

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ SINTETIZADOS
COM DIFERENTES SOLVENTES**

Içamira Costa Nogueira

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**FOTOLUMINESCÊNCIA DOS COMPOSTOS $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ SINTETIZADOS
COM DIFERENTES SOLVENTES**

Içamira Costa Nogueira

Tese apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial a obtenção
do título de DOUTORA EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Agência Financiadora: CNPq

São Carlos

2013

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

N778fc

Nogueira, Içamira Costa.

Fotoluminescência dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$
sintetizados com diferentes solventes / Içamira Costa
Nogueira. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

118 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2013.

1. Cerâmica. 2. Scheelita. 3. Molibdato de estrôncio. 4.
Molibdato de bário. 5. Rietveld, Método de. 6. Propriedades
ópticas. I. Título.

CDD: 620.14 (20^a)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Eunice dos Santos Costa Nogueira e Nestor de Jesus Nogueira pelo amor, dedicação e apoio incondicionais.

VITAE DO CANDIDATO

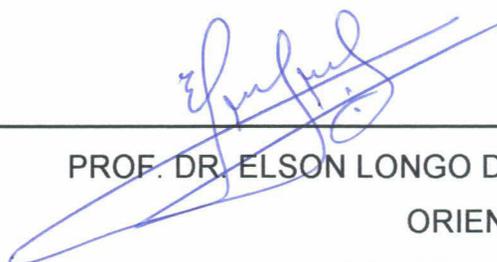
Mestre em Engenharia de Materiais pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão (2009), Licenciada em Física pela Universidade Federal do Maranhão (2005).

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE

IÇAMIRA COSTA NOGUEIRA

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM: 15 DE OUTUBRO DE 2013

BANCA EXAMINADORA:



PROF. DR. ELSON LONGO DA SILVA

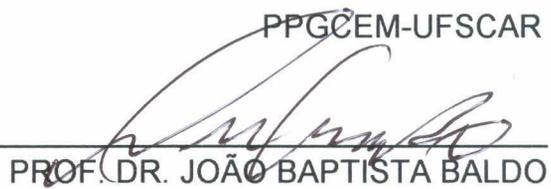
ORIENTADOR

PPGCEM-UFSCAR



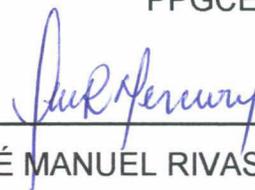
PROF^a DR^a ANA CÂNDIDA MARTINS RODRIGUES

PPGCEM-UFSCAR



PROF. DR. JOÃO BAPTISTA BALDO

PPGCEM-UFSCAR



PROF. DR. JOSÉ MANUEL RIVAS MERCURY

DAQ-IFMA



PROF. DR. MÁXIMO SIU LI

IFSC-USP

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar meus agradecimentos:

- à minha família pelo apoio, incentivo e pela minha formação pessoal;
- ao Prof. Dr. Elson Longo, pelos valiosos ensinamentos, motivação, confiança e pela oportunidade em desenvolver esta pesquisa;
- ao Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury e Prof^a Dr. Mírzia Monteiