e aos seus respectivos estados eletrônicos. Estes fenômenos ópticos surgiram em relatos antigos relacionados a pedras e insetos que apresentam emissões de luz visível posteriormente denominada luminescência, sendo observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas <sup>3</sup>.

Um material luminescente, também chamado de luminóforo, é um sólido que converte certos tipos de energia em radiação eletromagnética além da radiação termal. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente está geralmente na região do visível (~ 400-700 nm), mas pode estar também em outras regiões espectrais como o ultravioleta e o infravermelho, conforme mostrado no espectro da FIGURA 1.1.

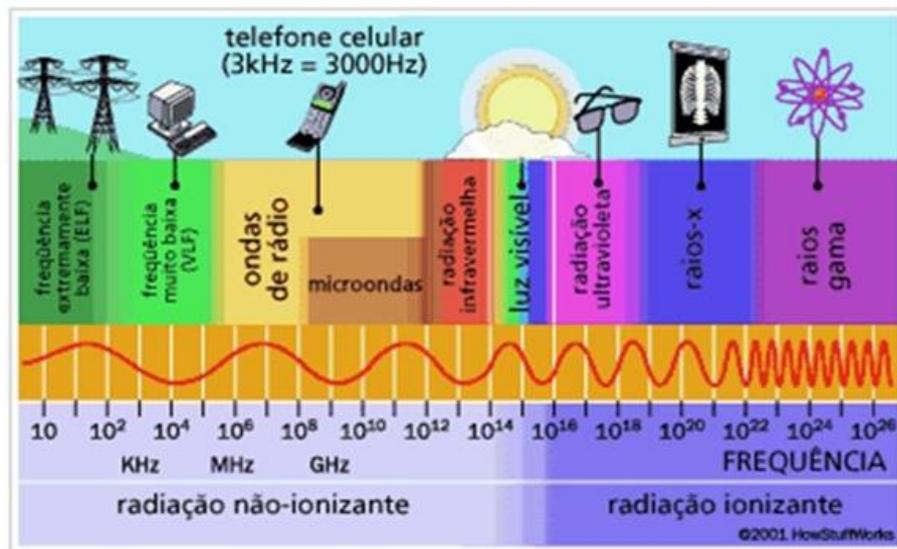


FIGURA 1. 1 - Representação esquemática do espectro eletromagnético <sup>4</sup>.

Para que ocorra o fenômeno da luminescência, é necessário uma fonte para excitar o material e esta pode ser por vários tipos de energia, o que irá criar diferentes denominações, sendo as principais mostradas na TABELA 1.1 abaixo.

TABELA 1. 1 - Classificação da luminescência segundo a fonte de excitação.

Fonte de Excitação	Denominação
Fótons (geralmente UV e visível)	Fotoluminescência
Elétrons energéticos/raios catódicos	Catodoluminescência
Voltagem elétrica	Eletroluminescência
Energia mecânica	Triboluminescência
Reação química	Quimiluminescência
Aquecimento	Termoluminescência
Mecanismos biológicos	Bioluminescência
Ondas sonoras em um líquido	Sonoluminescência
Íons/partículas $\alpha$	Ionoluminescência

A fotoluminescência, que foi utilizada para estudo das amostras, é excitada por fótons e pode ser classificada de duas formas: Fluorescência, o

nome vem do mineral fluorita (fluoreto de cálcio) que emite luz violeta quando irradiado por radiação ultravioleta, é uma transição permitida por spin ( $\Delta S = 0$ ) e, portanto, rápida ( $\sim 10^{-7} - 10^{-8}$  s); Fosforescência, o nome vem do elemento fósforo, é uma transição proibida por spin ( $\Delta S \neq 0$ ), e que ocorre mais devagar ( $\sim 10^{-3}$ s) comparada com a fluorescência, uma vez que necessita de inversão do spin do elétron durante o decaimento<sup>3</sup>.

Na FIGURA 1.2 abaixo está representado de forma esquemática o mecanismo de emissão e excitação para um material hipotético mostrando as possíveis transições radiativas e não-radiativas entre estados de energias. Na Figura,  $E_0$  é o estado eletrônico fundamental, e os  $E_n$  são os estados excitados. A emissão não-radiativa corresponde a transições eletrônicas entre estados muito próximos onde a energia despreendida no processo de decaimento é integralmente transferida à rede cristalina por meio de vibrações fonônicas. No caso de uma emissão radiativa, ocorre um decaimento (transição entre dois estados eletrônicos) com energia suficientemente grande para que não possa ser absorvida pelas vibrações de rede, emitindo assim um fóton de energia definida (quantizada) e correspondente à diferença de energia existente entre os estados final e inicial, originando um processo multifotônico.

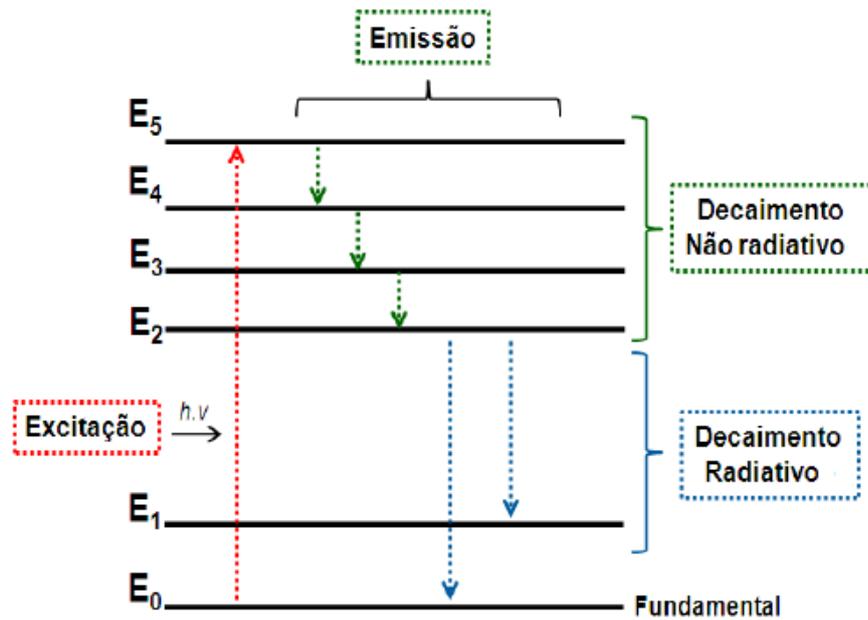


FIGURA 1. 2 – Mecanismo de emissão e excitação mostrando os processos físicos que podem ocorrer após uma molécula absorver um fóton.

## 1.2 - Perovskitas

As cerâmicas englobam todos os sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou finalizados por tratamento térmico e que apresentam ligações iônicas e/ou covalentes em sua estrutura <sup>5</sup>.

A cerâmica do tipo *perovskita* vem sendo estudada desde 1945 quando as propriedades ferroelétricas do titanato de bário foram reportadas por von Hippel nos Estados Unidos e independentemente em outros países. Estes estudos resultaram na descoberta de vários materiais ferroelétricos e piezoelétricos, sendo a maioria da literatura escrita sobre estes compostos concentrado nestas propriedades.

O mineral *perovskita* foi descoberto por Gustav Rose em 1839 em amostras retiradas dos Montes Urais na Rússia. Esta classe de minerais recebeu esta designação em homenagem ao mineralogista russo Conta Lev-von de Aleksevich Perovski, e inicialmente foi exclusividade do mineral titanato de

cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), e somente em 1926 Goldschmidt obteve as primeiras *perovskitas* sintéticas na Universidade de Oslo <sup>6</sup>.

A descoberta da emissão FL em *perovskitas*  $\text{ABO}_3$  à temperatura ambiente estimulou o interesse nesta classe de materiais, sendo PIZANI et al. <sup>7</sup> que observaram pela primeira vez a FL neste material desordenado.

A maioria dos compostos com formula geral  $\text{ABO}_3$  possuem a estrutura *perovskita*, sendo A um cátion conhecido como modificador de rede e B normalmente um cátion metálico designado como formador de rede (FIGURA 1.3). O arranjo atômico nesta estrutura foi descoberto para a *perovskita* mineral  $\text{CaTiO}_3$  e sua célula unitária podia ser representada pelos íons cálcio nas arestas de um cubo, íons titânio ao centro e íons oxigênio no centro das faces. Esta estrutura cúbica simples teve o nome de *perovskita* embora o  $\text{CaTiO}_3$  foi posteriormente determinado como ortorrômbico por MEGAW <sup>8</sup>. Através dos anos foi descoberto que poucos óxidos do tipo *perovskita* possuem estrutura cúbica simples à temperatura ambiente, mas varias assumem esta estrutura ideal a temperaturas elevadas.

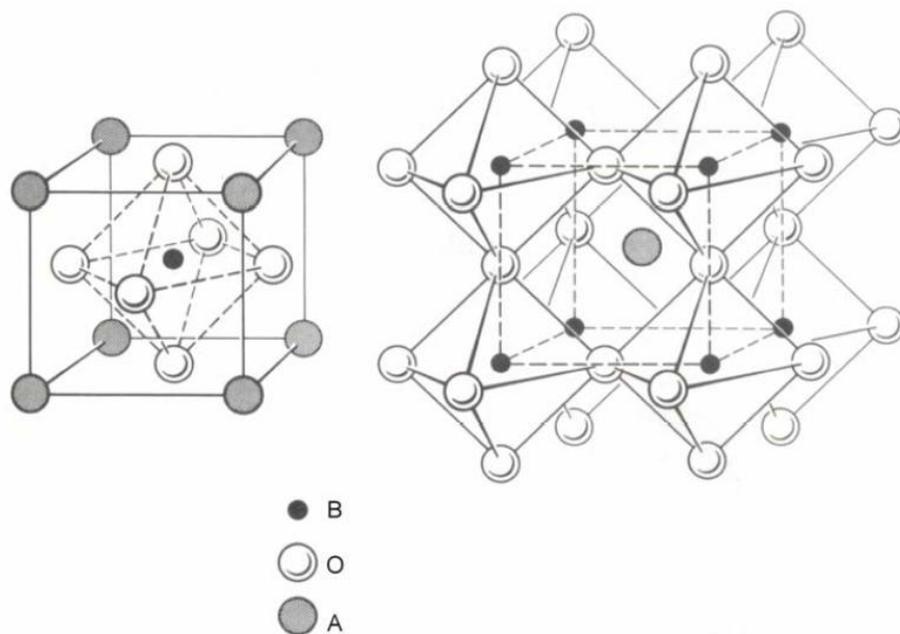


FIGURA 1. 3 - Estrutura *perovskita* cúbica ideal <sup>5</sup>.

Provavelmente, o maior número destes compostos é descrito pela fórmula geral  $A^{2+}B^{4+}O_3$ , onde os cátions A são íons alcalinos terrosos, Cd ou Pb e os íons B incluem Ce, Fe, Pr, Pu, Sn, Th, Hf, Ti, Zr, Mo e U. Nesta estrutura, o cátion A é coordenado com doze íons oxigênio e o cátion B com seis, assim, o cátion A é normalmente encontrado de alguma forma maior que o cátion B, e essas coordenações geram *clusters* cubo-octaédricos ( $AO_{12}$ ) e octaédricos ( $BO_6$ ) respectivamente, sendo os oxigênios compartilhados e, portanto, gerando uma dependência estrutural entre eles. Devido a fenômenos de formação e deformações aleatórias destes clusters, as *perovskitas* apresentam propriedades únicas, e que normalmente é resultante da metodologia de síntese empregada <sup>9</sup>.

Diante do exposto, estes materiais passaram a ser amplamente estudados devido ao seu alto potencial para aplicações tecnológicas como em: memórias não voláteis (RAM) <sup>10</sup>, sensores de pressão <sup>11</sup>, suportes catalíticos <sup>12</sup>, sensores de gás/chama <sup>13</sup>, varistores <sup>14</sup>, materiais fotoluminescentes a temperaturas criogênicas e/ou ambiente com diferentes graus de ordenamento estrutural <sup>15, 16</sup>, dispositivos *full color* <sup>17</sup>, *FEDs* (*Field Emission Displays*) <sup>18</sup>, etc. MOREIRA et al. <sup>19</sup> estudou que o grau de ordenamento nestes materiais está intimamente ligado à polarização da estrutura cristalina e que, portanto, pode alterar sensivelmente as propriedades intrínsecas dos compostos ou ainda levar ao surgimento de novas propriedades.

## 1.2 - Titanato de Cálcio ( $CaTiO_3$ - CT)

O Titanato de Cálcio (CT) possui uma estrutura *perovskita* em que o sítio A é o cátion  $Ca^{2+}$  e o sítio B o cátion  $Ti^{4+}$ , e sua célula unitária pode apresentar diversas estruturas dependendo do tipo de síntese e temperatura empregada, sendo as três principais a cúbica, tetragonal e ortorrômbica, em que o grau de simetria geralmente diminui com a redução da temperatura, conforme ilustrado

na FIGURA 1.4 e mostrado na TABELA 1.2, com os respectivos grupos espaciais para cada estrutura mencionada <sup>20</sup>.

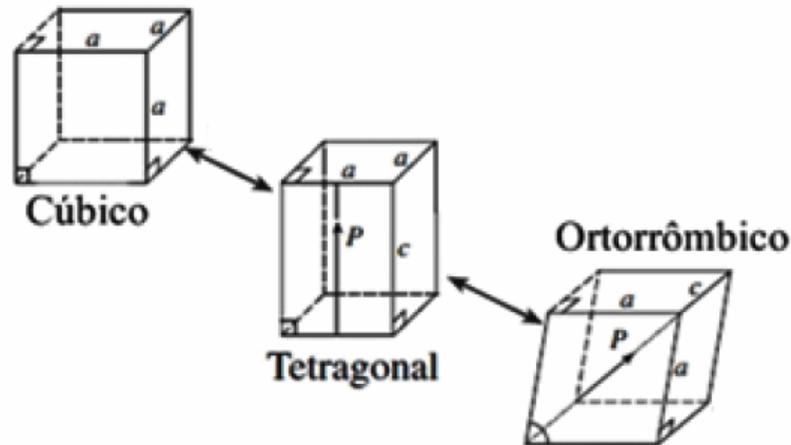


FIGURA 1. 4 - Estruturas cúbica, tetragonal e ortorrômbica.

TABELA 1. 2 - Estruturas do Titanato de cálcio e o grupo espacial em função da temperatura.

Estrutura, grupo espacial	Temperatura
Cúbica, $Pm\bar{3}m$	> 1300 °C
Tetragonal, $I4/mcm$	1220 °C
Ortorrômbica, $Cmcm$	1100 - 1220 °C
Ortorrômbica, $Pbnm$	<1100 °C

Dentre todas estas estruturas, a ortorrômbica com grupo espacial  $Pbnm$  é a mais fácil de obter e apresenta diversas aplicações para usos em: *Synroc* (tipo de rocha sintética usada para armazenar lixo nuclear) <sup>21</sup>, ressonadores dielétricos <sup>22</sup>, sistemas de comunicação *Wi-Fi* <sup>23</sup>, biocompostos para implante ósseo <sup>24</sup>, sistemas de comunicação operando na frequência micro-onda (UHF e SHF) <sup>25</sup>, separação de hidrogênio e oxigênio a partir da água destilada <sup>26</sup>, entre outras. Na FIGURA 1.5 está representada uma simulação da rede ortorrômbica para o CT com os respectivos sítios octaédricos e cubo-octaédricos, em que é possível ver a ligação entre eles através dos átomos de oxigênio.

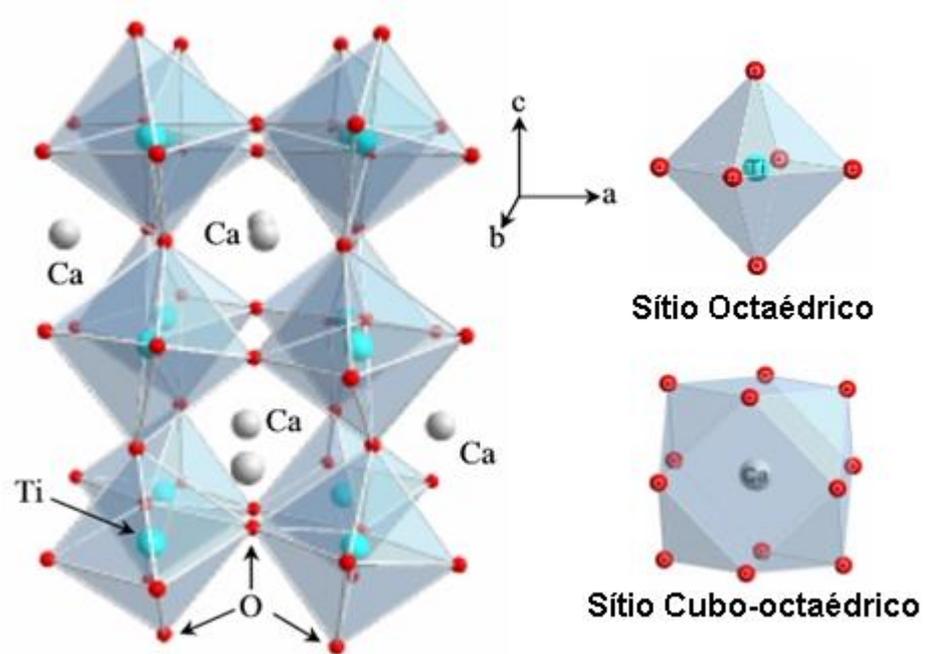


FIGURA 1. 5 - Representação esquemática dos sítios octaédricos e cubo-octaédricos para a simetria ortorrômbica  $Pbnm$  do CT<sup>27</sup>.

Os pós de CT apresentam também propriedades fotoluminescentes interessantes em temperatura ambiente dependendo no nível de organização estrutural, método de preparação e condições de tratamento térmico<sup>28</sup>. Tal aplicação esta relacionado com os níveis energéticos que apresenta *gap* ótico direto da ordem de 3,6 eV. Este valor de *gap* permite sua utilização em mídias graváveis e regraváveis com tecnologia *blue-high* e é normalmente obtido na estrutura ortorrômbica, podendo sofrer variações para mais ou para menos dependendo da estrutura das amostras<sup>29</sup>

Em 2000, PIZANI et al.<sup>7</sup> publicou o primeiro trabalho a respeito da emissão fotoluminescente em titanatos à temperatura ambiente. Os materiais estudados apresentaram uma banda larga de emissão em que diferentes processos de relaxação estão relacionados com a emissão fotoluminescente. Após este trabalho, a propriedade FL também foi observada em outros materiais como, zirconatos-titanatos<sup>30</sup>, tungstatos<sup>31</sup> e molibdatos<sup>32</sup>. As propriedades ópticas nestes sistemas foram relacionadas às interações complexas entre a estrutura hospedeira, dopantes, defeitos intrínsecos e interfaces.

Para a estrutura *perovskita* do CT, a substituição do sitio A (íon  $\text{Ca}^{2+}$ ), por íons trivalentes tem sido reportada efetivamente na literatura por diferentes métodos de síntese, o que melhorou também a propriedade óptica do CT como luminóforo emissor no visível<sup>33-35</sup>. A substituição do íon  $\text{Ca}^{2+}$  também afetará as propriedades dielétricas do material devido às vacâncias de  $\text{Ca}^{2+}$  formadas. Geralmente o material gerado apresentará alta constante dielétrica ( $\epsilon'$ ) e baixa perda dielétrica ( $\epsilon''$ )<sup>36</sup>, permitindo seu uso como cerâmica dielétrica micro-onda, principalmente em ressonadores e filtros<sup>37</sup>. As propriedades dielétricas e ferroelétricas do  $\text{CaTiO}_3$  foram estudadas por LEMANOV et al.<sup>38</sup> e WANG et al.<sup>39</sup>, respectivamente.

#### 1.4 - Terras Raras (TR)

Os íons de terras raras são usados para dopar óxidos do tipo *perovskita* não somente para investigar centros locais e de energia<sup>40, 41</sup> ou mudança de fase<sup>42, 43</sup>, mas também para provocar mudanças no comportamento óptico dos mesmos<sup>44</sup>, sendo os espectros de emissão e excitação os responsáveis pelo grande interesse na sua utilização como dopante.

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) a expressão "metais de terras-raras" refere-se aos os elementos Sc, Y e do La ao Lu, e o termo "série do lantânio" é reservado para os elementos de números atômicos 57 a 71 (La a Lu). O termo "Lantanídeos" é ainda mais restrito, pela exclusão do lantânio, incluindo-se os elementos de números atômicos 58 a 71 (Ce a Lu). Assim, frequentemente, nos artigos e relatórios publicados na literatura pertinente, o termo "terras-raras" acata a recomendação da IUPAC e inclui os elementos lantanídeos (Ce a Lu), o La e mais dois elementos, Y e Sc.

Os elementos lantanídeos originariamente são conhecidos como TR dada a sua ocorrência em óxidos ou "terras" na nomenclatura arcaica, ou ainda em mistura de óxidos, e não são raras, sendo as principais fontes a Bastnazita,

Monazita e Xenotima. A química das TR é predominantemente iônica, os potenciais de ionização são relativamente baixos, de modo que as TR são altamente eletropositivas e seus compostos são essencialmente iônicos. Todos os lantanídeos, Y e Sc, formam cátions trivalentes ( $R^{3+}$ ), sendo comum para alguns apresentar os estados  $R^{2+}$  e  $R^{4+}$ , mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes.

Estes elementos também apresentam o fenômeno denominado "contração lantanídea", que consiste numa significativa diminuição de tamanho dos átomos e dos íons com o aumento de número atômico. A causa deste fenômeno é uma blindagem imperfeita de um elétron por outro no mesmo orbital, pois quando se percorre a série lantanídea, a carga nuclear e o número de elétrons 4f aumentam de forma escalonar de uma unidade. A blindagem de um elétron 4f por outro é imperfeita, devido às formas dos orbitais, de modo que a cada novo elétron 4f adicionado, a carga nuclear efetiva aumenta causando então a redução em tamanho do volume da configuração inteira  $4f^n$ .

O estado trivalente das TR formam óxidos do tipo  $TR_2O_3$  que absorvem dióxido de carbono e água do ar para formar os correspondentes carbonatos e hidróxidos. Estes óxidos são obtidos por calcinação dos oxalatos: nitratos, hidróxidos e sulfatos acima de  $800\text{ }^\circ\text{C}$  e são altamente básicos e uma evidência experimental da basicidade relativamente alta desses elementos pode-se ter pela facilidade com que seus óxidos fortemente calcinados se dissolvem em ácidos, pelo elevado calor de dissolução nessa dissolução e por absorverem  $CO_2$  da atmosfera <sup>45</sup>.

Todos os íons trivalentes de terras raras no seu estado fundamental têm a configuração eletrônica  $[Xe]4f^n$ . As configurações eletrônicas dos lantanídeos são representadas pelo número quântico de momento angular orbital L (0, 1, 2, 3, correspondentes às letras S, P, D, F), o número quântico do momento angular de spin S e o número quântico de momento angular total, J, resultando nos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$ . A posição dos níveis resulta da repulsão inter-

eletrônica, interação spin-órbita e do ambiente de coordenação do campo ligante<sup>46</sup>. Cada nível J tem uma degenerescência de 2J+1 subníveis e a quebra da degenerescência depende da simetria do ambiente ao redor do íon emite. A configuração dos estados fundamentais dos lantanídeos, dos seus íons trivalentes e seus respectivos níveis espectroscópicos estão representados na TABELA 1.3<sup>47</sup>.

TABELA 1. 3 - Configuração eletrônica dos lantanídeos e seus principais íons.

	Átomo neutro	TR <sup>3+</sup>	Nível Espectroscópico
<b>La</b>	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>
<b>Ce</b>	[Xe]4f <sup>1</sup> 6d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>1</sup>	<sup>2</sup> F <sub>5/2</sub>
<b>Pr</b>	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>2</sup>	<sup>3</sup> H <sub>4</sub>
<b>Nd</b>	[Xe] 4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>3</sup>	<sup>4</sup> I <sub>9/2</sub>
<b>Pm</b>	[Xe] 4f <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>4</sup>	<sup>5</sup> I <sub>4</sub>
<b>Sm</b>	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>5</sup>	<sup>6</sup> H <sub>5/2</sub>
<b>Eu</b>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>6</sup>	<sup>7</sup> F <sub>0</sub>
<b>Gd</b>	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>7</sup>	<sup>8</sup> S <sub>7/2</sub>
<b>Tb</b>	[Xe] 4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>8</sup>	<sup>7</sup> F <sub>6</sub>
<b>Dy</b>	[Xe] 4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>9</sup>	<sup>6</sup> H <sub>15/2</sub>
<b>Ho</b>	[Xe] 4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>10</sup>	<sup>5</sup> I <sub>8</sub>
<b>Er</b>	[Xe] 4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>11</sup>	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub>
<b>Tm</b>	[Xe] 4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>12</sup>	<sup>3</sup> H <sub>6</sub>
<b>Yb</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>13</sup>	<sup>2</sup> F <sub>7/2</sub>
<b>Lu</b>	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe] 4f <sup>14</sup>	<sup>1</sup> S <sub>0</sub>

Uma das características mais importantes no comportamento espectroscópico das TR é a existência dos fenômenos de luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente Eu, quando usados como ativadores em óxidos, silicatos e luminóforos em geral<sup>48,49</sup>. Dentre as TR, Sm, Eu, Tb e Dy apresentam fluorescência na região visível, e Ce, Gd e Er fluorescem na região ultravioleta, sendo seus espectros de absorção bem nítidos sem o uso de um



subcamada 4f parcialmente preenchida. As transições f-f são excitadas tanto por radiação dipolo magnética quanto por dipolo elétrica. Normalmente, as transições dipolo magnéticas não são vistas, mas no caso dos lantanídeos as transições dipolo elétricas são muito fracas comparadas as dos complexos de metais de transição e as transições dipolo magnéticas podem ser frequentemente vistas, especialmente nos espectros de fluorescência. As transições dipolo magnéticas são parcialmente permitidas, enquanto as transições dipolo elétricas são parcialmente proibidas (proibição por Laporte). As transições 4f são proibidas pela regra de seleção de paridade ou Laporte, visto que quando os íons de terras raras se encontram em um ambiente centrossimétrico, a paridade das funções de onda dos orbitais envolvidos deve mudar no decorrer das transições eletrônicas, o que não ocorre durante as transições eletrônicas entre orbitais 4f. Algumas destas transições também são proibidas pela regra de seleção do spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidades diferentes não são permitidas para radiações do tipo dipolo magnéticas. O relaxamento destas proibições se dá devido ao acoplamento spin-órbita e pela ação do campo cristalino, que permitem que as transições observadas no espectro ocorram por um mecanismo de dipolo-elétrico forçado (relaxação da regra de Laporte) visto que não existem estados energéticos puros<sup>53, 54</sup>. O mecanismo de dipolo-elétrico forçado foi proposto por JUDD<sup>55</sup> e OFELT<sup>56</sup>, que desenvolveram uma teoria onde a regra de Laporte pode ser relaxada e transições entre estados de mesma paridade passam a ser permitidas.

As regras de seleção para as transições dipolo elétrico são:

$\Delta l = \pm 1$  As perturbações da configuração f-f diferem somente por uma unidade (exemplo, interação de configuração f-d ou f-g)

$\Delta S = 0$  Geralmente relaxada devido à interação spin-órbita

$\Delta L \leq 6$  Válida desde que J seja um bom número quântico

$\Delta J \leq 6$  No caso de  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  a transição é proibida. Para as transições onde  $\Delta J = 2, 4, 6$  se um nível  $J = 0$  são permitidas.

As transições dipolo magnéticas são permitidas entre estados de mesma paridade:

$\Delta l = 0$

$\Delta S = 0$  }  
 $\Delta L = 0$  } Válida desde que J seja um bom número quântico

$\Delta J = 0, \pm 1$  Quando  $J = 0 \rightarrow J' = 0$  a transição também é proibida.

As transições f-f ganham intensidade através da mistura de altos estados eletrônicos (incluindo estados d) de paridade oposta, ou através de efeitos (permanentes) de campo ligante de baixa simetria ou através de vibrações moleculares assimétricas que momentaneamente destroem qualquer centro de simetria “acoplamento vibrônico”.

## 1.5 - Samário

O elemento químico samário possui número atômico 62, número de massa 150,36(3) e possui configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^6 6s^2$ . Os íons possíveis têm estados de oxidação 3+ e 2+, sendo o primeiro o mais estável.

O íon  $\text{Sm}^{3+}$  ( $[\text{Xe}]4f^5$ ) apresenta somente absorções detectáveis acima de 500 nm, sendo a transição  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$  (400 nm) a mais intensa na maioria dos materiais dopados com este íon<sup>57, 58</sup>, e como consequência dessa absorção na região do azul e violeta, o íon apresenta cor amarela pálida. As emissões principais estão situadas na região espectral laranja-avermelhada e consiste de transições do nível  ${}^4\text{G}_{5/2}$  para o nível fundamental  ${}^6\text{H}_{5/2}$  e outros níveis energéticos  ${}^6\text{H}_J$  ( $J > 5/2$ )<sup>3</sup>. Este íon possui número ímpar de elétrons, e segundo a regra de Kramer os estados eletrônicos devem ser ao menos duplamente degenerado para qualquer perturbação do campo cristalino, sendo o número máximo de componentes Stark para íons com estado  ${}^{2S+1}\text{L}_J$  é  $J+1/2$  para qualquer simetria abaixo da cúbica<sup>59, 60</sup>.

O  $\text{Sm}^{3+}$  é um dos mais interessantes para caracterizar as propriedades espectroscópicas e radiativas devido à sua utilização em armazenamento óptico de alta densidade, displays coloridos, possui boa eficiência fluorescente na região do visível e do infravermelho<sup>61</sup>, é utilizado para *WLEDs*<sup>62, 63</sup>, *lasers* na região do visível<sup>64</sup> e seu nível emissor  ${}^4\text{G}_{5/2}$  possui alta eficiência quântica<sup>65</sup>. Além disso, este íon apresenta longos tempos de vida em baixas concentrações de dopagem devido ao alto *gap* ( $7000\text{ cm}^{-1}$ ) entre o nível metaestável  ${}^4\text{G}_{5/2}$  ( $17.000\text{ cm}^{-1}$ ) e o nível mais baixo  ${}^6\text{F}_{11/2}$ , mas a maioria das bandas de absorção na região visível e do UV se deve às transições proibidas por spin ( ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{3/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{7/2}$ , etc.) e possuem baixa intensidade, o que é desfavorável para excitações eficientes com as fontes clássicas existentes, sendo que o aumento da absorção por aumento de dopagem pode gerar supressão da intensidade luminescente por relaxação cruzada nos níveis intermediários. Este alto *gap* faz com que o decaimento não radiativo multifônon seja impossível de ocorrer mesmo em matrizes com fônons de alta energia como os vidros de fosfatos e silicatos ( $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ )<sup>65</sup>. Dessa forma, estudos espectroscópicos com o  $\text{Sm}^{3+}$  vêm sendo extensivamente realizados pela comunidade científica e gerou grande interesse principalmente por causa dos lasers na região de 406 nm, que já

é usado para diversas aplicações, devido às suas linhas finas e ao tempo de vida longo <sup>66</sup>. O íon é utilizado também para dopar filmes finos para melhorar a condutividade iônica <sup>67</sup>, polímeros <sup>68</sup>, codopagem com outras terras raras <sup>69</sup>, para o estudo de propriedade magnética <sup>70</sup>, entre outras aplicações.

## **1.6 - Método hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)**

Com a finalidade de minimizar elevadas temperaturas de tratamento térmico, longos tempos de processamento e consumo excessivo de energia elétrica, as rotas hidrotérmicas evoluíram e começaram a se destacar na síntese dos materiais. Um dos principais atrativos das reações hidrotérmicas é a possibilidade de síntese de cerâmicas avançadas em temperaturas de 240 °C ou menores, obtenção de fases puras, além do controle preciso de fatores envolvidos na síntese como concentrações dos cátions, tamanho e forma das partículas, pH e contra íons presentes no meio reacional. Apesar de todos estes benefícios, as principais desvantagens estão sobre os longos tempos de processamento (normalmente de 12 h a 24 h), decorrentes da lenta velocidade de reação e presença de intensos gradientes térmicos por toda solução, como uma consequência da flutuação de temperatura <sup>71</sup>.

O mecanismo de aquecimento do método hidrotermal convencional ocorre da seguinte forma: inicialmente, o reator hidrotérmico (normalmente feito em aço) é aquecido por meio de uma fonte externa (por exemplo, banho de óleo, manta de aquecimento, forno tubular ou resistência elétrica) via condução térmica. Em seguida, as regiões da solução que estão em contato com as paredes do reator irão aquecer causando o aparecimento de gradientes térmicos dentro deste ambiente líquido. Por causa deste fenômeno, correntes de convecção surgem no interior da solução, mantendo a mesma sob constante agitação até que a condição de equilíbrio térmico seja alcançada. Neste o material começa a se aquecer a partir da sua superfície e esta transfere energia térmica para o

material <sup>72</sup>. Na FIGURA 1.7 está representado o mecanismo de aquecimento e o fluxo de calor nos materiais via método hidrotermal convencional <sup>73, 74</sup>.

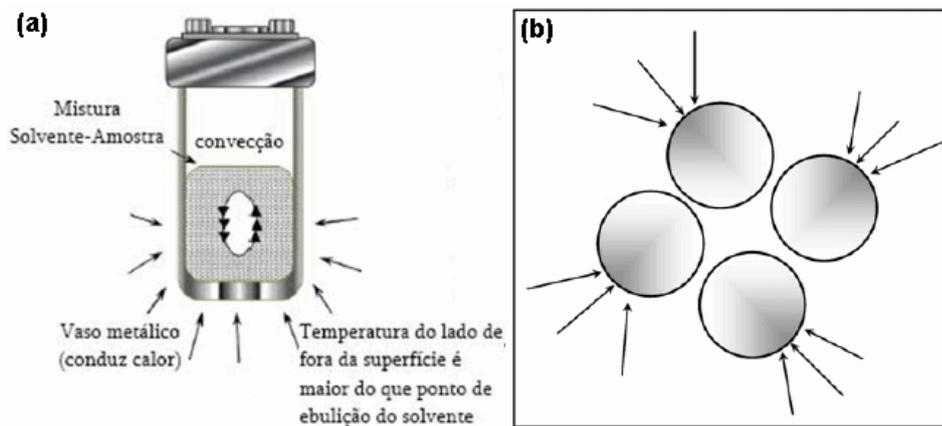


FIGURA 1. 7 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotermal convencional.

Durante a última década, a técnica de preparo de material conhecida como método Hidrotérmico Assistido por micro-ondas (HAM) tem sido amplamente utilizada para preparar materiais inorgânicos nanoestruturados <sup>75</sup> com aplicações em eletrodos <sup>76</sup>, sensores de umidade <sup>77</sup> ou dispositivos catalíticos <sup>78</sup>. A introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento possibilitou um novo método nesta área, que levou a novas perspectivas de maiores reduções de tempo e temperaturas sem qualquer prejuízo na qualidade dos compostos finais <sup>79, 80</sup>. Diferente do método hidrotérmico convencional, que requerer longos tempos de síntese <sup>81</sup>, o método HAM é considerado um método inovador na síntese de materiais devido aos curtos tempos de síntese necessários. Por isso, torna-se possível a obtenção de diferentes tipos de materiais com propriedades estruturais e morfológicas únicas, reduzindo o numero de etapas envolvidas na síntese <sup>82</sup>. Estudos recentes utilizando esta metodologia de síntese mostraram que o consumo de energia é relativamente menor, devido a um aquecimento direto e uniforme dos precursores <sup>83</sup>, resultando na redução do tempo e temperatura necessários para a obtenção do composto desejado. Além disso, o uso da

radiação de micro-ondas no processo de síntese de nanopartículas está também associado ao aumento da taxa de nucleação <sup>84</sup>, como resultado do aumento do número de choques efetivos entre os íons em solução, em detrimento a taxa de crescimento <sup>85</sup>.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas compreendendo a faixa de comprimentos de onda de 1 mm a 1 m. O valor mais comum de operação é o de 12 cm que corresponde à frequência de 2,45 GHz, utilizada nos equipamentos domésticos, sendo que o composto utilizado na síntese (solvente ou reagente) pode absorver a energia da radiação de micro-ondas e convertê-la em calor. Considerando a interação das micro-ondas com líquidos, a literatura explica que pode haver dois mecanismos distintos atuando individualmente ou simultaneamente em um mesmo sistema: polarização dipolar ou condução iônica <sup>86</sup>. A polarização dipolar é um fenômeno bastante comum quando as sínteses por micro-ondas envolvem solventes polares, isto se dá via acoplamento direto das moléculas de água (solvente) com o campo eletromagnético na região das micro-ondas de 2,45 GHz. Comumente, a irradiação por micro-ondas induz a uma rotação molecular decorrente do alinhamento de dipolo da água com o campo elétrico oscilante externo <sup>87, 88</sup>. Este efeito está representado na FIGURA 1.8, em que: (1) A molécula de água está alinhada com o campo elétrico da onda; (2) O campo inverteu seu sentido e a molécula de água tende a girar; e (3) A onda muda de sentido novamente e a molécula de água tende a acompanhar a orientação do campo <sup>89</sup>.

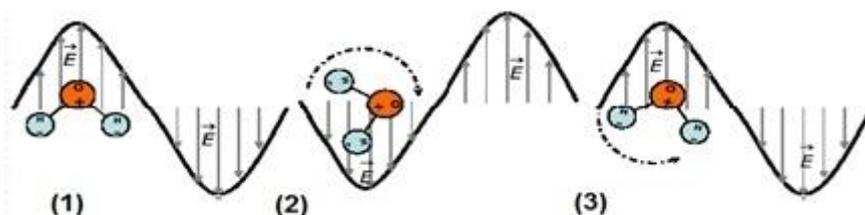


FIGURA 1. 8 - Representação esquemática da ação das micro-ondas nas moléculas de água.

Estes movimentos correspondem à frequência de ressonância da molécula de água que mudam de direção  $2,45 \times 10^9$  vezes por segundo (2,45 GHz). Um líquido ou *cluster* hidratado não é capaz de responder instantaneamente à direção variável do campo oscilante externo, conseqüentemente parte da energia do campo eletromagnético incidente é convertida em calor de forma homogênea no interior do reator <sup>83</sup>. Com maior probabilidade, estas moléculas podem também colidir efetivamente com outras próximas as suas vizinhanças, convertendo parte da energia rotacional das mesmas em energia translacional e térmica para o sistema <sup>90</sup>.

A condução iônica é o segundo mecanismo mais conhecido de interação das micro-ondas com solventes. Além das moléculas, uma solução pode conter uma enorme concentração de íons. Quando submetidos a um campo elétrico externo, estas espécies eletricamente carregadas passam a vibrar periodicamente, podendo assim, colidir com outros íons ou moléculas. Deste modo, ocorre uma conversão de energia cinética em térmica para o sistema. Como os ensaios nestes tipos de sistemas são basicamente feitos em água, as micro-ondas podem gerar pontos de superaquecimento em regiões que possuem um grande número de portadores de carga (íons) <sup>91</sup>. Dependendo da viscosidade do solvente, este pode induzir uma força resistiva ao movimento dos íons, podendo promover perda de energia cinética destas partículas carregadas, que é espontaneamente convertida em energia térmica.

Diferente do método hidrotermal convencional, o aquecimento no método hidrotérmico assistido por micro-ondas se dá no interior do óxido e dele é transferido para as vizinhanças. Neste caso, o material susceptível contribui com o aumento da temperatura do sistema, gerando baixo grau de aglomeração. Na FIGURA 1.9 está representado o mecanismo de aquecimento via método hidrotérmico assistido por micro-ondas e o fluxo de calor nos materiais <sup>73,74</sup>.

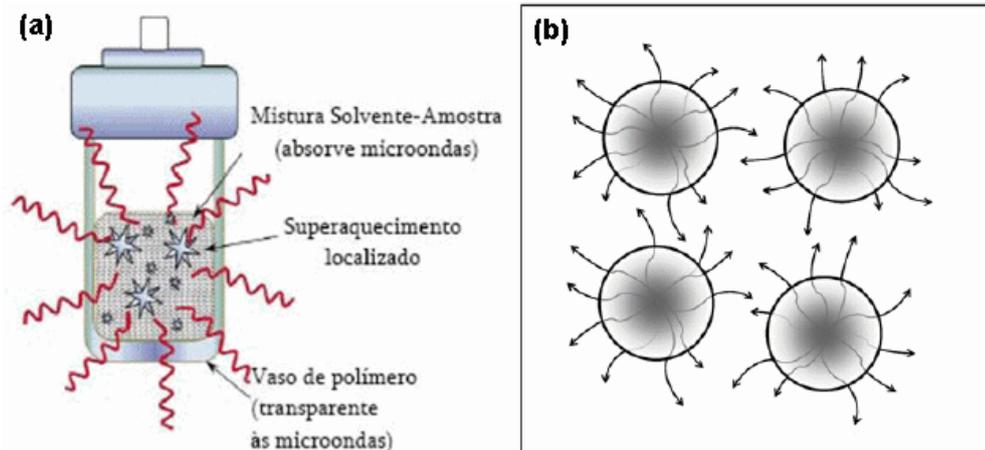


FIGURA 1. 9 - (a) Mecanismo de aquecimento e (b) Fluxo de calor nos materiais via método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Além de possuir as mesmas vantagens do método hidrotérmico convencional, outras vantagens principais envolvendo o método HAM são <sup>92</sup>: (a) a cinética de reação que é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; (b) a interação direta da radiação eletromagnética com a matéria, aperfeiçoando o método de síntese; (c) novos produtos metaestáveis podem ser formados; (d) monocristais podem ser obtidos; (e) produtos de alta pureza podem ser processados a partir de precursores impuros; (f) a produção de resíduos é minimizada devido às condições amenas de síntese; (g) o tempo e a temperatura são fortemente reduzidos; (h) custos operacionais relativamente baixos; (i) aumento da velocidade de cristalização dos materiais por uma ou duas ordens de magnitude e (j) capacidade de poder aquecer diretamente um volume específico de solução, minimizando consideravelmente o efeito de gradientes térmicos.

O efeito das micro-ondas na síntese de materiais ainda é pouco compreendido, visto que os fenômenos envolvidos são difíceis de serem claramente determinados e explicados, e apesar das diferentes hipóteses terem surgidas para explicar a eficiência do método na síntese de materiais, não se obteve ainda uma conclusão clara e unânime <sup>93</sup>. Em 1986 FISCHER <sup>94</sup> reportou a utilização deste método, mas somente em 1992 KOMARNENI et al. <sup>79</sup>

introduziram o método para sínteses de *perovskitas*, sendo os primeiros também a estudarem o efeito das micro-ondas na cinética de cristalização de cerâmicas eletrônicas <sup>95</sup>. Em 1999, RAO et al. <sup>82</sup> fizeram um estudo amplo de materiais inorgânicos pelo método HAM mostrando sua aplicabilidade para outros diversos materiais.

Devido às diversas vantagens citadas e à facilidade de operação o método foi escolhido para a síntese do CT <sup>96</sup>, uma vez que os métodos aplicados na síntese desta *perovskita* reportados na literatura até agora tais como o método convencional de reação no estado sólido <sup>91</sup>, sol-gel <sup>97</sup>, co-precipitação <sup>98</sup>, método por combustão <sup>99</sup>, técnica da solução orgânica-inorgânica <sup>100</sup> e hidrotermal convencional <sup>101</sup> não apresentam toda facilidade citada. Além do mais, apesar das propriedades fotoluminescentes do CT ter sido amplamente estudada pelo método HAM, o CT:Sm foi sintetizado apenas utilizando-se o método de reação no estado sólido <sup>91</sup> e por sol-gel <sup>41, 97, 102</sup>, tendo estes trabalhos enfoques apenas na fotoluminescência da matriz e a influência que o Sm tem nesta propriedade, não tendo nenhum trabalho sobre as propriedades fotoluminescentes do Sm nesta matriz e pelo método HAM.

## 2 - Objetivos

2.1 - Obtenção dos materiais cerâmicos CT e CT:Sm na forma de pós monofásico pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

2.2 - Verificar a influência da concentração do íon de terra-rara Samário ( $\text{Sm}^{3+}$ ) sobre a ordem-desordem estrutural dos materiais.

2.3 - Analisar a fotoluminescência da terra-rara e sua respectiva intensidade a partir das concentrações utilizadas nos pós de CT.

2.4 - Estabelecer correlações entre a estrutura dos materiais obtidos com as aplicações tecnológicas.

### 3 - Metodologia

#### 3.1 -Equipamento e seu funcionamento

O aparato no qual foi realizada a hidrotermalização dos materiais foi montado tomando-se como base um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic, Modelo MN-S46B) com frequência de 2,45 GHz e potência de 800 W (FIGURA 3.1). Deste equipamento, o magnetron foi desligado do painel de controle e conectado a um controlador externo de temperatura (INCON, Modelo CNT120). Desta forma, o controle de envio de potência ao magnetron passou a ser feito pelo controlador acoplado, de forma muito semelhante ao de um forno elétrico convencional. Para a disposição apresentada, as rampas de aquecimento e patamares de temperatura durante os processamentos, comportaram-se coerentes à programação imputada no controlador. Os valores de temperatura foram obtidos por um termopar tipo K (-50 a 1300 °C) com proteção metalizada, o qual foi colocado no mesmo potencial elétrico da cavidade do forno.



FIGURA 3. 1 - Foto do equipamento Hidrotérmico assistido por micro-ondas utilizado nas sínteses.

A FIGURA 3.2 mostra os componentes essenciais e a forma construtiva funcional do equipamento proposto neste trabalho. A mistura ou solução reacional está contida no interior da célula hidrotérmica de *Teflon* (*Teflon* -

marca conhecida para o polímero politetrafluoretileno (PTFE); este material foi utilizado pois é capaz de suportar temperaturas de aproximadamente 350 °C, é transparente à influência de micro-ondas e é resistente a ataques químicos <sup>71</sup>). O funcionamento do equipamento é da seguinte forma: a radiação emitida pelo magnetron atravessa a célula de *Teflon* promovendo o aquecimento do solvente no interior da célula devido à ação direta da radiação de micro-ondas sobre as barreiras rotacionais do solvente (água). Como o sistema é hermético, a pressão do sistema aumenta devido ao aumento de temperatura e a reação hidrotérmica acontece sob temperatura controlada. Acontece um aumento na pressão até que seja atingido o equilíbrio <sup>103</sup>, evitando dessa forma a evaporação total do líquido. O aquecimento da autoclave fornecerá energia ao sistema para que ocorra a formação dos compostos e o crescimento das partículas <sup>104</sup>.

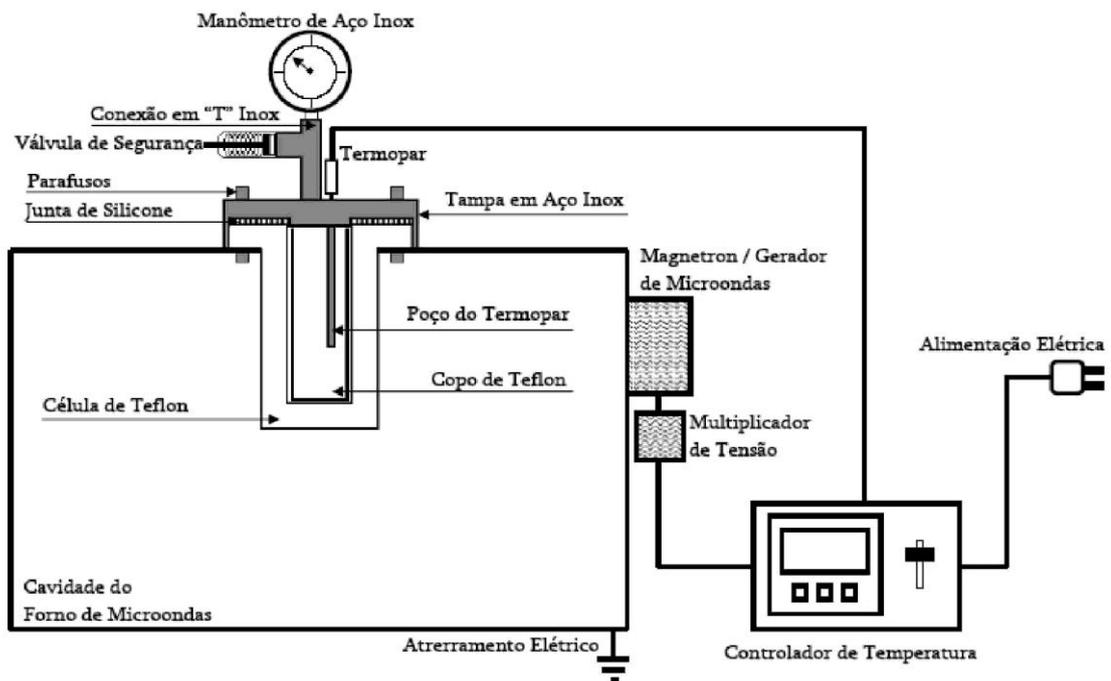


FIGURA 3. 2 - Diagrama esquemático do sistema Hidrotérmico assistido por micro-ondas <sup>19</sup>.

### 3.2 - Preparação dos pós de CT pelo método HAM

A partir da literatura relacionada de sínteses de *perovskitas*<sup>104, 105</sup>, em que se reduziu a temperatura e os tempos de patamar para síntese do BaTiO<sub>3</sub>, foi escolhido um modelo cinético de 2<sup>n</sup> onde n = 4, gerando tempo de síntese de 16 minutos, e com o intuito de aprimorar a síntese, estabeleceu-se temperatura fixa de 140 °C. Dessa forma, este estudo permitiu um aperfeiçoamento do material se tratando de economia energética.

Primeiramente, preparou-se um mineralizador através da dissolução de pastilhas de Hidróxido de Potássio (KOH) em um volume de 250 mL de água deionizada, gerando uma solução de concentração 6,0 mol.L<sup>-1</sup>. Como neste caso a reação é fortemente exotérmica, aguardou um tempo em repouso para que a solução fosse resfriada à temperatura ambiente.

Todos os reagentes utilizados para as sínteses estão listados na TABELA 3.1.

TABELA 3. 1 - Reagentes utilizados nas sínteses dos materiais.

Reagentes	Fórmula	Fornecedores	Pureza (%)
Isopropóxido de Titânio (IV)	Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	97,0
Cloreto de Cálcio	CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99,0
Óxido de Samário	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99,999
Ácido Clorídrico	HCl	Panreac	37,0
Hidróxido de Potássio	KOH	Synth	P.A.
Álcool Isopropílico	CH <sub>3</sub> CHOHCH <sub>3</sub>	QHEMIS	P.A.

A preparação das soluções precursoras foi efetuada pelo seguinte procedimento: Primeiramente 0,01 mol de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O foi dissolvido em 50 mL de água destilada e deionizada à temperatura ambiente sob agitação. Em

seguida, a esta solução foi adicionado 0,01 mol de  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$ . Após a solução apresentar um aspecto homogêneo, foi adicionado 50 mL da solução de hidróxido de potássio (KOH) 6 mol.L<sup>-1</sup>. Esse procedimento promoveu a coprecipitação dos hidróxidos de titânio ( $\text{TiO}(\text{OH})_2$ ) e de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) levando a solução a pH=14.

A solução foi transferida para uma célula de *Teflon* (copo reacional) com volume de 110 mL até que cerca de 90% de seu volume fosse preenchido com o objetivo de obter a máxima eficiência de pressão auto-gerada<sup>106</sup>, sendo depois hermeticamente selado. A célula foi posteriormente colocada na cavidade do sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas. A taxa de aquecimento utilizada foi de 140 °C/min para atingir um patamar de 140 °C e o tempo de síntese estudado foi de 16 minutos, com uma pressão autogerada em torno de 2,5 bar. A autoclave foi naturalmente resfriada até a temperatura ambiente. Os produtos sólidos foram lavados com água destilada e deionizada por centrifugação a 3500 rpm (Centrífuga eppendorf, Modelo 5804) até o pH da água de lavagem chegar em torno de 9 e em seguida lavados com álcool isopropílico para remover partes orgânicas até o pH em torno de 7. Posteriormente foram levados à estufa (Nova Ética, Modelo 400-1 ND) durante 12h a 80 °C. Este procedimento gerou a amostra  $\text{CaTiO}_3$  puro que foi chamada de CT.

### **3.3 - Preparação dos pós de CT:Sm pelo método HAM**

Primeiramente o  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  foi dissolvido em 50 mL de água destilada e deionizada à temperatura ambiente sob agitação. Em seguida foi adicionado o samário proveniente de uma solução de Cloreto de Samário ( $\text{SmCl}_3$ ) preparada pela abertura do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  em HCl. O  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  foi previamente queimado em um forno tipo mufla (EDG, Modelo EDGCON 3P) a 900 °C por 120 min a fim de eliminar gás carbônico e água que podem ser absorvidos do ambiente e formar os respectivos carbonatos e hidróxidos. O HCl foi utilizado porque o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  é

insolúvel em água <sup>45</sup>. Para a determinação da quantidade de samário a ser adicionada foi levado em consideração o balanço de carga em relação ao cálcio. As concentrações em porcentagem em mol utilizadas foram de 0,005 (0,5% Sm<sup>3+</sup>), 0,01 (1,0% Sm<sup>3+</sup>), 0,03 (3,0% Sm<sup>3+</sup>) e 0,05 (5,0% Sm<sup>3+</sup>). Em seguida, 0,01 mol de [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] foi adicionado, e depois de alguns minutos sob agitação foram adicionados 50 mL da solução de Hidróxido de Potássio (KOH) 6 mol.L<sup>-1</sup>. O restante do procedimento foi igual para a amostra de CaTiO<sub>3</sub> pura, e os respectivos materiais formados com as concentrações de 0,005 (0,5% Sm<sup>3+</sup>), 0,01 (1,0% Sm<sup>3+</sup>), 0,03 (3,0% Sm<sup>3+</sup>) e 0,05 (5,0% Sm<sup>3+</sup>) foram chamados de CT0.5, CT1, CT3 e CT5, respectivamente.

Durante a preparação de todas as amostras foi borbulhado gás Nitrogênio (N<sub>2</sub>) para evitar a formação de fases secundárias, pois o gás N<sub>2</sub> arrasta o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) possivelmente presente no sistema reacional, evitando assim a formação de carbonatos dos metais presentes em solução.

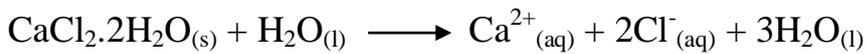
Quando a temperatura da solução na cela hidrotermal é elevada acima de 100°C, o valor da constante dielétrica diminui, acompanhado por uma diminuição adicional de perda dielétrica. Assim, a absorção da radiação eletromagnética reduz, o que torna mais difícil aquecer a solução <sup>88</sup>. Para que isso não ocorra precisa adicionar-se íons em solução para aumentar a resposta dielétrica do meio <sup>107</sup>, sendo o Cloreto de Potássio um dos sais mais utilizados. Além de servir como mineralizador, KOH fornece íons K<sup>+</sup>, tem alto grau de supersaturação durante o processo de precipitação e a mínima absorção de Potássio pelas partículas, por conta de sua alta solubilidade em água, e a fonte de íons Cl<sup>-</sup> em solução vem do precursor de Ca (CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O).

O agente mineralizador (KOH) é necessário quando não são utilizados precursores alcalinos. Os grupos OH<sup>-</sup> são muito importante nestas sínteses pois é responsável pela co-precipitação dos hidróxidos durante a fase inicial da sínteses das *perovskitas*, que ocorre no pH entre 8 e 10. Um rendimento maior que 90% pode também ser alcançado quando os grupos OH<sup>-</sup> agem como catalisadores da

reação, levando a altas taxas de nucleação. Este meio altamente alcalino é necessário também, uma vez que a solubilidade dos hidróxidos e principalmente dos compostos de CT é continuamente aumentada à medida que o meio se torna menos alcalino. Neste projeto, a baixa solubilidade do hidróxido amorfo de cálcio associada à alta taxa de nucleação em meio aquoso alcalino favoreceu a formação das fases desejadas<sup>108-112</sup>.

As equações ocorridas durante o processo estão representadas abaixo:

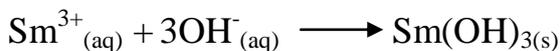
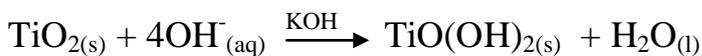
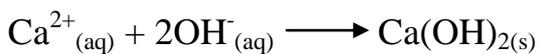
### Dissolução



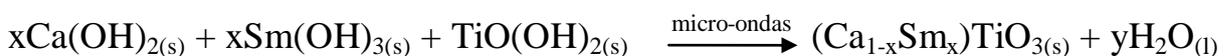
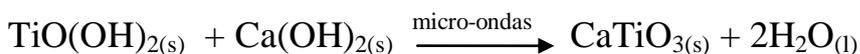
### Hidrólise - precipitação



### Precipitação



### Desidratação – nucleação por micro-ondas



## **4 - Métodos de Caracterização**

Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

### **4.1 - Difratometria de Raios X (DRX)**

A ordem a longo alcance dos pós foi determinada com um Difrátômetro modelo DMax/2500PC (Rigaku, Japão) de anodo rotatório, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com tensão 40 kV e 150 mA. Utilizou-se passo de  $0,02^\circ$  com acumulação de 1s/ponto para um intervalo de  $\theta$  de  $20^\circ$  a  $80^\circ$ , com abertura da fenda de divergência de  $0,5^\circ$  e da fenda de recepção de  $0,3^\circ$ . O monocromador usado é o de grafite. As fases foram indexadas através das fichas cristalográficas *JCPDS* (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

### **4.2 - Espectroscopia de espalhamento micro-Raman (MR)**

A espectroscopia Raman foi utilizada para verificar a ordem dos materiais e fornecer informações sobre a estrutura e simetria/assimetria molecular. Os espectros micro-Raman foram obtidos usando um Espectrofotômetro Horiba Jobin Yvon LabRam HR 800 nm (T64000), modelo iHR550. A excitação utilizada para o laser de íon argônio foi de 514,5 nm (modelo CCD DU420A00E-325) operando no intervalo de  $100\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ , mantendo-se na potência máxima de 8 mW e o microscópio utilizado foi o Olympus BX41.

### **4.3 - Espectroscopia de absorção de luz na região do ultravioleta-visível (UV-vis)**

O efeito das distorções estruturais sobre a distribuição dos estados eletrônicos do composto foi feita a partir de medidas de espectroscopia de

absorção de luz na região do Ultravioleta-visível (UV-vis). As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 80% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe reduzida foi escolhida devido à geometria óptica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min.

#### **4.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL) dos pós de CT:Sm**

A espectroscopia de fotoluminescência foi feita para analisar aspectos ópticos das amostras dopadas. As medidas de excitação e emissão foram realizadas no Instituto de Química da UNESP-Araraquara em um Espectrômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon (Fluorolog 3), modelo iHR-320 com lâmpada de Xenônio de 450 W. O comprimento de onda de excitação foi fixado em 406 nm e de emissão em 603 nm. Utilizou-se incremento de 0,5 nm com tempo de integração de 0,1 segundo, filtros de 450 nm para excitação e de 370 nm para emissão.

#### **4.5 - Tempo de vida (TV) do íon $\text{Sm}^{3+}$ nas amostras de CT:Sm**

As medidas de tempo de vida foram realizadas acoplado ao fluorímetro um acessório de fosforimetria SPEX modelo 1940 D e lâmpada pulsada de Xenônio (5 mJ/pulso, 3  $\mu\text{s}$  largura de banda).

#### **4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução por feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)**

As características morfológicas dos sistemas foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com um feixe de elétrons incidentes de 6 kV equipado com detector “*in lens*” que permitiu maior resolução para altas ampliações.

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

## 5 - Resultados e Discussão

### 5.1 - Difração de raios X (DRX)

Para verificar a cristalização e a influência do dopante ( $\text{Sm}^{3+}$ ) na obtenção da fase de CT, utilizou-se a técnica de Difração de raios X (DRX). Esta técnica baseia-se no fato de que o comprimento de onda dos raios X ( $10^{-10}$  m) é da mesma ordem de grandeza do espaçamento periódico entre as redes cristalinas, de modo que os raios X podem ser difratados pelos cristais.

No difratômetro, um feixe monocromático de raios X é produzido através da interação entre elétrons acelerados e um alvo de cobre. Considera-se dois raios X monocromáticos, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidentes segundo um ângulo  $\theta$ , e refletidos por planos cristalinos paralelos, se a interferência entre os raios refletidos for construtiva, dar-se-á origem a um pico no padrão de difração, sempre que a diferença entre os caminhos percorridos for igual a  $n \lambda$ , em que  $n=1,2,3,\dots$ . Esta diferença de trajetórias é  $2d_{hkl}\text{sen}\theta$ , em que  $d_{hkl}$  é a distância entre dois planos consecutivos. Deste modo, a condição para interferência construtiva é dada pela expressão (1) abaixo, que é conhecida como a lei de Bragg <sup>113</sup>.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) \quad (1)$$

Os padrões de difração das amostras pura e dopadas com  $\text{Sm}^{3+}$  na temperatura de 140 °C e 16 minutos estão mostrados na FIGURA 5.1 abaixo. Pela figura foi identificada apenas a fase *perovskita* de CT com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbnm*, indexada pela ficha cristalográfica *JCPDS* (nº 22-0153). Conforme aumentou a concentração do  $\text{Sm}^{3+}$ , nenhuma mudança significativa foi observada na rede do CT, indicando que nenhuma fase adicional que contenha samário foi formada. No entanto, para a amostra CT pura, em torno de  $2\theta = 30^\circ$  é observado um pequeno pico referente à formação de

carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) indexada por *JCPDS* (n° 5-543), que pode ser decorrente da adsorção do  $\text{CO}_2$  da atmosfera e do dissolvido na água e que esta presente em outros trabalhos envolvendo materiais do tipo *perovskita*  $\text{ABO}_3$  referindo-se a uma reação incompleta. Picos referentes à transição de fases e picos referentes aos precursores não foram observados, indicando que os pós sintetizados são monofásicos e com perfil cristalino.

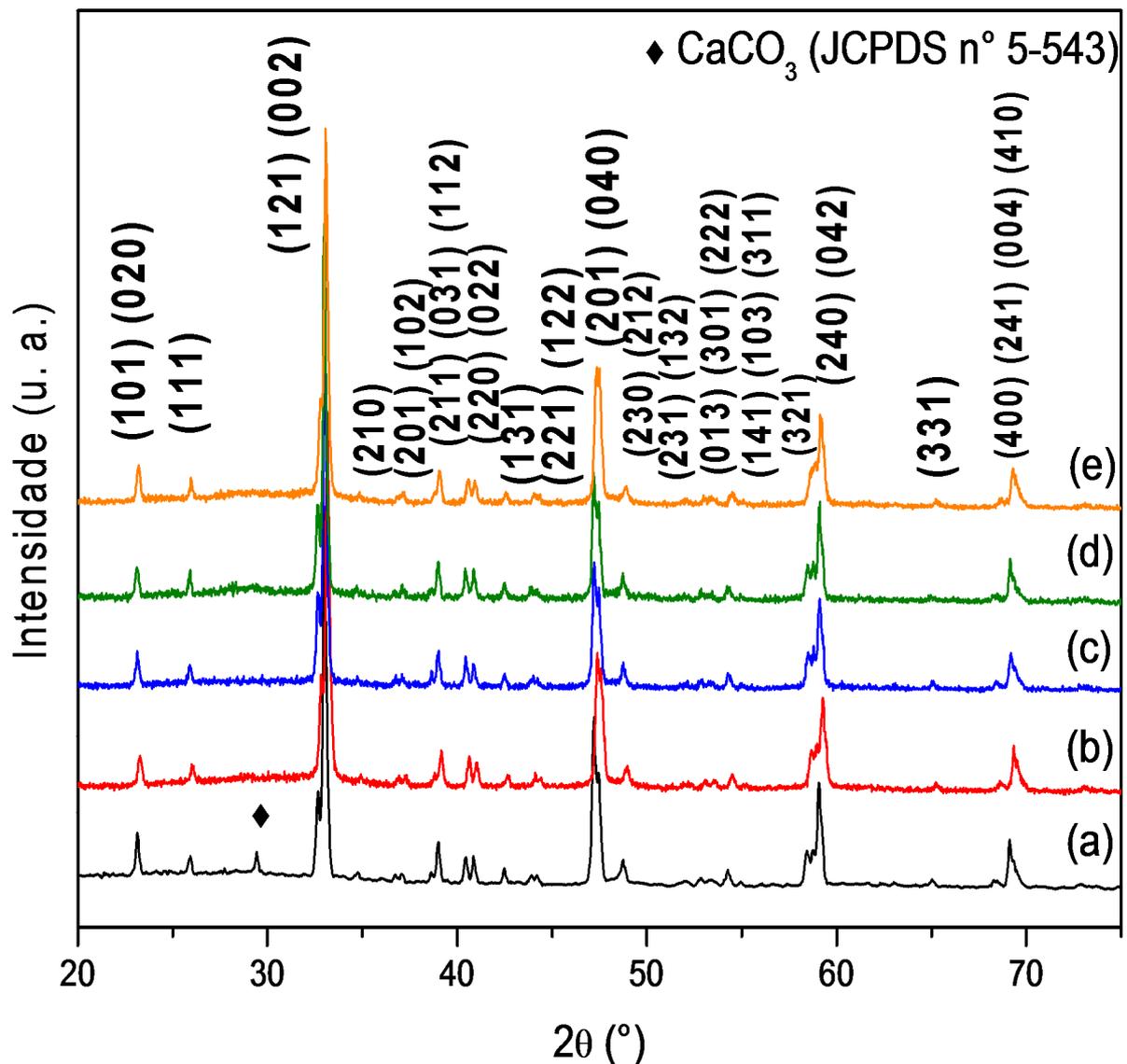


FIGURA 5. 1 - Difractogramas para as amostras obtidas pelo método HAM em  $140\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 min, sendo (a) CT, (b) CT0.5, (c) CT1, (d) CT3 e (e) CT5.

ZHANG et al. <sup>114</sup> relataram que o  $\text{Ca}^{2+}$  e o  $\text{Ti}^{4+}$  na matriz de  $\text{CaTiO}_3$  podem ser substituídos por íons  $\text{Ln}^{3+}$ , e resultados de refinamento de Rietveld do  $\text{BaTiO}_3$  contendo  $\text{Sm}^{3+}$  indicaram que este é solúvel tanto nos sítios A ( $\text{Ba}^{2+}$ ) quanto nos B ( $\text{Ti}^{4+}$ ) <sup>115</sup>, mas a posição A é preferencial quando é levada em consideração a densidade eletrônica e o número de coordenação do dopante <sup>116</sup>, <sup>117</sup>. Como a densidade eletrônica e o número de coordenação do  $\text{Ca}^{2+}$  e do  $\text{Sm}^{3+}$  são semelhantes, concluiu-se que o  $\text{Ca}^{2+}$  foi substituído eficientemente pelo  $\text{Sm}^{3+}$  no sítio A da rede, já que nenhuma fase adicional foi observada <sup>42</sup>, <sup>118</sup>. Pelos cálculos efetuados de quantidades de reagentes utilizados, foi retirada uma quantidade de cálcio em relação ao samário introduzido, o que também favoreceu a entrada do dopante no sítio A, devido à falta de íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

Logo, esses resultados indicam que o  $\text{Sm}^{3+}$  favoreceu a formação da fase CT via método HAM, indicando que o limite de solubilidade dos íons  $\text{Sm}^{3+}$  na rede ortorrômbica do  $\text{CaTiO}_3$  foi alcançado para os valores de  $\text{Sm}^{3+}$  entre 0,5% e 5,0% em mol. O  $\text{Sm}^{3+}$  também auxiliou a organização à longa distância, possivelmente devido às vacâncias que são geradas pela adição do dopante na matriz e que acabam por diminuir as tensões existentes no material, causando uma relaxação do retículo cristalino, resultando em uma cristalização mais rápida.

PARIS et al. <sup>119</sup> estudaram a influência do  $\text{Sm}^{3+}$  na mudança de fase do  $\text{PbTiO}_3$  e verificou que a quantidade do dopante tem um fator predominante, e como não foram observadas distorções estruturais ou mudança de fase na rede periódica do CT, acredita-se que as concentrações utilizadas foram baixas para que essas alterações fossem verificadas. Conclui-se, portanto, que como todas as amostras apresentaram os picos de difração, o material apresentou ordem estrutural a longo alcance ou periodicidade, apesar da presença do pico referente à fase secundária de carbonato de cálcio na amostra CT.

## 5.2 - Espectroscopia micro-Raman (MR)

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva sensível à ordem à curta distância que fornece informações sobre a estrutura e simetria molecular em nível local, sendo útil também no estudo da transição de fase em função da temperatura e pressão, grau de cristalinidade e composição. Pelos cálculos de teoria de grupo realizados para o CT com estrutura ortorrômbica do tipo *perovskita*, grupo espacial *Pbnm* e com 4 *clusters* por célula unitária ( $Z^B = 4$ ), 24 modos Raman ativos são possíveis, os quais são representados por meio da equação da representação irredutível (2), abaixo <sup>120</sup>:

$$\Gamma_{(\text{Raman})} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g} \quad (2)$$

No espectro MR, os modos ativos são os decorrentes das vibrações do estiramento, torção e flexão das ligações metal-oxigênio na estrutura cristalina do CT. Apesar dos modos reportados para a simetria *Pbnm* ortorrômbica do CT, a maioria não foram ativos devido à baixa polarização do sistema causado pelo método de síntese empregado que pode modificar a interação entre os íons e também promover uma sobreposição destes modos Raman ativos com outros modos de baixa intensidade <sup>121, 122</sup>. Por isso, as amostras apresentaram apenas 9 modos vibracionais ativos no Raman,

A FIGURA 5.2 mostra os espectros micro-Raman com os modos vibracionais para as amostras de CT puro e CT:Sm obtidas pelo HAM em 140 °C por 16 min. O espectro está de acordo com a literatura <sup>22, 123</sup> e indica uma fase ortorrômbica do CaTiO<sub>3</sub>. Todas as amostras da FIGURA 5.2 apresentaram todos os 9 modos ativos, independente de serem dopadas ou não.

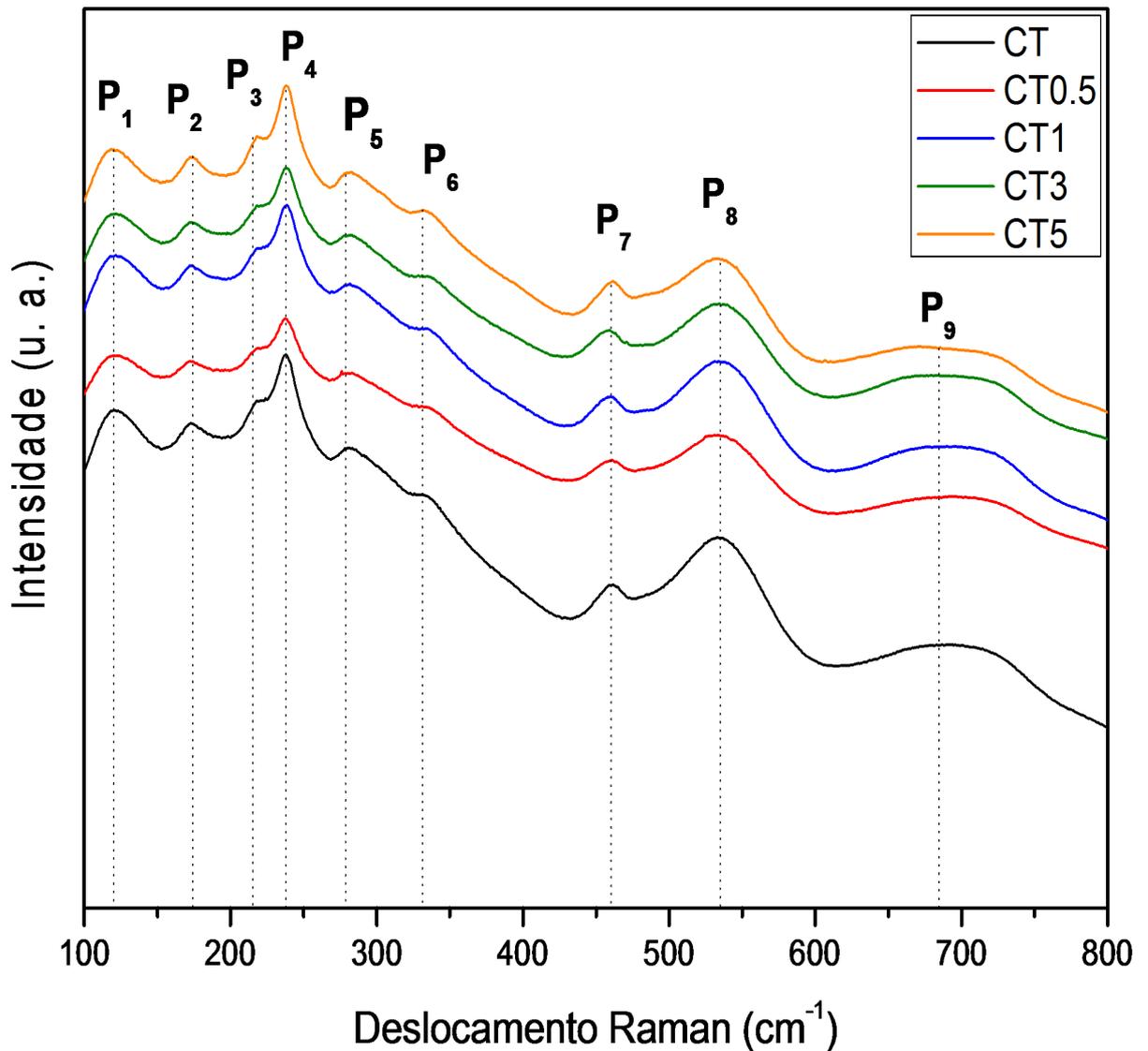


FIGURA 5. 2 - Espectros micro-Raman das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min.

A TABELA 5.1 abaixo mostra os modos micro-Raman do material CT e CT:Sm (0,5 – 5,0%) observados nos espectros da FIGURA 5.2 em comparação com as publicações de maior relevância sobre o material CT ortorrômbico. Os modos vibracionais das moléculas foram denominados de:

$P_1$  - correspondente ao modo vibracional da estrutura ortorrômbica para uma vibração de Ca ligado a um grupo de  $\text{TiO}_3$  (Ca- $\text{TiO}_3$ );

**P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub>, P<sub>4</sub>, P<sub>5</sub> e P<sub>6</sub>** - correspondentes aos desdobramentos dos modos vibracionais do O-Ti-O ou causados pelo fenômeno de “*tilt*” entre os clusters TiO<sub>6</sub>- $\alpha$ -TiO<sub>6</sub> adjacentes;

**P<sub>7</sub> e P<sub>8</sub>** - correspondentes aos modos transversais de Ti-O<sub>6</sub> (desdobramentos de modos ou rotação dos octaedros);

**P<sub>9</sub>** – correspondente ao modo de estiramento simétrico do Ti-O <sup>122</sup>.

TABELA 5. 1 - Modos fonônicos micro-Raman do material CT puro e CT:Sm em comparação com a literatura selecionada.

Modos	Comprimentos de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	FIGURA	Referência	Referência	Este Trabalho
	5.2	27 <sup>27</sup>	124 <sup>124</sup>	
<b>Ca-TiO<sub>3</sub></b>	P <sub>1</sub>	134	155	120
<b>Estrutura Cristalina</b>				
<b>O-Ti-O</b>	P <sub>2</sub>	181	180	172
<b>Modos Angulares</b>	P <sub>3</sub>	224	226	219
	P <sub>4</sub>	244	247	237
	P <sub>5</sub>	287	286	280
	P <sub>6</sub>	339	337	333
<b>Ti-O<sub>3</sub></b>	P <sub>7</sub>	464	471	457
<b>Modos Torsionais</b>	P <sub>8</sub>	537	495	534
<b>Ti-O Modo de Estiramento</b>	P <sub>9</sub>	669	639	688

O modo **P<sub>1</sub>** está relacionado com a perturbação nos clusters de [CaO<sub>12</sub>] e que não é comumente ativo, podendo ser relacionado a uma distorção periódica na estrutura ortorrômbica, devido ao aumento nos parâmetros de rede a, b, e c <sup>125</sup>.

Os modos  $\mathbf{P}_2$  e  $\mathbf{P}_3$  correspondem ao grau de ordenamento da rede ortorrômbica e estão relacionados principalmente com o modo  $A_g$  em  $172\text{ cm}^{-1}$ . Se houvesse transição de fase ortorrômbica-cúbica, este modo desapareceria, logo, pode-se afirmar que existe uma única fase ortorrômbica para todas as amostras de CT e CT:Sm obtidas<sup>125-127</sup>.

O modo  $\mathbf{P}_4$  denominado  $B_{1g}$ , é o pico mais intenso e mais definido, resultado da rotação do octaedro de oxigênio  $[\text{TiO}_6]$ .

Os modos  $\mathbf{P}_5$  e  $\mathbf{P}_6$  são atribuídos às vibrações internas Ti-O dos octaedros inclinados (“*tilted*”).

O modo  $\mathbf{P}_7$  refere-se ao modo torsional das ligações Ti-O<sub>3</sub> e está atribuído às distorções estruturais dos clusters  $[\text{TiO}_6]$ .

O modo transversal  $\mathbf{P}_8$  ( $450 - 550\text{ cm}^{-1}$ ) é resultado da estrutura distorcida por um aumento da inclinação dos octaedros de titânio. Esta banda larga centrada em  $537\text{ cm}^{-1}$  é resultado da sobreposição de três modos Raman transversais ativos situados em  $518\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{2g}$ ),  $530\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ) e  $546\text{ cm}^{-1}$  ( $B_{3g}$ ), determinados a partir das simulações mecânico quânticas<sup>128</sup>, e não é normalmente encontrada em amostras de CT obtidas por outros métodos de síntese<sup>121, 124</sup>.

O modo vibracional  $\mathbf{P}_9$  ( $600 - 750\text{ cm}^{-1}$ ), relacionado ao modo de  $A_g$ , refere-se à distorção do octaedro de titânio gerado pelo estiramento da ligação Ti-O, e por isso está deslocado para maiores frequências.

Os deslocamentos das posições características dos modos Raman para o  $\text{CaTiO}_3$  foram estudados por OLIVEIRA<sup>129</sup> que concluiu poderem estar relacionados à quebra de simetria dos clusters  $\text{CaO}_{12}$  causada pela introdução de algum dopante no sítio A da *perovskita*. Isto é capaz de modificar a densidade eletrônica dos clusters  $\text{CaO}_{12}$  e  $\text{TiO}_6$  considerando que estão interconectados na matriz de  $\text{CaTiO}_3$ . Além disso, o dopante introduz defeitos estruturais na matriz, tais como distorções ou tensões, as quais podem modificar os modos rotacionais das ligações O-Ti-O nos clusters  $\text{TiO}_6$ . Como não foi possível observar

mudanças significativas relacionadas às intensidades e deslocamento dos picos Raman para nosso material puro relacionado com o dopado, este pode ser também mais um indicativo de que o  $\text{Sm}^{3+}$  está presente em sua maior parte no sítio A (modificador de rede) do CT, corroborando com os resultados de DRX. Esta observação suporta também a hipótese de que a quantidade de dopante inserida seja baixa para modificar a intensidade dos picos Raman ou provocar deslocamento dos mesmos <sup>119</sup>.

Dessa forma, a análise das técnicas de DRX e Espectroscopia micro-Raman tornam-se complementares uma vez que a Espectroscopia micro-Raman é mais sensível às mudanças nos parâmetro de rede, ou seja, mudanças de ordem local, fornecendo uma análise dos átomos no retículo cristalino, enquanto que a técnica DRX analisa o retículo cristalino a longa distância, logo, as técnicas se somaram para as análises de identificação das fases <sup>130</sup>.

### **5.3 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta-visível (UV-vis)**

As distorções estruturais das amostras de CT e CT:Sm sobre a distribuição dos estados eletrônicos foram detectadas através da análise da espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis. Uma superfície com reflexão difusa tem como característica refletir a luz em todas as direções. Este tipo de reflexão ocorre geralmente em superfícies rugosas. Para aquelas superfícies rugosas que possuem mesma intensidade de reflexão em todas as direções, a reflexão difusa é então chamada de ideal. O feixe de radiação incide na amostra fazendo um ângulo de  $8^\circ$  e devido ao diâmetro da esfera e aos pequenos orifícios por onde entra o feixe da amostra, compreende-se que, com esta geometria, a refletância especular, bem como a difusa, sejam detectadas. Obtêm-se assim a refletância total da amostra, após ser traçada uma linha de base com 80% e 0,2% de refletância <sup>19</sup>.

A partir desta técnica foi possível obter informações sobre a estrutura eletrônica das amostras, e através desta, determinar se há ou não presença de níveis intermediários de energia na região do *gap*.

Na FIGURA 5.3 estão representados os espectros de Reflectância Difusa na região do UV-vis das amostras em função do comprimento de onda. Para as amostras dopadas com o  $\text{Sm}^{3+}$  é possível observar duas absorções em 406 nm e 603 nm, referentes às transições eletrônicas  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  e  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  características de uma excitação e uma emissão do  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente. Para a amostra pura não são observadas tais absorções, provando a inserção do  $\text{Sm}^{3+}$  nas amostras dopadas.

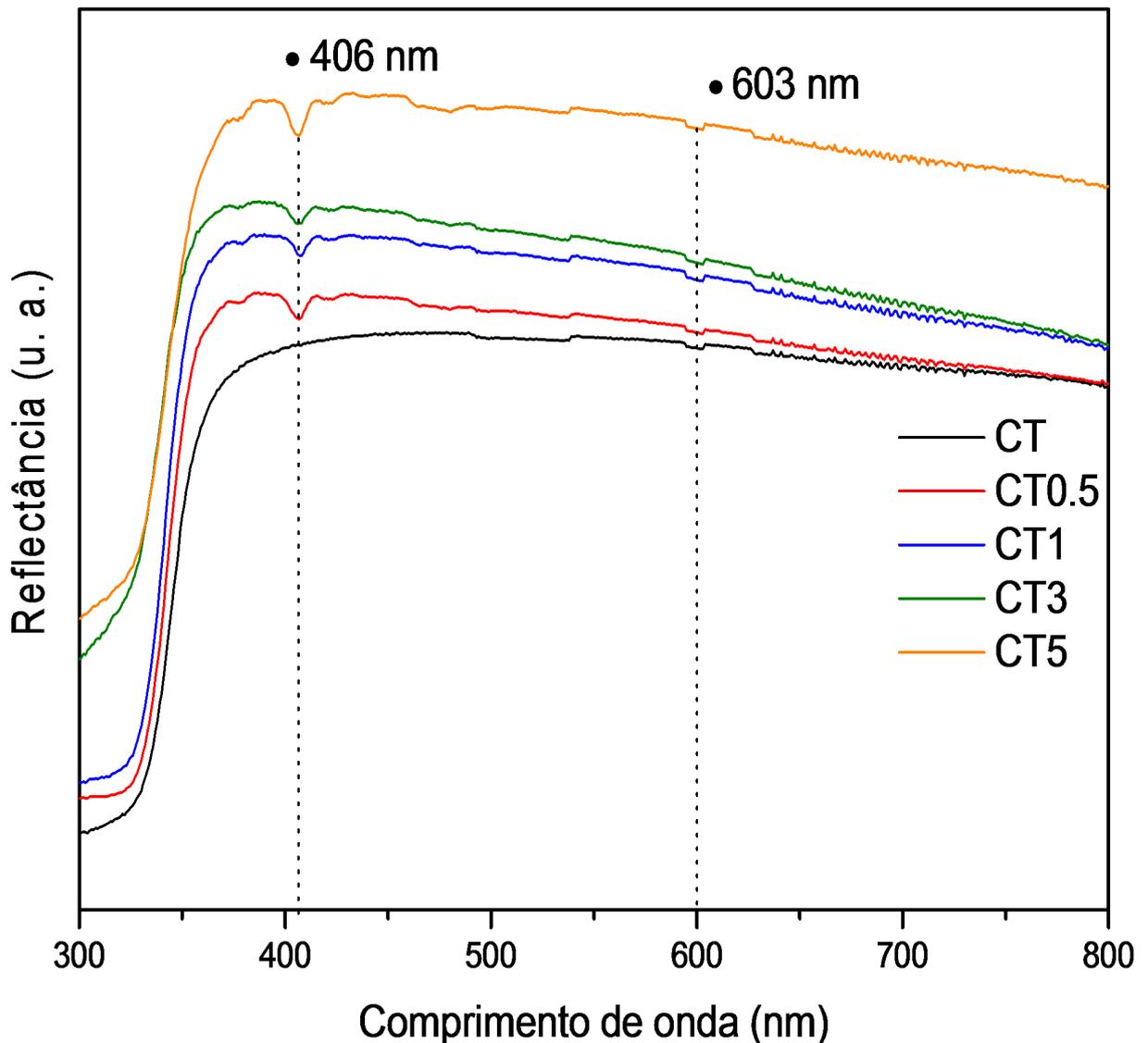


FIGURA 5. 3 - Espectros de Reflectância em função do comprimento de onda das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min.

Pelos espectros obtidos na FIGURA 5.3 e através do método WOOD e TAUC<sup>131</sup>, foi possível obter a Energia do *gap* das amostras sintetizadas. Por este método, na região de alta energia da curva de absorção, a energia do *gap* óptico é relacionada à absorbância pela equação (3), em que  $\alpha$  é a absorbância,  $h$  a constante de Planck,  $A$  uma constante,  $\nu$  a frequência,  $E_{gap}$  o valor da energia do *gap* óptico da banda e  $n$  uma constante que está associada a possíveis diferentes tipos de transições eletrônicas, sendo para o material estudado o  $n = 1/2$ , por se tratar de uma transição permitida direta<sup>27</sup>.

$$(\alpha) = A (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (3)$$

Nesta equação calculou-se a energia do fóton em eV segundo a equação (4) abaixo, onde  $\lambda$  é o comprimento de onda.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (4)$$

O coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) foi calculado a partir da equação (5) de KUBELKA e MUNK<sup>132</sup>

$$\alpha = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (5)$$

O CT possui um *gap* óptico direto da ordem de 3,86 eV segundo cálculos mecânico quânticos obtidos pelo método “*ab initio*”<sup>19</sup>. A energia do *gap* óptico é direta quando as transições eletrônicas ocorrem a partir dos estados de energia máxima (próximos ou dentro) da Banda de Valência (BV) para os estados mínimos de energia (acima ou dentro) da Banda de Condução (BC), na mesma região de Brillouin (corresponde à absorção de fótons entre as bandas dentro de um mesmo ponto de simetria na zona de Brillouin, ou seja, a superposição das autofunções neste ponto permite a transição de menor energia entre as bandas de valência e condução). Um *gap* óptico indireto ocorre quando as transições eletrônicas dos níveis próximos ou dentro da BV para os estados de mínima energia da banda de condução acontecem em regiões diferentes da zona de Brillouin<sup>133</sup>. A diferença entre os dois tipos de *gap* óptico estão apresentados na FIGURA 5.4.

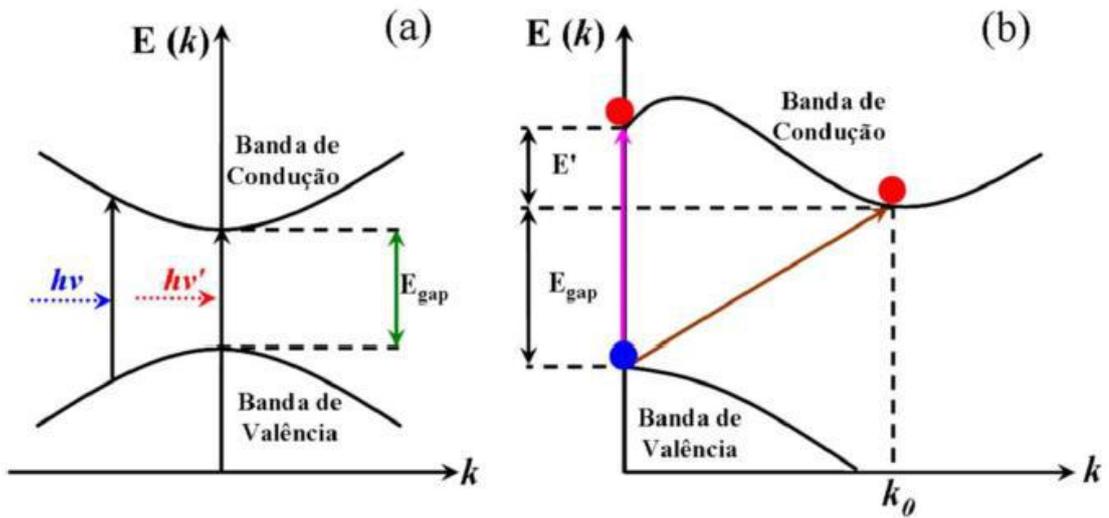


FIGURA 5. 4 - Absorção de fótons em um semiconductor, (a) *gap* direto e (b) *gap* indireto <sup>129</sup>.

A FIGURA 5.5 mostra os espectros de Absorção óptica em função da Energia do fóton das amostras de CT e CT:Sm (0,5 – 5,0%) obtidas pelo HAM em 140 °C por 16 minutos, e os respectivos valores do *gap* calculados estão apresentados na TABELA 5.2.

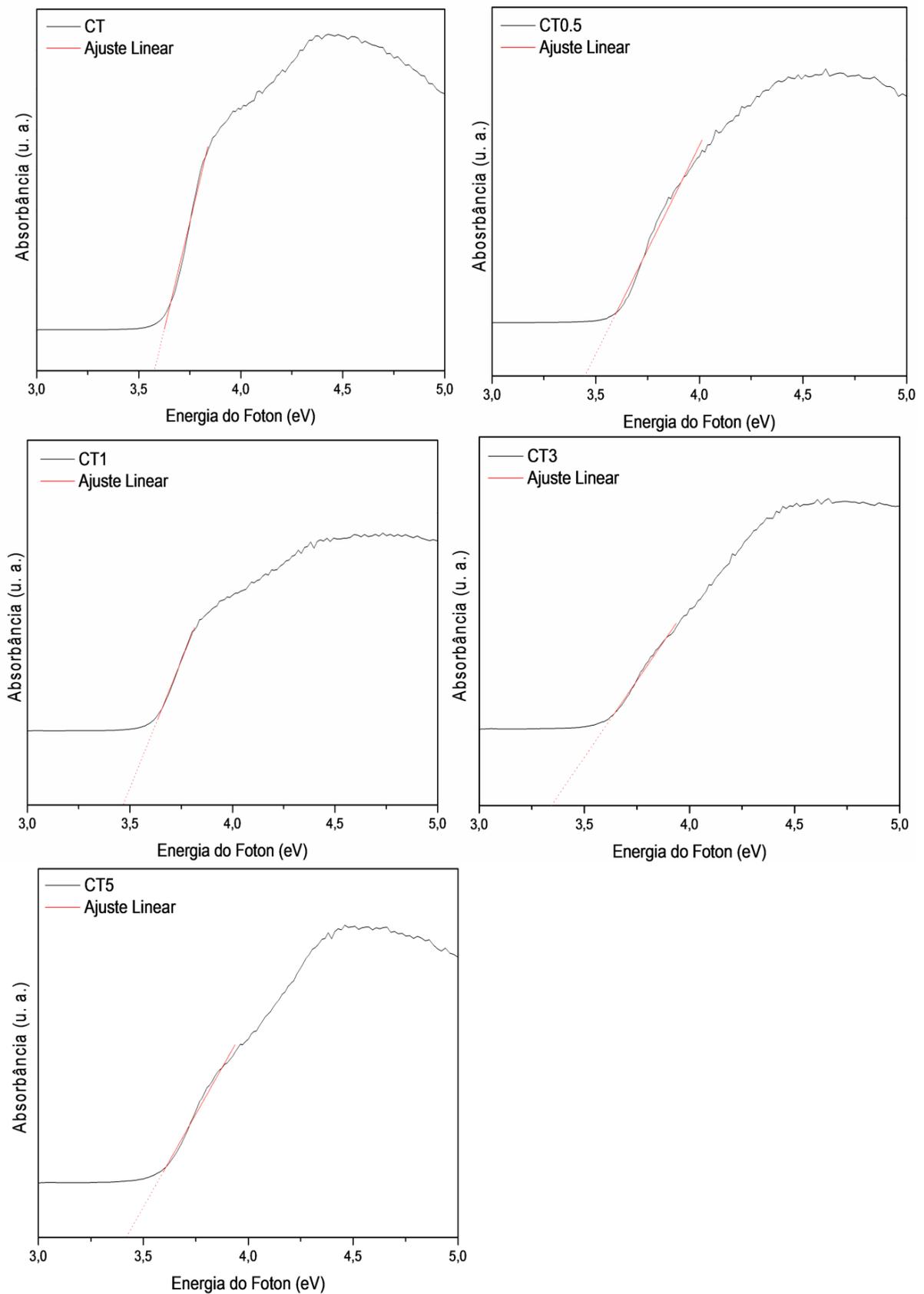


FIGURA 5. 5 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton das amostras de CT, CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min.

TABELA 5. 2 - Energia do *gap* das amostras de CT e CT:Sm sintetizadas em 140 °C por 16 minutos.

<b>Amostras</b>	<b>Gap (eV)</b>
<b>CT</b>	3,61
<b>CT0.5</b>	3,44
<b>CT1</b>	3,42
<b>CT3</b>	3,33
<b>CT5</b>	3,41

O maior valor do *gap* óptico medido corresponde ao material que possui a estrutura de maior simetria. Este resultado indica que a simetria de rede relacionada à composição química do composto confere maior ordenamento estrutural relativo ao aumento do *gap* óptico do material. Da mesma forma, o composto de menor simetria possui o menor *gap* óptico medido pela absorvância na região do UV-vis. Os resultados mostrados na TABELA 5.2 sugerem que a inserção do  $\text{Sm}^{3+}$  favoreceu a desorganização estrutural do CT, uma vez que comparando a amostra pura com as dopadas ocorreu um decréscimo no valor do *gap*.

OLIVEIRA <sup>129</sup> mostrou que para os pós de  $\text{CaTiO}_3$ , as transições eletrônicas ocorrem dentro dos clusters  $\text{TiO}_6$ , já que os orbitais 2p dos átomos de oxigênio estão associados aos níveis de energia da BV e os orbitais 3d dos átomos de titânio estão relacionados à BC, os quais não estão uniformemente distribuídos na zona de Brillouin. No entanto, para os pós de CT:Sm, os orbitais dos átomos de samário podem ser associados à banda de condução e por isso ocorreu uma redução do valor do *gap* para os sistemas dopados.

## 5.4 - Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

Resultados experimentais de XANES (*X-ray absorption near edge structure*)<sup>29</sup> e EPR<sup>134</sup> (*Electron Paramagnetic Resonance*) mostrou a coexistência de dois tipos de coordenação para o titânio em titanatos, que são as coordenações pirâmide de base quadrada ( $\text{TiO}_5$ ) e configuração octaédrica ( $\text{TiO}_6$ ), sendo a primeira coordenação ausente em titanatos bem cristalizados. A FL em titanatos está relacionada com a existência destas duas configurações, e que é responsável pela desordem. Estudos feitos com  $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ <sup>89</sup> mostraram que a FL é dependente do grau de ordem-desordem, utilizando essa propriedade para acompanhar a evolução estrutural do material. O aparecimento das linhas das transições do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e outros íons de terras raras se dão quando a matriz se cristaliza, assim, a terra rara indica o momento da cristalização em função da sua temperatura<sup>135</sup>. Como os materiais sintetizados apresentaram ordem estrutural comprovados pela espectroscopia micro-Raman e difratometria de raios X, pode-se afirmar que a principal FL do CT:Sm se devem as transições intraconfiguracionais f-f do  $\text{Sm}^{3+}$ , e não via processo de transferência de energia pela matriz. Além disso, há evidências experimentais que demonstram que não podem ser observadas emissões FL em materiais do tipo  $\text{ABO}_3$  com alto grau de cristalização<sup>7</sup>.



Pelos espectros da FIGURA 5.6 foi possível observar bandas características das transições intraconfiguracionais f-f do  $\text{Sm}^{3+}$  na região de 350 a 550 nm, e todas as amostras possuem o mesmo perfil padrão de excitação. Essas bandas finas situadas em 365, 378, 391, 406, 421, 439, 463, 479 e 529 nm são atribuídas às transições do nível  ${}^6\text{H}_{5/2}$  para os níveis  ${}^4\text{D}_{3/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{7/2}$ ,  ${}^4\text{M}_{21/2}$ ,  ${}^4\text{F}_{7/2}$ ,  ${}^6\text{P}_{5/2}$ ,  ${}^4\text{G}_{9/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{13/2}$ ,  ${}^4\text{I}_{9/2}$ , e  ${}^4\text{F}_{3/2}$  do  $\text{Sm}^{3+}$ , respectivamente, para todas as amostras analisadas <sup>136</sup>.

Com o aumento na concentração do  $\text{Sm}^{3+}$  na matriz de CT não foi possível verificar variações significativas nas intensidades e nas larguras das transições f-f do  $\text{Sm}^{3+}$ . Observou-se também que para todas as amostras a transição mais intensa refere-se à  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$  em aproximadamente 406 nm, e esta foi usada como monitoramento (excitação) para o espectro de emissão. A TABELA 5.3 mostra as transições referentes aos espectros de excitação do  $\text{Sm}^{3+}$  observadas na FIGURA 5.6.

TABELA 5. 3 - Transições intraconfiguracionais f-f do  $\text{Sm}^{3+}$  com  $\lambda_{\text{emis}} = 603 \text{ nm}$  para as amostras CT:Sm.

Transições	Comprimentos de onda (nm)	Transições	Comprimentos de onda (nm)
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{3/2}$	363	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{13/2}$	408
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$	365	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{19/2}$	421
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{D}_{1/2}$	378	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{5/2}$	423
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$	379	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$	436
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{7/2}$	380	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{9/2}$	439
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{H}_{11/2}$	387	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{17/2}$	444
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{M}_{15/2}$	388	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$	463
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{M}_{21/2}$	391	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$	479
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{11/2}$	394	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$	495
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$	397	${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$	529
${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$	406		

A partir destas bandas, conclui-se que as propriedades luminescentes foram originadas a partir de transições diretas do estado fundamental  ${}^6\text{H}_{5/2}$  para os estados excitados do  $\text{Sm}^{3+}$ , e não por processos de transferência de energia pela matriz.

#### 5.4.2 - Espectros de emissão

As características da emissão espontânea de íons de terras raras dependem da matriz hospedeira na qual os íons são incorporados. O campo ligante circundante pode ter uma influência considerável sobre a absorção óptica, na emissão espontânea e nas taxas de decaimento fluorescentes, e os processos não radiativos incluem características da matriz e da concentração de íons ativos.

As propriedades FL do  $\text{Sm}^{3+}$  inserido na matriz de CT obtido pelo método HAM foi estudado em função das diferentes concentrações de dopagem. Os espectros de emissão FL das amostras de CT:Sm foram obtidos com comprimento de onda de excitação fixado em 406 nm. Tais espectros estão ilustrados na FIGURA 5.7 abaixo.

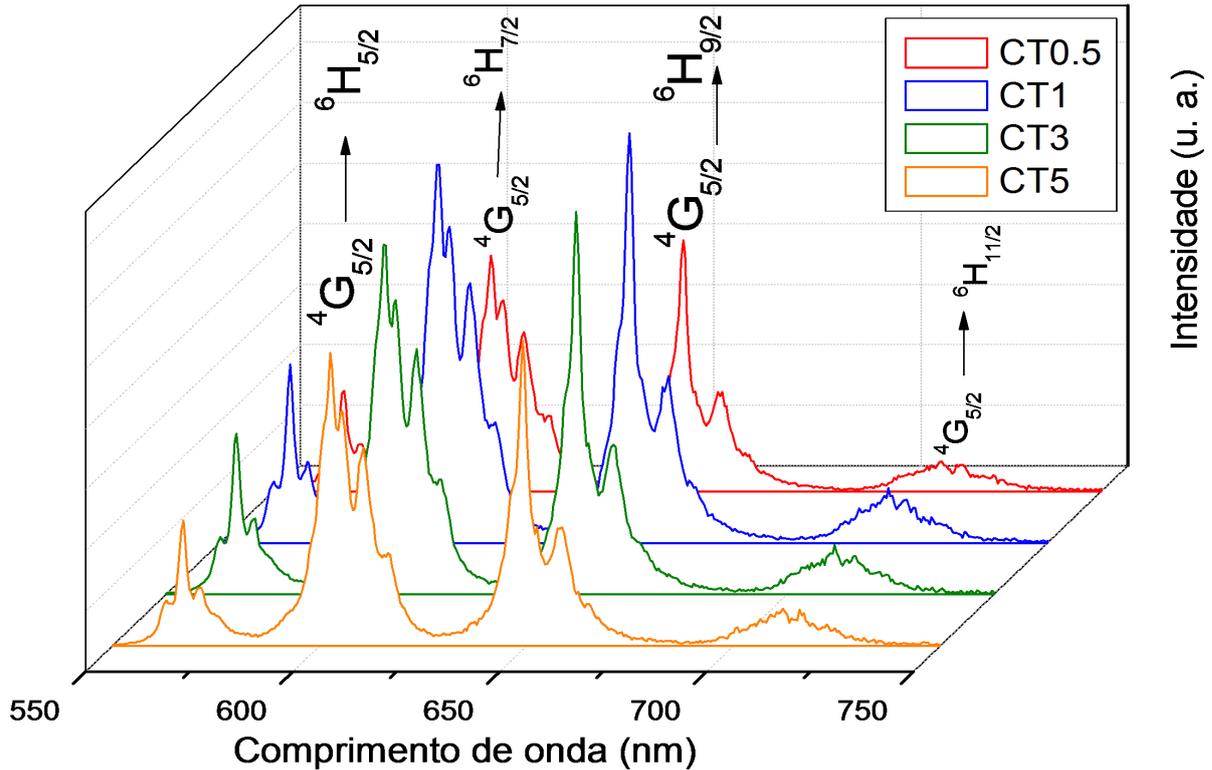


FIGURA 5. 7 - Espectros de emissão do íon  $\text{Sm}^{3+}$  das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min.

As linhas de emissão mais intensas do íon  $\text{Sm}^{3+}$  ocorrem na faixa de 550 a 750 nm, e seguem o mesmo perfil padrão de emissão para todas as amostras. As transições principais estão mostradas na TABELA 5.4 e correspondem às transições do nível  ${}^4G_{5/2}$  para os níveis  ${}^6H_{5/2}$ ,  ${}^6H_{7/2}$ ,  ${}^6H_{9/2}$  e  ${}^6H_{11/2}$ , respectivamente, para todas as amostras analisadas. A mais intensa corresponde à transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  em 648 nm, e pode ser aplicada para *displays* de materiais emissores na região laranja-vermelhado<sup>91, 136</sup>.

TABELA 5. 4 - Transições intraconfiguracionais f-f do  $\text{Sm}^{3+}$  com  $\lambda_{\text{exc}} = 406 \text{ nm}$  para as amostras CT:Sm.

Transições	Comprimentos de onda (nm)		
	Neste Trabalho	Referência <sup>136</sup>	Referência <sup>137</sup>
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$	567	566	570
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$	603	602	610
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$	648	651	660
${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$	713	713	730

Devido à alta multiplicidade das transições apresentadas nos espectros de emissão, e como os espectros mostram que as transições desdobram em um número máximo de  $(J+1/2)$  componentes, o titanato de cálcio dopado com o  $\text{Sm}^{3+}$  apresenta baixa simetria ( $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ ) <sup>138</sup>. Os espectros de emissão com excitação monitorada do  $\text{Sm}^{3+}$  mostram grande similaridade para todas as amostras, indicando que as bandas mais intensas provavelmente se devem ao mesmo nível do estado triplamente degenerado  ${}^4\text{G}_{5/2}$  e decaindo para cada um dos níveis degenerados dos estados fundamentais.

Como o estado  ${}^4\text{G}_{5/2}$  é separado do estado mais baixo  ${}^6\text{F}_{11/2}$  em  $7000 \text{ cm}^{-1}$ , 5 fônons com energia de aproximadamente  $1350 \text{ cm}^{-1}$  seriam necessários para atingir este *gap* de energia, e isto torna a relaxação multi-fônon desprezível. Portanto, a transição radiativa e a transferência de energia através de relaxação cruzada são os principais processos responsáveis pela despopulação do estado excitado  ${}^4\text{G}_{5/2}$  <sup>57, 65, 139-141</sup>.

### 5.4.3 - Supressão de Intensidade Fotoluminescente

Na FIGURA 5.8 esta representado o gráfico de Intensidade Relativa do pico de emissão mais intenso do CT:Sm,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (648 nm), relacionado com a concentração em mol do  $Sm^{3+}$ . Pode-se observar que a intensidade PL aumentou com o aumento da concentração do  $Sm^{3+}$  de 0,5% até 1,0% molar e depois decaiu novamente, isto ocorre principalmente devido ao decréscimo de íons  $Sm^{3+}$  no estado excitado <sup>136</sup>.

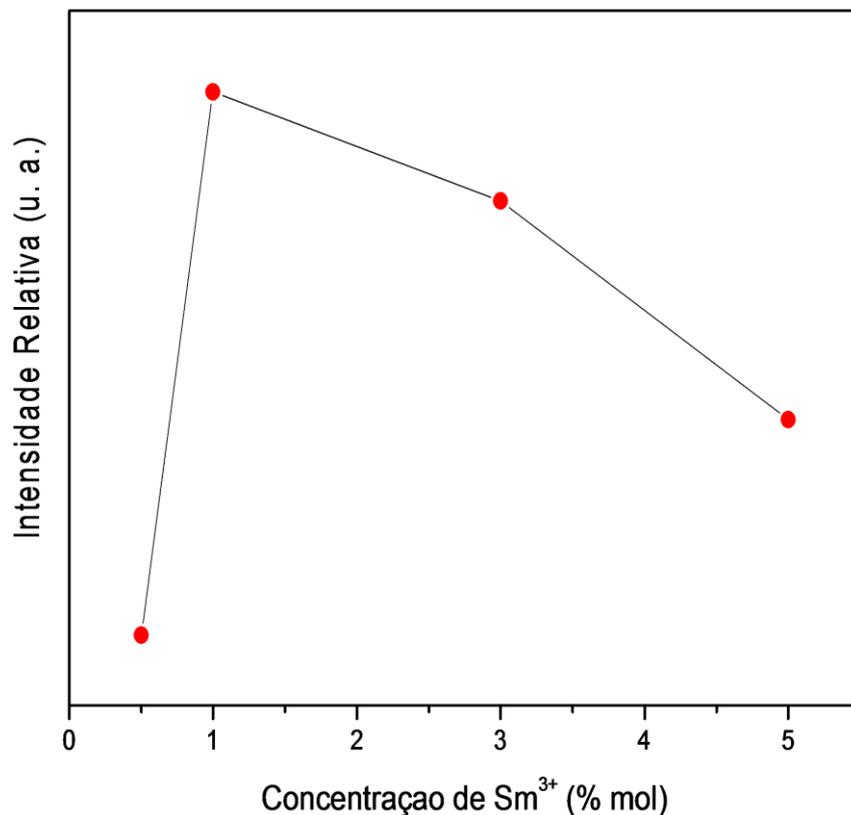


FIGURA 5. 8 - Intensidade do pico de emissão  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  em função da concentração em mol do íon  $Sm^{3+}$  para as amostras de CT:Sm.

O decréscimo de  $Sm^{3+}$  no estado excitado envolve diferentes mecanismos dependendo principalmente da matriz. Estudos sobre absorção óptica, fluorescência e medidas de tempo de vida destes íons dopando vidros, indicaram

que a supressão da intensidade de fluorescência do nível  ${}^4G_{5/2}$  é atribuído às interações elétricas multipolo (dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo, quadrupolo-quadrupolo) entre os íons  $\text{Sm}^{3+}$ <sup>142</sup>, mas a explicação mais aceita na maioria dos materiais se deve a presença de íons excitados muito próximos<sup>65</sup>. Quando há íons próximos, pode ocorrer 2 processos de transferência de energia: 1) entre os íons através de relaxação cruzada ou entre íons excitados e não excitados, que transferem energia através de colisões antes de irradiarem ou 2) por relaxações não radiativas, sendo mais comumente observado conforme aumentam as concentrações do dopante<sup>61, 141, 143</sup>. Portanto, quando a concentração é 0,5%, a intensidade de emissão é baixa devido aos poucos íons  $\text{Sm}^{3+}$  ativos, e como todos os espectros foram feitos a temperatura ambiente, não é possível afirmar se o decréscimo da intensidade FL com o aumento da concentração de dopagem foi devido a fônons termais<sup>91</sup>. Logo, a melhor concentração para aplicação tecnológica do CT:Sm é de 1,0% para o nosso sistema.

#### 5.4.4 - Tempo de vida (TV)

O tempo de vida do estado excitado de um íon dopando algum material é uma propriedade chave, pois é importante em várias aplicações tecnológicas.

O tempo de vida do  $\text{Sm}^{3+}$  foi medido a partir da transição do estado excitado  ${}^4G_{5/2}$  para o estado fundamental  ${}^6H_{9/2}$ . Os espectros de decaimento da luminescência para a transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do  $\text{Sm}^{3+}$  das amostras de CT:Sm obtidas pelo método HAM foram obtidos em temperatura ambiente com comprimento de emissão e de excitação fixados em 648 nm e 406 nm, respectivamente.

Neste sistema, o perfil de decaimento da intensidade de fluorescência pôde ser ajustado por uma função exponencial simples segundo a equação (6) abaixo<sup>3</sup>:

$$y = y_0 + A_I \exp(-t/\tau_1) \quad (6)$$

onde,

o eixo  $y$  representa a intensidade do sinal (u. a.);

o eixo  $x$  representa o tempo (ms);

$A_1$  é a amplitude do sinal;

$\tau_1$  é o tempo de decaimento da transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do íon  $\text{Sm}^{3+}$ .

A FIGURA 5.9 ilustra o ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do  $\text{Sm}^{3+}$  das amostras de CT:Sm (0,5 – 5,0%) obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos com  $\lambda_{\text{exc}} = 406 \text{ nm}$  e  $\lambda_{\text{em}} = 648 \text{ nm}$ .

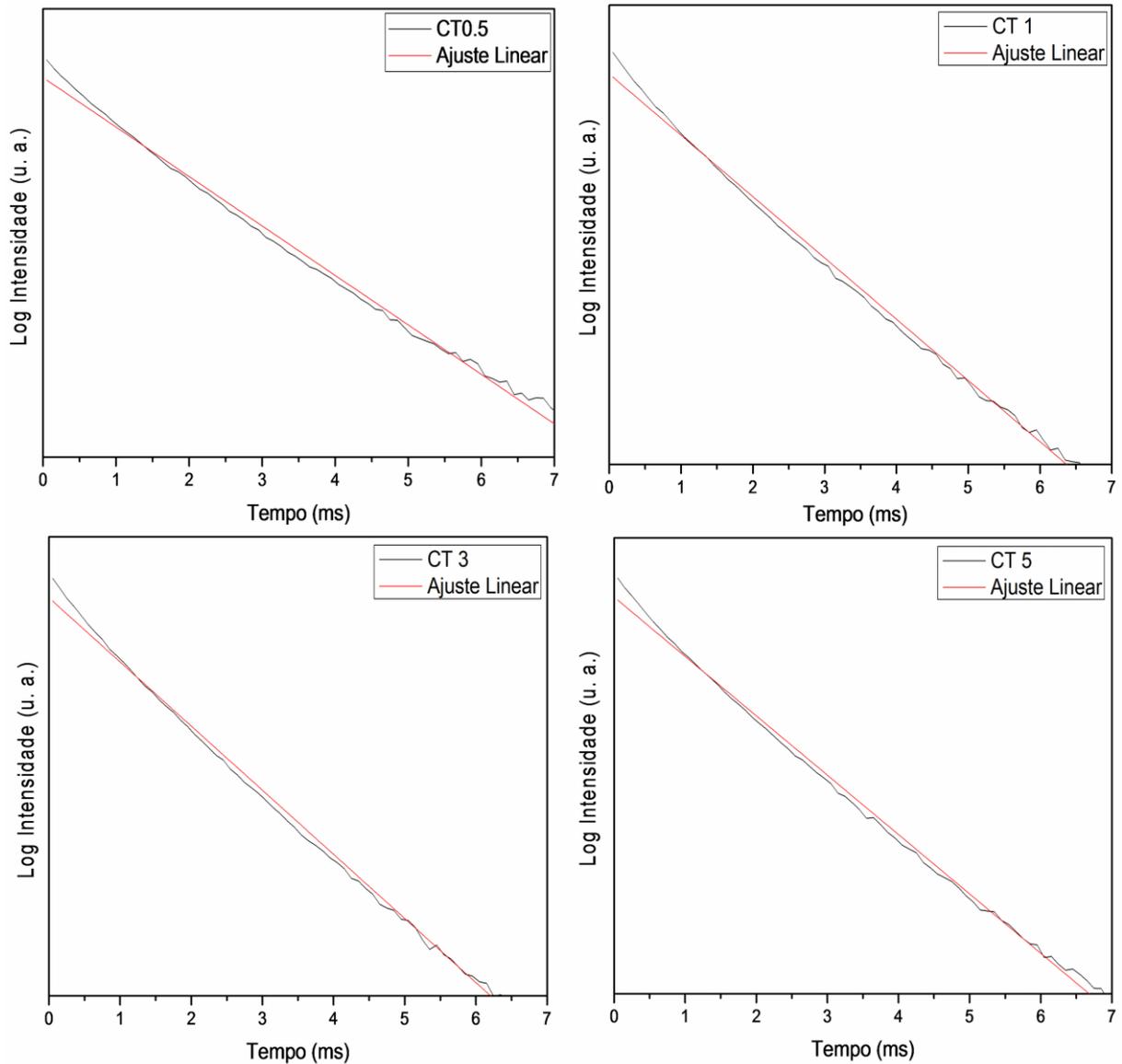


FIGURA 5. 9 - Ajuste linear das curvas do tempo de vida da emissão  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do íon  $Sm^{3+}$  das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em  $140\text{ }^{\circ}C$  por 16 minutos.

Pelo ajuste linear das curvas pode-se concluir que as amostras em todas as concentrações de dopagem apresentaram decaimento monoexponencial, uma vez que o ajuste dos valores de decaimento pode ser feito por uma reta, gerando, portanto, apenas um único tempo de decaimento. Na FIGURA 5.10 estão ilustradas as curvas de decaimento da luminescência para a transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do  $Sm^{3+}$  das amostras de CT:Sm (0,5 – 5,0%) obtidas pelo método HAM em  $140\text{ }^{\circ}C$  por 16 minutos com  $\lambda_{exc} = 406\text{ nm}$  e  $\lambda_{em} = 648\text{ nm}$ .

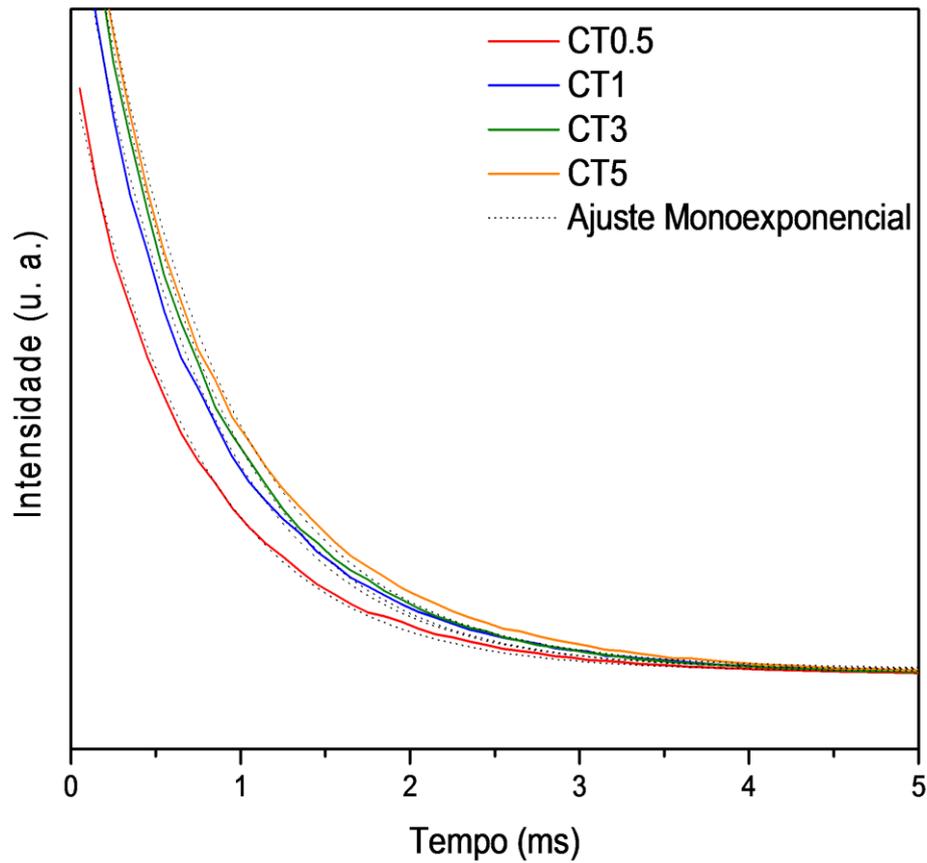


FIGURA 5. 10 - Curvas do tempo de vida da emissão  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do íon  $\text{Sm}^{3+}$  das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em  $140\text{ }^\circ\text{C}$  por 16 minutos.

Os valores do tempo de decaimento das amostras estão ilustrados na TABELA 5.5, e apesar da baixa concentração de dopagem, pode-se dizer que ocorreu uma pequena diminuição. No entanto, sabe-se que esta pequena diminuição conforme aumentou a concentração de  $\text{Sm}^{3+}$ , ocorre devido à transferência de energia entre os íons<sup>57</sup>, corroborando com os resultados de supressão da intensidade luminescente, estando de acordo com a literatura<sup>65, 139,</sup>

TABELA 5. 5 - Valores do tempo de vida da transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  do íon  $Sm^{3+}$  nas amostras de CT:Sm obtidas em  $140^\circ C$  por 16 minutos.

<b>Amostras</b>	<b>Tempo de vida (ms)</b>
<b>CT0.5</b>	0,79
<b>CT1</b>	0,74
<b>CT3</b>	0,73
<b>CT5</b>	0,72

YU et al. <sup>141</sup> atribuíram que as curvas de decaimento são bem ajustadas com a função monoexponencial quando se tem uma distribuição homogênea dos íons na matriz. Dessa forma, conclui-se que apenas um processo é responsável pela luminescência das amostras obtidas pelo método HAM, sendo este mais um indicativo de que os íons  $Sm^{3+}$  ocupam sítios de mesma simetria na matriz CT, e a partir das análises de DRX e MR, verificou-se que neste sistema o íon  $Sm^{3+}$  foi incorporado principalmente no sítio A da matriz.

### 5.4.5 - Largura Espectral

A mudança estrutural é um parâmetro importante que traz resultado sobre a interação dos átomos na amostra sendo que esta mudança pode ser acompanhada pela largura espectral <sup>91, 145</sup>. Os espectros de emissão das amostras de CT:Sm estão representados na FIGURA 5.11 com  $\lambda_{exc} = 406$  nm, e pela análise da figura não foram observadas mudanças significativas com relação ao alargamento ou estreitamento das transições principais ( ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ,  $J = 5/2, 7/2, 9/2$  e  $11/2$ ) do  $Sm^{3+}$ .

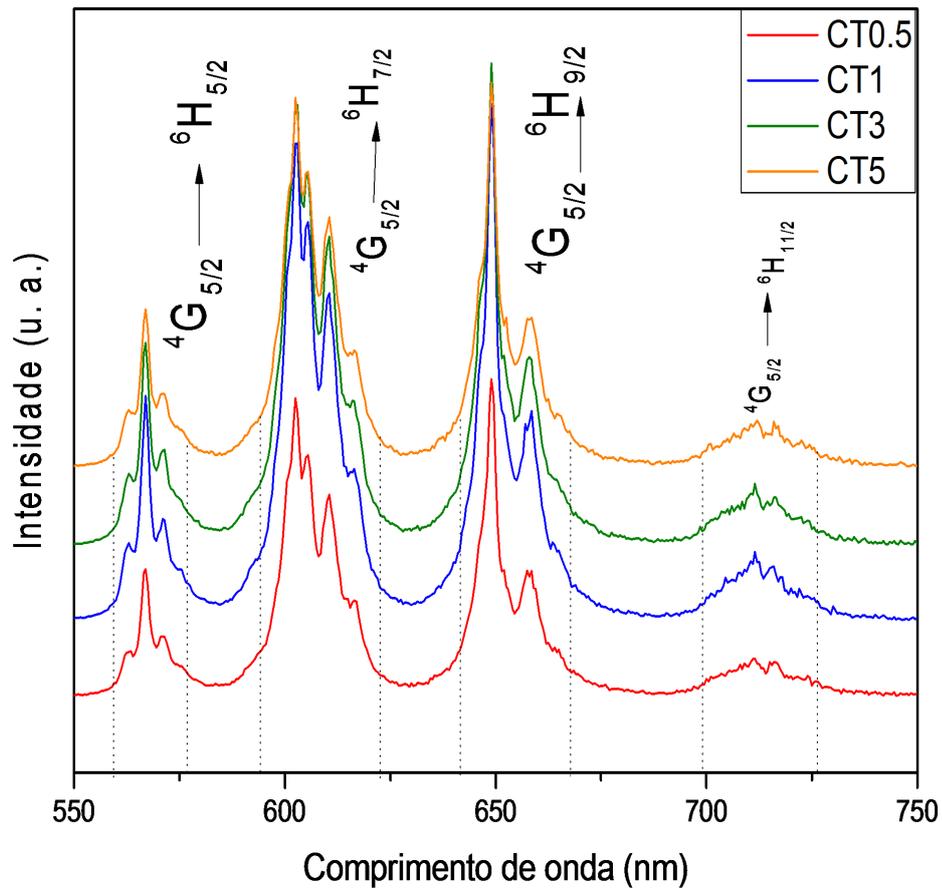


FIGURA 5. 11 - Largura espectral das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.

Assim, pode-se afirmar que não houve mudança no ambiente estrutural ao redor do  $\text{Sm}^{3+}$  com o aumento da concentração, logo, os pós de  $\text{CaTiO}_3:\text{Sm}^{3+}$  podem ser candidatos promissores para aplicações fotônicas, além deste resultado ser também mais um indicativo de que os íons  $\text{Sm}^{3+}$  estão apenas em um sítio do CT.

#### 5.4.6 - Parâmetro de Intensidade ( $\eta_{\text{Sm}}$ )

O Parâmetro de Intensidade ( $\eta_{\text{Sm}}$ ) nos dá informação importante a respeito de mudanças ao redor do ambiente ocupado pelo  $\text{Sm}^{3+}$  podendo ser usado como uma ferramenta para avaliar o grau de distorção e da simetria do sítio  $\text{Sm}^{3+}$  na rede do CT.

Transições dipolo magnéticas obedecem à regra de seleção  $\Delta J = 0$  e  $\pm 1$ , e transições dipolo elétrica obedecem à regra de seleção  $\Delta J \leq 6$  ao menos que  $J$  ou  $J' = 0$  quando  $\Delta J = 2, 4, 6$  <sup>62</sup>. A transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  é permitida e dominada pelo mecanismo dipolo magnético ( $\Delta J = 0$ ), mas também tem contribuições dipolo elétrico <sup>59</sup>; a transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  é permitida pelo mecanismo dipolo magnético ( $\Delta J = 1$ );  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  é permitida por dipolo elétrico e é proibida por dipolo magnético e a transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$  é denominada pelo mecanismo dipolo elétrico. A transição  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  possui a maior intensidade de emissão relativa e é chamada de transição hipersensível ( $\sim 650$  nm) <sup>65</sup>.

Determinou-se o Parâmetro de Intensidade ( $\eta_{Sm}$ ), que é a razão entre as áreas das transições  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  (dipolo elétrico forçado) e  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$  (caráter dipolo magnético predominante) para as amostras de CT:Sm. Este parâmetro indica a simetria local e quanto maior este valor significa maior distorção do centro de inversão <sup>142, 146</sup>, indicando que o  $Sm^{3+}$  estará em um ambiente mais assimétrico. Isto ocorre porque quando interações do íon de terra-rara com seu ambiente químico é forte, o material torna-se menos simétrico, e a intensidade das transições dipolo elétricos tornam-se mais intensas, o que aumenta a área sobre a curva destas transições. O parâmetro foi obtido através das áreas sobre a curva de cada transição selecionada, segundo a FIGURA 5.12.

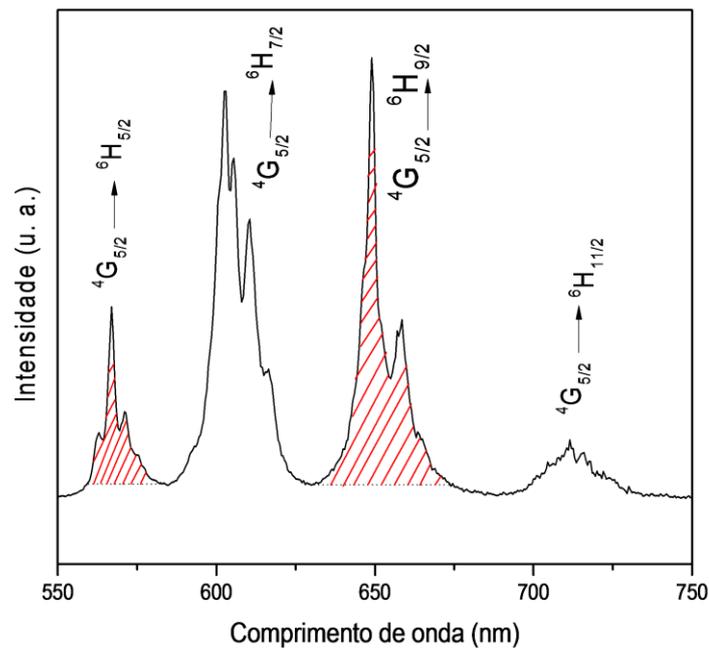


FIGURA 5. 12 - Áreas sobre a curva das transições utilizadas para o cálculo do parâmetro de intensidade.

Os valores obtidos do parâmetro de intensidade das amostras de CT:Sm estão representados na TABELA 5.6 abaixo. Percebe-se um pequeno aumento do parâmetro de intensidade com o aumento da concentração do  $\text{Sm}^{3+}$ , mas os valores não possuem discrepâncias significativas, o que indica que os íons  $\text{Sm}^{3+}$  estão incorporados na estrutura simétrica do CT ao invés de um ambiente distorcido <sup>147</sup>.

TABELA 5. 6 - Parâmetro de intensidade das amostras de CT:Sm sintetizadas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.

Amostras	$\eta_{\text{Sm}}$
CT0.5	3,09
CT1	3,19
CT3	3,25
CT5	3,32

### 5.4.7 - Coordenadas de Cor

A cromaticidade das cores é considerada como sendo um parâmetro crítico para avaliar o desempenho de luminóforos como os *LEDs*, pois possibilita estudar a eficiência da luminescência e o seu brilho.

As cores na região do espectro visível podem ser reproduzidas pela combinação de três componentes monocromáticos. A Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) adotou um colorímetro padrão representando os atributos de cor através de um diagrama tridimensional. Os vetores cartesianos deste diagrama são derivados dos estímulos espectrais  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ , gerados no olho humano devido à incidência de luz, sendo as curvas  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$  correspondentes à resposta fotônica da cor vermelha, verde e azul do olho humano. As curvas das cores padrões CIE estão representadas na FIGURA 5.13 abaixo.

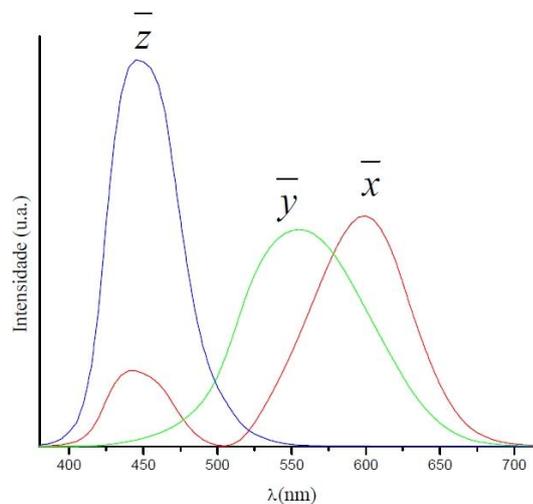


FIGURA 5. 13 - Curvas das cores padrões CIE para  $x(\lambda)$ ,  $y(\lambda)$  e  $z(\lambda)$ .

As coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$  de cores CIE são definidas pelas relações:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (7)$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (8)$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z} \quad (9)$$

onde  $X$ ,  $Y$  e  $Z$  são calculados pela seguinte integração sob a curva de toda a região do espectro visível:

$$X = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{x}(\lambda) \quad (10)$$

$$Y = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{y}(\lambda) \quad (11)$$

$$Z = \int d\lambda \phi(\lambda) \bar{z}(\lambda) \quad (12)$$

onde  $\phi(\lambda)$  corresponde à curva de emissão.

Como  $z$  pode ser obtido facilmente a partir de  $x$  e  $y$  ( $z = x + y - 1$ ), normalmente identificam-se apenas os valores de  $x$  e  $y$ , assim o mapa de cor pode ser expresso como uma projeção bidimensional num plano  $xy$  (diagrama de cromaticidade padrão CIE), onde todas as cores do espectro visível podem ser projetadas através da determinação de  $x$  e  $y$ <sup>148, 149</sup>. Na FIGURA 5.14 esta representadas as coordenadas de cor para as amostras CT:Sm obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.

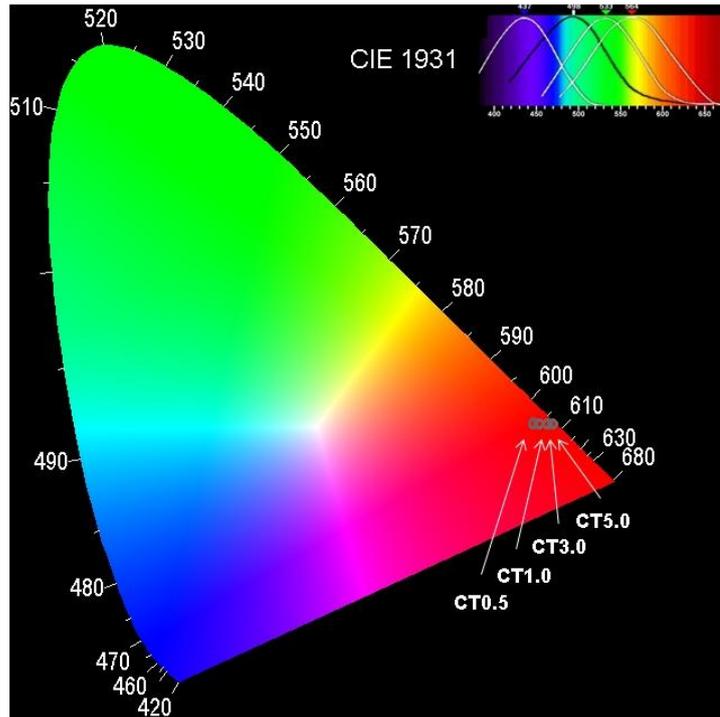


FIGURA 5. 14 - Diagrama de cromaticidade CIE das amostras CT0.5, CT1, CT3 e CT5 obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.

Os respectivos valores das coordenadas x e y dos pontos demonstrados na FIGURA 5.14 estão na TABELA 5.7 abaixo.

TABELA 5. 7 - Coordenadas x e y das amostras CT:Sm.

Amostras	Coordenadas x	Coordenadas y
CT 0.5	0,626	0,339
CT 1	0,636	0,338
CT 3	0,647	0,338
CT 5	0,654	0,339

Para ter dispositivos com alta eficiência é preferível que os pontos calculados estejam os mais próximos possíveis dos vértices do diagrama, que correspondem às cores primárias vermelho, verde e azul. Os valores obtidos estão bem próximos do vértice vermelho, tendo-se, portanto, uma alta

reprodutibilidade e pureza desta cor, e que está próxima dos valores relacionados aos materiais contendo samário<sup>18</sup>. Como o espectro de emissão do  $\text{Sm}^{3+}$  apresenta bandas de emissão intensas em uma faixa do espectro visível que compreende do 550 ao 750 nm, a partir desta análise foi possível prever que a cor dominante é a laranja-avermelhado, que corresponde ao comprimento de onda da transição que ocorre em torno de 600-648 nm, estando de acordo com o espectro de emissão.

### **5.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura de alta resolução com Feixe de Emissão de Campo (MEV-FEG)**

A microscopia eletrônica é uma técnica simples que pode ser usada para determinar o tamanho e a forma das partículas e pode revelar informações sobre a composição e a estrutura interna, sendo isto possível, pois os elétrons possuem comprimentos de onda característicos menores que  $1\text{\AA}$  e, portanto, pode determinar detalhes atômicos. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é feita pela varredura de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra e detecta os elétrons secundários ou os retroespalhados em função da posição do feixe primário. O contraste da imagem é causado pela orientação: partes da amostra direcionadas para o detector aparecem mais claras que partes da superfície apontando na direção contrária ao detector. Os elétrons secundários possuem energias menores (5-50 eV) e são originados a partir da região superficial da amostra, enquanto os elétrons retroespalhados vêm de regiões mais profundas e traz informação da composição, uma vez que elementos mais pesados são mais eficientemente espalhados e aparecem mais claros na imagem. Instrumentos de MEV têm resolução de aproximadamente 3-10 nm e vê contraste devido à topologia e composição da superfície<sup>113</sup>.

A FIGURA 5.15 mostra as imagens de MEV-FEG das amostras de CT puro e CT:Sm (0,5 – 5,0%) obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 minutos.

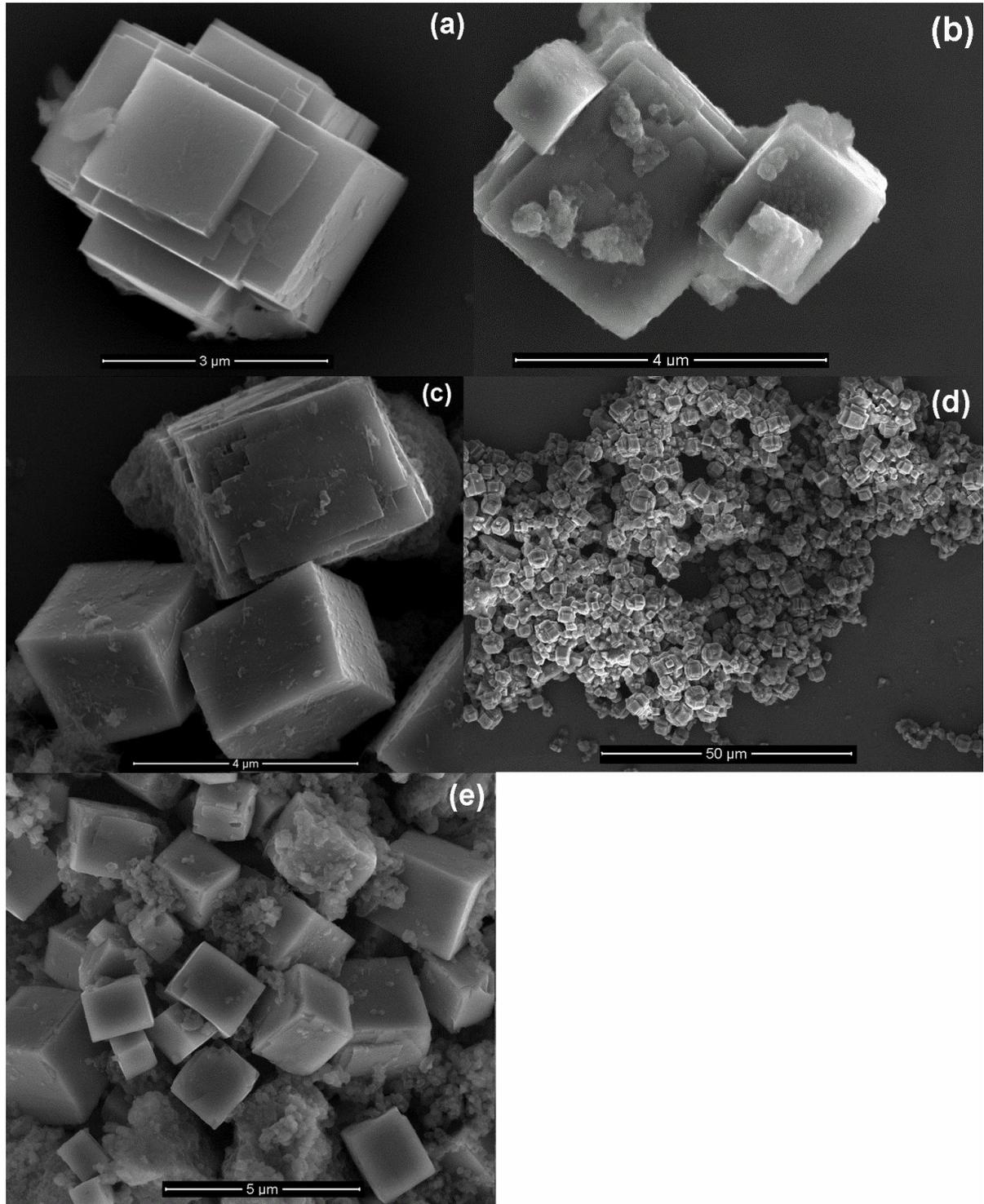


FIGURA 5. 15 - Micrografias de MEV-FEG das amostras obtidas pelo método HAM em 140 °C por 16 min, sendo (a) CT, (b) CT0.5, (c) CT1, (d) CT3 e (e) CT5.

Todas as amostras apresentaram morfologias semelhantes de micro-cubos com arestas de aproximadamente 3,0  $\mu\text{m}$ , bem facetadas e com uma superfície relativamente lisa, que estão de acordo com a literatura<sup>49, 123, 150</sup> podendo ser resultado da exposição à radiação micro-ondas. A análise da micrografia mostra os materiais parecidos com os cristais de calcita<sup>151</sup>, e o mecanismo de formação é conhecido como “*self-assembly*”, que ocorre via interação entre indivíduos pré-definidos menores, de mesma origem, com forma específica e altamente ordenados, e que finaliza-se espontaneamente. Exemplos de nanoplacas exibindo morfologia externa de poliedros regulares ainda são relativamente raras<sup>152</sup>, e mecanismos detalhados ainda não são completamente entendidos. Como regra geral, o controle cinético polimórfico para materiais inorgânicos é baseado predominantemente na modificação das barreiras de energia de ativação, nucleação, crescimento de partículas sobre um molde inicial<sup>153, 154</sup>, e transformação de fase<sup>155</sup>. Nestes casos, a cristalização é frequentemente explicada por etapas sequenciais envolvendo modificação estrutural e composicional do que um caminho envolvendo várias etapas<sup>156-158</sup>. A FIGURA 5.16 ilustra um mecanismo de formação dos materiais CT e CT:Sm em termos de reações químicas e crescimento de cristais proposto por Mazzo e Moreira.



Primeiramente, os *clusters* são considerados constituintes de poliedros de materiais com forma *perovskita*, isto é, *clusters* octaédricos ( $\text{TiO}_6$ ) e *clusters* dodecaédricos ( $\text{CaO}_{12}$ ). Em solução, íons de titânio e cálcio são “quelados” por  $\text{H}_2\text{O}$  e grupos OH, e um sistema quase regular  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  é formado e circundado por uma distribuição irregular de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Neste ponto, certo tipo de organização já existe em curta distância como uma estrutura polarizada. Após ocorrer a reação aquosa no sistema HAM, começa a desidratação dos *clusters* e forma-se uma rede rígida 2D ou 3D, sendo este processo controlado pela perda de  $\text{H}_2\text{O}$  e OH dos *clusters* complexos hidratados  $\text{TiO}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Então, uma fase polarizada “quase-cristal” origina-se a partir de uma fase polarizada na qual os clusters desidratados começam a gerar uma organização periódica que caracteriza uma típica transição de fase de *clusters* hidratados para os primeiros núcleos cristalinos <sup>159</sup>. A cristalização completa é alcançada quando aparece a organização a longo alcance (FIGURA 5.15) somada à organização local, que as vezes foge à estrutura ideal, devido a restrições induzidas pela ordem a longo alcance. A próxima etapa é a formação das nanoplacas, e a sequência é completada pela auto-organização destas pelas ligações de hidrogênio formadas entre grupos OH superficiais para gerar as formas de micro-cubo do CT e CT:Sm. Na etapa de formação das nanoplacas ocorre o processo de aglomeração, que pode acontecer em uma região de interação intermediária apropriada. A estabilização coloidal das nanopartículas deve ser fraca o suficiente para que duas nanopartículas possam se aproximar até a energia potencial mínima primária, que após alcançada, a flexibilidade e a dinâmica devem ser ainda altos para rearranjar para a configuração de menor energia representada pela interface coerente partícula-partícula <sup>160</sup>. Os principais candidatos para facilitar a interação coerente entre nanoplacas de CT são as ligações de hidrogênio entre os grupos OH que evitam o processo de coalescência em curto tempo e originam a auto-organização.

A partir da FIGURA 5.16 pode-se concluir que a auto-organização das nanoplacas que originam os micro-cubos são cineticamente estáveis sob as concentrações de  $\text{Sm}^{3+}$  utilizadas, uma vez que observou-se a formação de micro-cubos semelhantes em todas as concentrações utilizadas, e a temperatura e o tempo de síntese foram suficientes para a formação deste material. Dessa forma, a inserção e o aumento da concentração do íon  $\text{Sm}^{3+}$  não alteraram os pós de CT em relação à forma e ao tamanho. A morfologia do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  calcinado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h está representada na FIGURA 5.17.

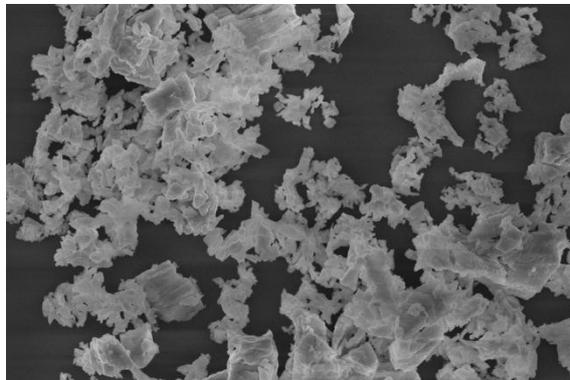


FIGURA 5. 17 – Micrografia do  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  calcinado a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h.

Por intermédio da técnica de microscopia eletrônica podemos concluir que o mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais foram eficientes e completamente viáveis para a síntese de tais materiais e o método HAM mostrou-se eficaz na síntese dos materiais propostos e com morfologia definida, diferentemente da morfologia até então obtida para este material utilizando outros método de síntese que mostrou partículas com formas irregulares e que apresentam um elevado grau de aglomeração <sup>89</sup>.

### **5.5.1 – Energia Dispersiva de Raios-X (EDSX)**

O acoplamento entre os sistemas de EDSX e de MEV tornam-se uma técnica qualitativa muito útil para determinar a composição química em regiões de interesse de uma amostra por intermédio da quantificação ou do mapeamento

de elementos químicos. O conjunto MEV-EDSX se baseia no bombardeamento da superfície de um sólido com um feixe de elétrons. A energia cinética dos elétrons secundários ou retroespalhados é convertida em sinais elétricos para a formação da imagem no MEV, enquanto que os raios X emitidos pela ionização das camadas eletrônicas internas dos átomos são detectados pelo equipamento de EDSX para a identificação dos elementos químicos <sup>71</sup>.

A técnica analítica de EDSX foi empregada neste trabalho com a intenção de obter informações sobre a composição dos elementos presentes nos pós de CT:Sm, analisando indícios de diferentes elementos que possam vir a influenciar no comportamento das propriedades morfológicas ou ópticas do material.

A FIGURA 5.18 mostra os resultados obtidos para as amostras de CT:Sm obtidas pelo HAM em 140 °C por 16 min.

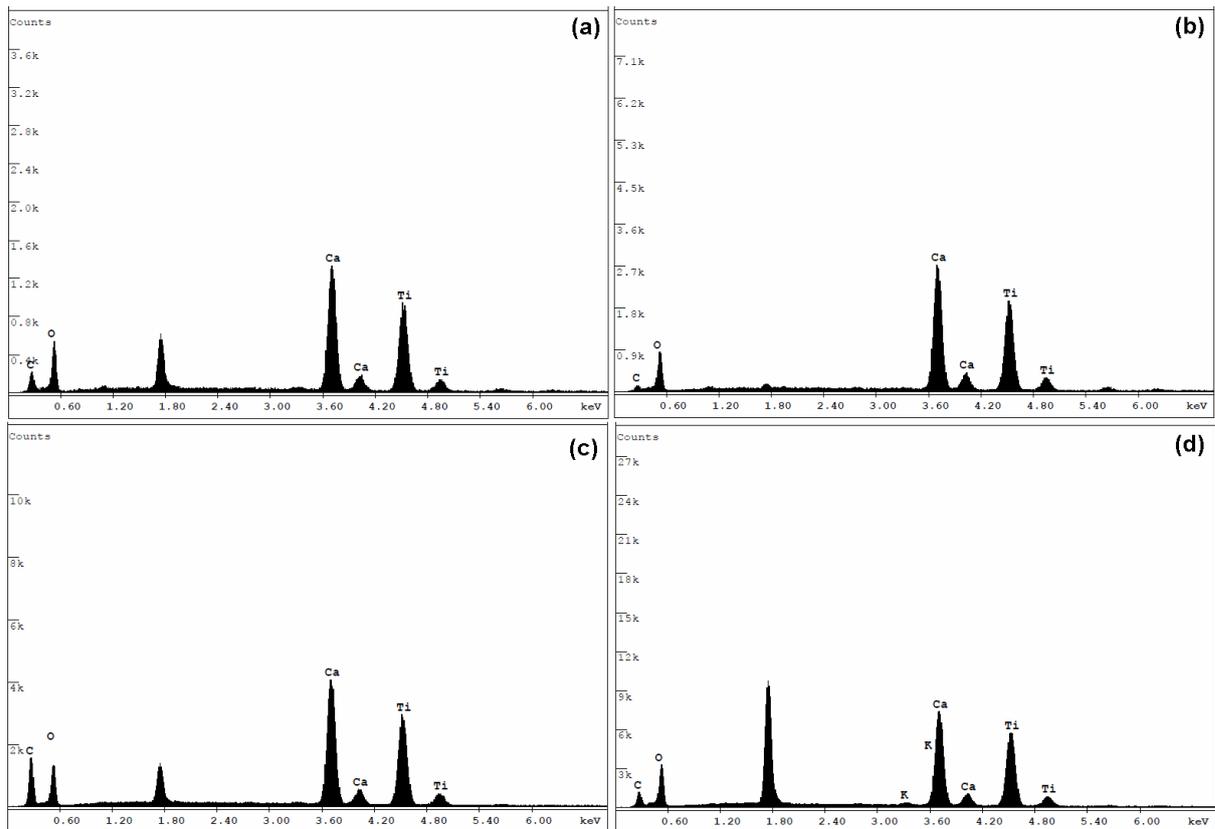


FIGURA 5. 18 - Resultados de EDSX das amostras obtidas pelo HAM em 140 °C por 16 min., sendo (a) CT0.5, (b) CT1, (c) CT3 e (d) CT5.

A FIGURA 5.18 indica que as amostras são compostas de Ca, Ti e O, onde seus picos foram obtidos como esperados e que fazem parte da composição química do CT. As amostras foram dopadas com no máximo 5,0% em mol de  $\text{Sm}^{3+}$ , assim se explica a pequena intensidade dos seus picos. Segundo a energia para análise de EDSX os sinais ocorrem aproximadamente em Ca ( $L\alpha = 0,341$  e  $K\alpha = 3,690$  keV), Ti ( $L\alpha = 0,452$  e  $K\alpha = 4,508$  keV), O ( $K\alpha = 0,525$  keV) e Sm ( $L\alpha = 5,635$  e  $M = 1,081$  keV). O sinal que ocorre em aproximadamente 1,80 keV corresponde ao Silício, que é o elemento utilizado no porta-amostra, e uma quantidade pequena do elemento C também está presente, podendo estar associado a uma possível fase de carbonato de cálcio.

## 6 – Conclusão

O método HAM mostrou-se eficaz para a síntese dos materiais propostos, confirmado pelos resultados de Difração de Raios X e Espectroscopia Micro Raman que mostraram a obtenção das fases. A Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do Ultravioleta-visível foi útil para confirmar pelos valores de *gap* óptico, que a inserção do  $\text{Sm}^{3+}$ , mesmo em pequenas concentrações foi suficiente para criar níveis intermediários no CT, e pelos espectros de reflectância que o  $\text{Sm}^{3+}$  foi inserido nas amostras. A espectroscopia de Fotoluminescência indicou as transições características intraconfiguracionais f-f do  $\text{Sm}^{3+}$  e sua respectiva emissão na região do laranja-avermelhado, possibilitando o uso destes materiais como luminóforos na região do visível, confirmado também pelo diagrama de coordenadas de cor. O tempo de vida, supressão da intensidade luminescente, largura espectral e parâmetro de intensidade do  $\text{Sm}^{3+}$  foram úteis no estudo estrutural e quantitativo das amostras uma vez que confirmou a influência da quantidade de dopante mínima necessária para não prejudicar os demais resultados obtidos para os materiais. As micrografias confirmaram a morfologia em forma de micro-cubos e a análise de EDSX mostrou a composição desejada das amostras. De todas as amostras, a dopagem com 1% em mol foi a que apresentou a melhor intensidade fotoluminescente sem alteração da estrutura e morfologia do CT, sendo possível seu uso para aplicação tecnológica.

Foi possível observar também que apesar da literatura ter vários trabalhos sobre o titanato de cálcio puro, sobre a fotoluminescência do samário e sobre o método HAM, ainda não havia um trabalho com a junção sobre esses três temas, o que mostrou ser interessante do ponto de vista tecnológico, uma vez que os resultados foram muito satisfatórios. O único trabalho com sobre CT:Sm era focado apenas na análise estrutural e sobre a FL da matriz, e além de ser sintetizado por outro método, não trazia informações detalhadas sobre o próprio

dopante ou sobre a quantidade utilizada deste na matriz. Concluiu-se por fim que apesar de ter outros trabalhos de titanatos dopados com terras raras, o  $\text{Sm}^{3+}$  mostrou propriedades diferentes com relação à estrutura e tamanho das amostras, desdobramentos de picos micro-Raman, sítio de simetria em que ele foi inserido, tempo de vida e propriedades luminescentes, o que o torna um bom íon para estudo e aplicação em novos materiais.

## 7 - Objetivos Futuros

Dopar o material com maiores concentrações de  $\text{Sm}^{3+}$  para verificar seus efeitos na ordem-desordem dos materiais.

Estudar de que forma as micro-ondas, em diferentes potências, taxas de aquecimento, temperatura, tempo e sob atmosfera de oxigênio alteram o material.

Realizar cálculos teóricos nos materiais obtidos para modelar e estudar possíveis variações no sistema.

Estudar outros parâmetros espectroscópicos das terras-raras.

Estudar a possibilidade de se fazer filmes-finos com os pós sintetizados.

## 8 - Referências Bibliográficas

1. BERGH, A.; CRAFT, G.; DUGGAL, A. & HAITZ, R. "The promise and challenge of solid-state lighting". *Phys. Today*, **54** (12): 42, 2001.
2. CANHAM, L. T. "Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers". *Appl. Phys. Lett.*, **57** (10): 1046, 1990.
3. BLASSE, G. & GRABMAIER, B. C.; *Luminescent materials*. Springer-Verlag, Berlin, 232 p., 1994.
4. Espectro eletromagnético, <http://cronai.wordpress.com/2013/08/09/> Acessado em 26/11/13.
5. CHIANG, Y. M.; BIRNIE, D. P. & KINGERY, W. D.; *Physical ceramics: Principles for ceramic science and engineering*. Wiley, Canada, 544 p., 1996.
6. ROSE, G.; *Das krystallo-chemische Mineralsystem*. LEIPZIG Verlag Von Wilhelm Engelmann, Berlin, 156 p., 1852.
7. PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; RANGEL, J. H.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; DELEGA, P. & VARELA, J. A. "Photoluminescence of disordered ABO(3) perovskites". *Appl. Phys. Lett.*, **77** (6): 824, 2000.
8. MEGAW, H. D. "Changes in polycrystalline barium-strontium titanate at its transition temperature". *Nature*, **157** (3975): 20, 1946.
9. MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; LI, M. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescent behavior of SrZrO<sub>3</sub>/SrTiO<sub>3</sub> multilayer thin films". *Chem. Phys. Lett.*, **473** (4-6): 293, 2009.
10. SETTER, N.; DAMJANOVIC, D.; ENG, L.; FOX, G.; GEVORGIAN, S.; HONG, S.; KINGON, A.; KOHLSTEDT, H.; PARK, N. Y.; STEPHENSON, G. B.; STOLITCHNOV, I.; TAGANSTEV, A. K.; TAYLOR, D. V.; YAMADA, T. & STREIFFER, S. "Ferroelectric thin films: Review of materials, properties, and applications". *J. Appl. Phys.*, **100** (5): 46, 2006.
11. ZHU, K.; QIU, J.; KAJIYOSHI, K.; TAKAI, M. & YANAGISAWA, K. "Effect of washing of barium titanate powders synthesized by hydrothermal method on their sinterability and piezoelectric properties". *Ceram. Int.*, **35** (5): 1947, 2009.
12. RAKOTOVELO, G.; MOUSSOUNDA, P. S.; HAROUN, M. F.; LEGARE, P.; RAKOTOMAHEVITRA, A.; RAKOTOMALALA, M. & PARLEBAS, J. C. "Adsorption of CO, CO<sub>2</sub> and NO molecules on a BaTiO<sub>3</sub> (001) surface". *Surf. Sci.*, **603** (9): 1221, 2009.

13. NERI, G.; BONAVITA, A.; MICALI, G.; RIZZO, G.; LICHERI, R.; ORRU, R. & CAO, G. "Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS)". *Sensor Actuat. B-Chem.*, **126** (1): 258, 2007.
14. CHUNG, S. Y.; KIM, I. D. & KANG, S. J. L. "Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate". *Nat. Mater.*, **3** (11): 774, 2004.
15. LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; ERLO, R.; MASTELARO, V. R.; DE FIGUEIREDO, A. T.; SAMBRANO, J. R.; DE LAZARO, S.; FREITAS, A. Z.; GOMES, L.; VIEIRA, N. D., JR.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO<sub>3</sub>: Joint experimental and theoretical study". *Acta Mater.*, **56** (10): 2191, 2008.
16. MOREIRA, M. R. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Synthesis of fine micro-sized BaZrO<sub>3</sub> powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method". *Cryst. Growth Des.*, **9** (2): 833, 2009.
17. LIU, X. M.; JIA, P. Y.; LIN, J. & LI, G. Z. "Monodisperse spherical core-shell structured SiO<sub>2</sub>-CaTiO<sub>3</sub>: Pr<sup>3+</sup> phosphors for field emission displays". *J. Appl. Phys.*, **99** (12): 1, 2006.
18. LIU, X. & LIN, J. "Synthesis and luminescent properties of LaInO<sub>3</sub>: RE<sup>3+</sup> (RE=Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays". *Solid State Sci.*, **11** (12): 2030, 2009.
19. MOREIRA, M. L. Titanatos de Alcalinos Terrosos: A Ordem Associada à Desordem. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2010. Tese de doutorado, 113 p.
20. KENNEDY, B. J.; HOWARD, C. J. & CHAKOUMAKOS, B. C. "Phase transitions in perovskite at elevated temperatures - a powder neutron diffraction study". *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**: 1479, 1999.
21. LUTZE, W. & EWING, R. C.; Radioactive waste forms for the future. North-Holland, Michigan, 778 p., 1988.
22. ZHENG, H.; CSETE DE GYÖRGYFALVA, G. D. C.; QUIMBY, R.; BAGSHAW, H.; UBIC, R.; REANEY, I. M. & YARWOOD, J. "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO<sub>3</sub>-based microwave ceramics". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** (14): 2653, 2003.
23. REANEY, I. M.; WISE, P.; UBIC, R.; BREEZE, J.; ALFORD, N. M.; IDDLES, D.; CANNELL, D. & PRICE, T. "On the temperature coefficient of resonant frequency in microwave dielectrics". *Philos. Mag. A*, **81** (2): 501, 2001.
24. WEBSTER, T. J.; ERGUN, C.; DOREMUS, R. H. & LANFORD, W. A. "Increased osteoblast adhesion on titanium coated hydroxylapatite that forms CaTiO<sub>3</sub>". *J. Biomed. Mater. Res.*, **67**: 975, 2003.

25. SUVOROV, D.; VALANT, M.; JANCAR, B. & SKAPIN, S. D. "CaTiO<sub>3</sub>-based ceramics: Microstructural development and dielectric properties". *Acta Chim. Slov.*, **48**: 87, 2001.
26. MIZOGUCHI, H.; UEDA, K.; ORITA, M.; MOON, S.-C.; KAJIHARA, K.; HIRANO, M. & HOSONO, H. "Decomposition of water by a CaTiO<sub>3</sub> photocatalyst under UV light irradiation". *Mater. Res. Bull.*, **37**: 2401, 2002.
27. MOREIRA, M. L.; PARIS, E. C.; DO NASCIMENTO, G. S.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; MASTELARO, V. R.; BERNARDI, M. I. B.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO<sub>3</sub> perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Mater.*, **57** (17): 5174, 2009.
28. CAVALCANTE, L. S.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; SIMÕES, A. Z.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. "Combined experimental and theoretical investigations of the photoluminescent behavior of Ba(Ti,Zr)O<sub>3</sub> thin films". *Acta Mater.*, **55** (19): 6416, 2007.
29. DE LAZARO, S.; MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. R. M.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A.; NIO, C.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO<sub>3</sub> lattice modifier". *Appl. Phys. Lett.*, **90** (11): 111904, 2007.
30. CAVALCANTE, L. S.; SIMOES, A. Z.; ESPINOSA, J. W. M.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. & PIZANI, P. S. "Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of Ca(Zr, Ti)O<sub>3</sub> powders". *J. Alloys Compd.*, **464** (1-2): 340, 2008.
31. CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; SCZANCOSKI, J. C.; ALMEIDA, M. A. P.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E. & LI, M. S. "Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO<sub>4</sub> crystals". *CrystEngComm*, **14** (3): 853, 2012.
32. SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. "SrMoO<sub>4</sub> powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties". *Chem. Eng. J.*, **140** (1-3): 632, 2008.
33. HUONG, D. T. M.; NAM, N. H.; VU, L. V. & LONG, N. N. "Preparation and optical characterization of Eu<sup>3+</sup>-doped CaTiO<sub>3</sub> perovskite powders". *J. Alloys Compd.*, **537**: 54, 2012.
34. DEREN, P. J.; MAHIOU, R.; PAZIK, R.; LEMANSKI, K.; STREK, W. & BOUTINAUD, P. "Upconversion emission in CaTiO<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> nanocrystals". *J. Lumin.*, **128** (5-6): 797, 2008.

35. SURIYAMURTHY, N. & PANIGRAHI, B. S. "Investigations on luminescence of rare earths doped  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  phosphor". *J. Rare Earth*, **28** (4): 488, 2010.
36. KIM, I.-S.; JUNG, W.-H.; INAGUMA, Y.; NAKAMURA, T. & ITOH, M. "Dielectric properties of A-site deficient perovskite-type lanthanum-calcium-titanium oxide solid solution system  $[(1-x)\text{La}_{2/3}\text{TiO}_{3-x}\text{CaTiO}_3$  ( $0.1 < x < 0.96$ )]". *Mater. Res. Bull.*, **30** (3): 307, 1995.
37. KIM, W. S.; YOON, K. H. & KIM, E. S. "Microwave dielectric properties and far-infrared reflectivity characteristics of the  $\text{CaTiO}_3\text{-Li}_{(1/2)-3x}\text{Sm}_{(1/2)+x}\text{TiO}_3$  ceramics". *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** (9): 2327, 2000.
38. LEMANOV, V. V.; SOTNIKOV, A. V.; SMIRNOVA, E. P.; WEIHNACHT, M. & KUNZE, R. "Perovskite  $\text{CaTiO}_3$  as an incipient ferroelectric". *Solid State Commun.*, **110**: 611, 1999.
39. WANG, Y. X.; ZHONG, W. L.; WANG, C. L. & ZHANG, P. L. "First-principles study on the tendency to ferroelectricity of  $\text{CaTiO}_3$ ". *Solid State Commun.*, **117**: 461, 2001.
40. DUNBAR, T. D.; WARREN, W. L.; TUTTLE, B. A.; RANDALL, C. A. & TSUR, Y. "Electron paramagnetic resonance investigations of lanthanide-doped barium titanate: Dopant site occupancy". *J. Phys. Chem. B*, **108**: 908, 2004.
41. DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LAZARO, S.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R. & PIZANI, P. S. "Correlation among Order-Disorder, Electronic Levels, and Photoluminescence in Amorphous  $\text{CT:Sm}$ ". *Chem. Mater.*, **18**: 2904, 2006.
42. BADAPANDA, T.; SENTHIL, V.; PANIGRAHI, S. & ANWAR, S. "Diffuse phase transition behavior of dysprosium doped barium titanate ceramic". *J. Electroceram.*, **31** (1-2): 55, 2013.
43. GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; ESPINOSA, J. W. M.; PAIVA-SANTOS, C. O.; LEITE, E. R.; SOUZA, A. G.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Jahn–Teller effect on the structure of the Sm-doped  $\text{PbTiO}_3$ : A theoretical approach". *J. Mol. Struct-THEOCHEM*, **813** (1-3): 33, 2007.
44. YAMAMOTO, H.; OKAMOTO, S. & KOBAYASHI, H. "Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: From basic research to applications". *J. Lumin.*, **100** (1-4): 325, 2002.
45. ABRÃO, A.; Química e tecnologia das terras-raras. CETEM, Rio de Janeiro, 212 p., 1994.
46. CHOPPIN, G. R. & PETERMAN, D. R. "Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry". *Coord. Chem. Rev.*, **174**: 283, 1998.
47. COTTON, S.; Lanthanide and actinide chemistry. Wiley, England, 280 p., 2013.

48. PEREIRA, P. F. S.; DE MOURA, A. P.; NOGUEIRA, I. C.; LIMA, M. V. S.; LONGO, E.; DE SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.; NASSAR, E. J. & ROSA, I. L. V. "Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of SrWO<sub>4</sub>:Eu phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process". *J. Alloys Compd.*, **526**: 11, 2012.
49. MAZZO, T. M.; MOREIRA, M. L.; PINATTI, I. M.; PICON, F. C.; LEITE, E. R.; ROSA, I. L. V.; VARELA, J. A.; PERAZOLLI, L. A. & LONGO, E. "CaTiO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> obtained by microwave assisted hydrothermal method: A photoluminescent approach". *Opt. Mater.*, **32** (9): 990, 2010.
50. BINNEMANS, K. & GÖRLLER-WALRAND, C. "On the color of the trivalent lanthanide ions". *Chem. Phys. Lett.*, **235**: 163, 1995.
51. CARNALL, W. T.; CROSSWHITE, H. & CROSSWHITE, H. M.; Energy level structure and transition probabilities in spectra of the trivalent lanthanides in LaF<sub>3</sub>. Argonne National Laboratory, USA, 185 p., 1978.
52. CARNALL, W. T.; GOODMAN, G. L.; RAJNAK, K. & RANA, R. S. "A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF<sub>3</sub>". *J. Chem. Phys.*, **90** (7): 3443, 1989.
53. ROSA, I. L. V. Európio como Sonda Estrutural das Cavidades das Zeólitas Y. Ribeirão Preto, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP, 1992. Dissertação de mestrado, 85 p.
54. ROSA, I. L. V. Estudo da Transferência de Energia entre Ce<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> em Zeólitas. Propriedades Luminescentes dos Complexos [Eu(phen)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup>, [Eu(bpy)<sub>2</sub>]<sup>3+</sup> Suportados nas Zeólitas NH<sub>4</sub>Y. Araraquara, Instituto de Química - UNESP, 1996. Tese de doutorado, 112 p.
55. JUDD, B. "Optical absorption intensities of rare-earth ions". *Phys. Rev.*, **127** (3): 750, 1962.
56. OFELT, G. S. "Intensities of crystal spectra of rare-earth ions". *J. Chem. Phys.*, **37** (3): 511, 1962.
57. SRINIVASA RAO, C. & JAYASANKAR, C. K. "Spectroscopic and radiative properties of Sm<sup>3+</sup>-doped K-Mg-Al phosphate glasses". *Optic. Commun.*, **286**: 204, 2013.
58. GHEORGHE, C.; LUPEI, A.; VOICU, F. & ENCULESCU, M. "Sm<sup>3+</sup>-doped Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polycrystalline ceramics: Spectroscopic investigation". *J. Alloys Compd.*, **535**: 78, 2012.
59. MARTEL, J. F.; JANDL, S.; VIANA, B. & VIVIEN, D. "Crystal field study of Sm<sup>3+</sup> ions in Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sup>3+</sup>:Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sm<sup>3+</sup>:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *J. Phys. Chem. Solids*, **61**: 1455, 2000.

60. MAY, P. S.; METCALF, D. H.; RICHARDSON, F. S.; CARTER, R. C.; MILLER, C. E. & PALMER, R. A. "Measurement and analysis of excited-state decay kinetics and chiroptical activity in the  ${}^6\text{H}_j - {}^4\text{G}_{5/2}$  transitions of  $\text{Sm}^{3+}$  in trigonal  $\text{Na}_3[\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_5)_3] \cdot 2\text{NaClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ". *J. Lumin.*, **51**: 249, 1992.
61. CAO, Y.; ZHAO, Z.; YI, J.; MA, C.; ZHOU, D.; WANG, R.; LI, C. & QIU, J. "Luminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: Synthesis, characterization, and mechanism". *J. Alloys Compd.*, **554**: 11, 2013.
62. CUI, Z.; YE, R.; DENG, D.; HUA, Y.; ZHAO, S.; JIA, G.; LI, C. & XU, S. " $\text{Eu}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$  ions co-doped white light luminescence  $\text{SrSiO}_3$  glass-ceramics phosphor for White LED". *J. Alloys Compd.*, **509** (8): 3553, 2011.
63. KIM, M. S.; KRISHNA BHARAT, L. & YU, J. S. "White light emission characteristics of  $\text{Tb}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  co-doped  $\text{CaYAlO}_4$  nanocrystalline phosphors for solid-state lighting". *J. Lumin.*, **142**: 92, 2013.
64. HUANG, L.; JHA, A. & SHEN, S. "Spectroscopic properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped oxide and fluoride glasses for efficient visible lasers (560–660nm)". *Optic. Commun.*, **281** (17): 4370, 2008.
65. UMAMAHESWARI, D.; JAMALIAH, B. C.; SASIKALA, T.; KIM, I.-G. & MOORTHY, L. R. "Photoluminescence properties of  $\text{Sm}^{3+}$ -doped SFB glasses for efficient visible lasers". *J. Non-Cryst. Solids*, **358** (4): 782, 2012.
66. STEVENS, S. B. & MORRISON, C. "Emission measurements and crystal-field calculations for  ${}^4\text{G}_{5/2}$  to  ${}^6\text{H}_{7/2}$  transitions in  $\text{Sm}^{3+}:\text{YAG}$ ". *J. Appl. Phys.*, **70** (2): 948, 1991.
67. URSAKI, V. V.; LAIR, V.; ŽIVKOVIĆ, L.; CASSIR, M.; RINGUEDÉ, A. & LUPAN, O. "Optical properties of Sm-doped ceria nanostructured films grown by electrodeposition at low temperature". *Opt. Mater.*, **34** (11): 1897, 2012.
68. KNOPE, K. E.; DE LILL, D. T.; ROWLAND, C. E.; CANTOS, P. M.; DE BETTENCOURT-DIAS, A. & CAHILL, C. L. "Uranyl sensitization of samarium(III) luminescence in a two-dimensional coordination polymer". *Inorg. Chem.*, **51** (1): 201, 2012.
69. LEE, G.-H.; KIM, T.-H.; YOON, C. & KANG, S. "Effect of local environment and  $\text{Sm}^{3+}$ -codoping on the luminescence properties in the  $\text{Eu}^{3+}$ -doped potassium tungstate phosphor for white LEDs". *J. Lumin.*, **128** (12): 1922, 2008.
70. MITRIC, M.; BLANUSA, J.; BARUDZIJA, T.; JAGLICIC, Z.; KUSIGERSKI, V. & SPASOJEVIC, V. "Magnetic properties of trivalent Sm ions in  $\text{Sm}_x\text{Y}_{2-x}\text{O}_3$ ". *J. Alloys Compd.*, **485** (1-2): 473, 2009.

71. SCZANCOSKI, J. C. Estudo das Propriedades Ópticas e Morfológicas de Pós de SrMoO<sub>4</sub> Processados em Sistemas Hidrotérmicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 177 p.
72. LONGO, E.; VARELA, J. A.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; KEYSON, D.; LIMA, R. C.; MOURA, A. P. D.; MOREIRA, M. L.; MACÁRIO, L. R. & JÚNIOR, M. G. "Materiais nanoestruturados obtidos por síntese hidrotermal assistida por microondas". *Met. e Mater.*, **63**: 352, 2007.
73. MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; JOYA, M. R.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders". *Solid State Sci.*, **10** (8): 1056, 2008.
74. WILSON, G. J.; MATIJASEVICH, A. S.; MITCHELL, D. R. G.; SCHULZ, J. C. & WILL, G. D. "Modification of TiO<sub>2</sub> for enhanced surface properties: Finite Ostwald ripening by a microwave hydrothermal process". *Langmuir* **22**: 2016, 2006.
75. PASCU, O.; CARENZA, E.; GICH, M.; ESTRADÉ, S.; PEIRÓ, F.; HERRANZ, G. & ROIG, A. "Surface reactivity of iron oxide nanoparticles by microwave-assisted synthesis; Comparison with the thermal decomposition route". *J. Phys. Chem. C*, **116** (28): 15108, 2012.
76. SAREMI-YARAHMADI, S.; VAIDHYANATHAN, B. & WIJAYANTHA, K. G. U. "Microwave-assisted low temperature fabrication of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrodes for solar-driven hydrogen generation". *Int. J. Hydrogen Energy*, **35** (19): 10155, 2010.
77. DESHMUKH, R. G.; BADADHE, S. S. & MULLA, I. S. "Microwave-assisted synthesis and humidity sensing of nanostructured  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Mater. Res. Bull.*, **44** (5): 1179, 2009.
78. PARK, S.-E. & CHOI, K.-M. "Green catalysis by microwave synthesized nanostructured materials". *J. Phys. Chem. Solids*, **69** (5-6): 1501, 2008.
79. KOMARNENI, S.; ROY, R. & LI, Q. H. "Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders". *Mater. Res. Bull.*, **27**: 1393, 1992.
80. SUN, W.; LI, J.; LIU, W. & LI, C. "Preparation of fine tetragonal barium titanate powder by a microwave-hydrothermal process". *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (1): 123, 2006.
81. DUTTA, P. K.; ASIAIE, R.; AKBAR, S. A. & ZHU, W. "Hydrothermal synthesis and dielectric properties of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>". *Chem. Mater.*, **6** (9): 1548, 1994.
82. RAO, K. J.; VAIDHYANATHAN, B.; GANGULI, M. & RAMAKRISHNAN, P. A. "Synthesis of inorganic solids using microwaves". *Chem. Mater.*, **11** (4): 882, 1999.

83. HUANG, W. & RICHERT, R. "The physics of heating by time-dependent fields: Microwaves and water revisited". *J. Phys. Chem. B*, **112** (32): 9909, 2008.
84. KHOLLAM, Y. B.; DESHPANDE, A. S.; PATIL, A. J.; POTDAR, H. S.; DESHPANDE, S. B. & DATE, S. K. "Microwave-hydrothermal synthesis of equi-axed and submicron-sized BaTiO<sub>3</sub> powders". *Mater. Chem. Phys.*, **71**: 304, 2001.
85. GODINHO, M.; RIBEIRO, C.; LONGO, E. & LEITE, E. R. "Influence of microwave heating on the growth of gadolinium-doped cerium oxide nanorods". *Cryst. Growth Des.*, **8** (2): 384, 2008.
86. SMART, L. E. & MOORE, E. A.; *Solid state chemistry: An introduction*. Taylor & Francis, USA, 494 p., 2005.
87. HERRERO, M. A.; KREMSNER, J. M. & KAPPE, C. O. "Nonthermal microwave effects revisited: On the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry". *J. Org. Chem.*, **73** (1): 36, 2008.
88. DALLINGER, D. & KAPPE, C. O. "Microwave-assisted synthesis in water as solvent". *Chem. Rev.*, **107**: 2563, 2007.
89. MAZZO, T. M. Propriedade Fotoluminescente dos Materiais CaTiO<sub>3</sub> e Ca<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>. Araraquara, Instituto de Química de Araraquara - UNESP, 2011. Tese de doutorado, 121 p.
90. KAY, H. F. & BAILEY, P. C. "Structure and properties of CaTiO<sub>3</sub>". *Acta Crystallogr.*, **10** (3): 219, 1957.
91. HA, M. G.; BYEON, M. R.; HONG, T. E.; BAE, J. S.; KIM, Y.; PARK, S.; YANG, H.-S. & HONG, K. S. "Sm<sup>3+</sup>-doped CaTiO<sub>3</sub> phosphor: Synthesis, structure, and photoluminescent properties". *Ceram. Int.*, **38** (2): 1365, 2012.
92. KOMARNENI, S. "Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods". *Current Science*, **85** (12): 1730, 2003.
93. CONNER, W. C. & TOMPSETT, G. A. "How could and do microwaves influence chemistry at interfaces?". *J. Phys. Chem. B*, **112** (7): 2110, 2008.
94. FISCHER, L. B. "Microwave dissolution of geologic material: Application to isotope dilution analysis". *Anal. Chem.*, **58**: 261, 1986.
95. KOMARNENI, S.; RAJHA, R. K. & KATSUKI, H. "Microwave hydrothermal processing of titanium dioxide". *Mater. Chem. Phys.*, **61**: 50, 1999.
96. CAVALCANTE, L. S.; MARQUES, V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ESCOTE, M. T.; JOYA, M. R.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; PIZANI, P. S. & LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO<sub>3</sub> powders: A comparative study of processing in different furnaces". *Chem. Eng. J.*, **143** (1-3): 299, 2008.

97. DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; DA SILVA, R. O.; MASTELARO, V. R.; MESQUITA, A.; FRANCO, R. W. A.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Structural XANES characterization of  $\text{Ca}_{0.99}\text{Sm}_{0.01}\text{TiO}_3$  perovskite and correlation with photoluminescence emission". *Chem. Phys. Lett.*, **544**: 43, 2012.
98. ZHANG, X.; ZHANG, H.; REN, X. & WANG, X.-J. "The dependence of persistent phosphorescence on annealing temperatures in  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  nanoparticles prepared by a coprecipitation technique". *J. Solid State Chem.*, **181** (3): 393, 2008.
99. MUTHURAMAN, M.; PATIL, K. C.; SENBAGARAMAN, S. & UMARJI, A. M. "Sintering, microstructural and dilatometric studies of combustion synthesized synroc phases". *Mater. Res. Bull.*, **31** (11): 1375, 1996.
100. LEE, S. J.; KIM, Y. C. & HWANG, J. H. "An organic-inorganic solution technique for fabrication of nano-sized  $\text{CaTiO}_3$  powder". *J. Ceram. Process. Res.*, **5** (3): 223, 2004.
101. KUTTY, T. R. N.; VIVEKANANDAN, R. & MURUGARAJ, P. "Precipitation of rutile and anatase ( $\text{TiO}_2$ ) fine powders and their conversion to  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$  by hydrothermal method". *Mater. Chem. Phys.*, **19** (6): 533, 1988.
102. DE FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; DE LAZARO, S.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; SIU LI, M.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Blue-green and red photoluminescence in  $\text{CaTiO}_3:\text{Sm}$ ". *J. Lumin.*, **126** (2): 403, 2007.
103. KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; SOUZA, I. A.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$  powders". *J. Mater. Process. Technol.*, **189** (1-3): 316, 2007.
104. MA, Y.; VILENO, E.; SUIB, S. L. & DUTTA, P. K. "Synthesis of tetragonal  $\text{BaTiO}_3$  by microwave heating and conventional heating". *Chem. Mater.*, **9** (12): 3023, 1997.
105. SUN, W. A. & LI, J. Q. "Microwave-hydrothermal synthesis of tetragonal barium titanate". *Mater. Lett.*, **60** (13-14): 1599, 2006.
106. WALTON, R. I. "Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials". *Chem. Soc. Rev.*, **31** (4): 230, 2002.
107. GABRIEL, C.; GABRIEL, S.; GRANT, E. H.; HALSTEAD, B. S. J. & MICHAEL P MINGOS, D. "Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating". *Chem. Soc. Rev.*, **27** (3): 213, 1998.
108. LENCKA, M. M. & RIMAN, R. E. "Thermodynamics of the hydrothermal synthesis of calcium titanate with reference to other alkaline-earth titanates". *Chem. Mater.*, **7**: 18, 1995.

109. LEE, S. K.; PARK, T. J.; CHOI, G. J.; KOO, K. K. & KIM, S. W. "Effects of KOH/BaTi and Ba/Ti ratios on synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powder by coprecipitation/hydrothermal reaction". *Mater. Chem. Phys.*, **82** (3): 742, 2003.
110. MATSUI, K.; NOGUCHI, T.; ISLAM, N. M.; HAKUTA, Y. & HAYASHI, H. "Rapid synthesis of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles in supercritical water by continuous hydrothermal flow reaction system". *J. Cryst. Growth*, **310** (10): 2584, 2008.
111. MAXIM, F.; FERREIRA, P.; VILARINHO, P. M. & REANEY, I. "Hydrothermal synthesis and crystal growth studies of BaTiO<sub>3</sub> using Ti nanotube precursors". *Cryst. Growth Des.*, **8** (9): 3309, 2008.
112. NEWALKAR, B. L.; KOMARNENI, S. & KATSUKI, H. "Microwave-hydrothermal synthesis and characterization of barium titanate powders". *Mater. Res. Bull.*, **36** (13-14): 2347, 2001.
113. NIEMANTSVERDRIET, J. W.; *Spectroscopy in catalysis*. Wiley, Weinheim, 325 p., 2000.
114. ZHANG, X.; ZHANG, J.; ZHANG, X.; CHEN, L.; LUO, Y. & WANG, X.-J. "Enhancement of the red emission in CaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> by addition of rare earth oxides". *Chem. Phys. Lett.*, **434** (4-6): 237, 2007.
115. OHNUMA, K.; OZAKI, N.; MIZUNO, Y.; HAGIWARA, T.; KAKIMOTO, K. I. & OHSATO, H. "Occupational sites of Sm in BaTiO<sub>3</sub> analyzed by rietveld method and EXAFS". *Ferroelectrics*, **332**: 7, 2006.
116. OKAMOTO, S. & YAMAMOTO, H. "Emission from BaTiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> controlled by ionic radius of added trivalent ion". *J. Appl. Phys.*, **91** (8): 5492, 2002.
117. MAKOVEC, D.; SAMARDZIJA, Z. & KOLAR, D. "Solid Solubility of Cerium in BaTiO<sub>3</sub>". *J. Solid State Chem.*, **123**: 30, 1996.
118. MIZUNO, Y.; KISHI, H.; OHNUMA, K.; ISHIKAWA, T. & OHSATO, H. "Effect of site occupancies of rare earth ions on electrical properties in Ni-MLCC based on BaTiO<sub>3</sub>". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** (13-15): 4017, 2007.
119. PARIS, E. C.; GURGEL, M. F. C.; JOYA, M. R.; CASALI, G. P.; PAIVA-SANTOS, C. O.; BOSCHI, T. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Structural deformation monitored by vibrational properties and orbital modeling in (Pb,Sm)TiO<sub>3</sub> systems". *J. Phys. Chem. Solids*, **71** (1): 12, 2010.
120. QIN, S.; WU, X.; SEIFERT, F. & BECERRO, A. I. "Micro-Raman study of perovskites in the CaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> system". *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (19): 3751, 2002.
121. HIRATA, T.; ISHIOKA, K. & KITAJIMA, M. "Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds Sr<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> (M = Ca, Mg; 0 < x < 1)". *J. Solid State Chem.*, **124**: 353, 1996.

122. ZHENG, H.; REANEY, I. M.; DE GYÖRGYFALVA, G. D. C. C.; UBIC, R.; YARWOOD, J.; SEABRA, M. P. & FERREIRA, V. M. "Raman spectroscopy of CaTiO<sub>3</sub>-based perovskite solid solutions". *J. Mater. Res.*, **19** (2): 488, 2004.
123. OLIVEIRA, L. H.; DE MOURA, A. P.; MAZZO, T. M.; RAMÍREZ, M. A.; CAVALCANTE, L. S.; ANTONIO, S. G.; AVANSI, W.; MASTELARO, V. R.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like (Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> microcrystals synthesized by the microwave-hydrothermal method". *Mater. Chem. Phys.*, **136** (1): 130, 2012.
124. BALACHANDRAN, U. & EROR, N. G. "Laser-induced Raman scattering in calcium titanate". *Solid State Commun.*, **44** (6): 815, 1982.
125. ŽELEZNÝ, V.; COCKAYNE, E.; PETZELT, J.; LIMONOV, M.; USVYAT, D.; LEMANOV, V. & VOLKOV, A. "Temperature dependence of infrared-active phonons in CaTiO<sub>3</sub>: A combined spectroscopic and first-principles study". *Phys. Rev. B*, **66** (22): 1, 2002.
126. LI, Y.; QIN, S. & SEIFERT, F. "Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The (Ca<sub>1-2x</sub>Na<sub>x</sub>La<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> (0<x<0.5) solid solution". *J. Solid State Chem.*, **180** (3): 824, 2007.
127. EVANS, I. R.; HOWARD, J. A. K.; SRECKOVIC, T. & RISTIC, M. M. "Variable temperature in situ X-ray diffraction study of mechanically activated synthesis of calcium titanate, CaTiO<sub>3</sub>". *Mater. Res. Bull.*, **38** (7): 1203, 2003.
128. ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; ROETTI, C.; SAUNDERS, V. R.; ORLANDO, R. & DOVESI, R. "Calculation of the vibration frequencies of alpha-quartz: the effect of Hamiltonian and basis set". *J. Comput. Chem.*, **25** (15): 1873, 2004.
129. OLIVEIRA, L. H. D. Influência dos Íons Cu<sup>2+</sup> nas Propriedades Ópticas dos Pós de (Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> Preparados por Métodos Químicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2012. Tese de doutorado, 101 p.
130. DURÁN, P.; GUTIERREZ, D.; TARTAJ, J.; BAÑARES, M. A. & MOURE, C. "On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO<sub>3</sub> from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors". *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22**: 797, 2002.
131. WOOD, D. & TAUC, J. "Weak absorption tails in amorphous semiconductors". *Phys. Rev. B*, **5** (8): 3144, 1972.
132. KUBELKA, P. & MUNK, F. "An article on optics of paint layers". *Zeit. Für. Tech. Physik.*, **12**: 593, 1931.
133. SCZANCOSKI, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; BADAPANDA, T.; ROUT, S. K.; PANIGRAHI, S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LI, M. S. & LONGO, E. "Structure and optical properties of [Ba<sub>1-x</sub>Y<sub>2x/3</sub>](Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub> powders". *Solid State Sci.*, **12** (7): 1160, 2010.

134. MILANEZ, J.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE LAZARO, S.; LONGO, V. M.; ERLO, R.; MASTELARO, V. R.; FRANCO, R. W. A.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the  $\text{CaTiO}_3$ ". *J. Appl. Phys.*, **106** (4): 1, 2009.
135. LIMA, R. C.; ESPINOSA, J. W. M.; GURGEL, M. F. C.; PARIS, E. C.; LEITE, E. R.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Photoluminescence in disordered Sm-doped  $\text{PbTiO}_3$ : Experimental and theoretical approach". *J. Appl. Phys.*, **100** (3): 1, 2006.
136. PEKGÖZLÜ, İ. & ÇAKAR, S. "Photoluminescence properties of  $\text{Li}_6\text{CaB}_3\text{O}_{8.5}: \text{M}^{3+}$  ( $\text{M}^{3+}$ : Dy and Sm)". *J. Lumin.*, **132** (9): 2312, 2012.
137. KODAIRA, C. A.; STEFANI, R.; MAIA, A. S.; FELINTO, M. C. F. C. & BRITO, H. F. "Optical investigation of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$  nanophosphor prepared by combustion and Pechini methods". *J. Lumin.*, **127** (2): 616, 2007.
138. KODAIRA, C. A. Síntese e Espectroscopia de Sistema envolvendo Tungstato e Íons Terras Raras. São Paulo, Instituto de Química - USP, 2003. Tese de doutorado, 156 p.
139. SURESH KUMAR, J.; PAVANI, K.; SASIKALA, T.; SREENIVASA RAO, A.; GIRI, N. K.; RAI, S. B. & RAMA MOORTHY, L. "Photoluminescence and energy transfer properties of  $\text{Sm}^{3+}$  doped CFB glasses". *Solid State Sci.*, **13** (8): 1548, 2011.
140. MALINOWSKI, M.; JACQUIER, B. & BOULON, G. "Fluorescence quenching in  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{KYP}_4\text{O}_{12}$  crystals". *J. Lumin.*, **39**: 301, 1988.
141. YU, M.; LIN, J.; WANG, Z.; FU, J.; WANG, S.; ZHANG, H. J. & HAN, Y. C. "Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4:\text{A}$  ( $\text{A} = \text{Eu}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ ) phosphor films via sol-gel soft lithography". *Chem. Mater.*, **14**: 2224, 2002.
142. GANDHI, Y.; KITYK, I. V.; BRIK, M. G.; RAO, P. R. & VEERAI AH, N. "Influence of tungsten on the emission features of  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$  and  $\text{Eu}^{3+}$  ions in  $\text{ZnF}_2\text{-WO}_3\text{-TeO}_2$  glasses". *J. Alloys Compd.*, **508** (2): 278, 2010.
143. MAHATO, K. K.; RAI, D. K. & RAI, S. B. "Optical Studies of  $\text{Sm}^{3+}$  doped Oxyfluoroborate Glass". *Solid State Commun.*, **108** (9): 671, 1998.
144. LI, Y.-C.; CHANG, Y.-H.; LIN, Y.-F.; CHANG, Y.-S. & LIN, Y.-J. "Synthesis and luminescent properties of  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Eu}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ )-doped lanthanum aluminum germanate  $\text{LaAlGe}_2\text{O}_7$  phosphors". *J. Alloys Compd.*, **439** (1-2): 367, 2007.
145. HENDERSON, B. & IMBUSCH, G. F.; Optical spectroscopy of inorganic solids. Clarendon Press, New York, 645 p., 2006.
146. BROW, R. K.; TALLANT, D. R. & TURNER, G. L. "Raman and  $^{11}\text{B}$  nuclear magnetic resonance spectroscopic studies of alkaline-earth lanthanoborate glasses". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** (9): 2416, 1996.

147. KODAIRA, C. A.; BRITO, H. F.; TEOTONIO, E. E. S.; FELINTO, M. C. F. C.; MALTA, O. L. & BRITO, G. E. S. "Photoluminescence behavior of the Sm<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions doped into the Gd<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> matrix prepared by the Pechini and ceramic methods". *J. Braz. Chem. Soc.*, **15** (6): 890, 2004.
148. PRASAD, K. M. M. K.; RAHEEM, S.; VIJAYALEKSHMI, P. & SASTRI, C. K. "Basic aspects and applications of tristimulus colorimetry". *Talanta*, **43**: 1187, 1996.
149. ONO, Y. A.; *Electroluminescent displays*. World Scientific, Singapore, 170 p., 1995.
150. MAZZO, T. M.; PINATTI, I. M.; MACARIO, L. R.; AVANSI JUNIOR, W.; MOREIRA, M. L.; ROSA, I. L. V.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A. & LONGO, E. "Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations". *J. Alloys Compd.*, **585**: 154, 2014.
151. SAÏD, S.; MARCHET, P.; MERLE-MÉJEAN, T. & MERCURIO, J.-P. "Raman spectroscopy study of the Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> system". *Mater. Lett.*, **58** (9): 1405, 2004.
152. BASTIDE, S.; DUPHIL, D.; BORRA, J. P. & LÉVY-CLÉMENT, C. "WS<sub>2</sub> closed nanoboxes synthesized by spray pyrolysis". *Adv. Mater.*, **18** (1): 106, 2006.
153. BITENC, M.; PODBRŠCEK, P.; DUBCEK, P.; BERNSTORFF, S.; DRAZIC, G.; OREL, B.; PEJOVNIK, S. & OREL, Z. C. "In and ex situ studies of the formation of layered microspherical hydrozincite as precursor for ZnO". *Chem. Eur. J.*, **16** (37): 1, 2010.
154. VOLANTI, D. P.; ORLANDI, M. O.; ANDRÉS, J. & LONGO, E. "Efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of CuO sea urchin-like architectures via a mesoscale self-assembly". *CrystEngComm*, **12** (6): 1696, 2010.
155. MANN, S.; *Biom mineralization: Principles and concepts in bioinorganic materials chemistry*. Oxford University Press, New York, 198 p., 2001.
156. RIEGER, J.; HÄDICKE, E.; RAU, I. U. & BOECKH, D. "A rational approach to the mechanisms of incrustation inhibition by polymeric additives". *Tenside Surfactant. Det.*, **34** (6): 430, 1997.
157. SÖHNEL, O. & MULLIN, J. W. "Precipitation of calcium carbonate". *J. Cryst. Growth*, **60**: 239, 1982.
158. SCHWAHN, D.; MA, Y. & CÖLFEN, H. "Mesocrystal to single crystal transformation of D,L-alanine evidenced by small angle". *J. Phys. Chem. C*, **111** (8): 3224, 2007.
159. MOREIRA, M. L.; LONGO, V. M.; AVANSI, W.; FERRER, M. M.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A. & LONGO, É. "Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of SrTiO<sub>3</sub> nanospheres". *J. Phys. Chem. C* **116** (46): 24792, 2012.

160. BANFIELD, J. F.; WELCH, S. A.; ZHANG, H.; EBERT, T. T. & PENN, R. L. "Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products". *Science*, **289**: 751, 2000.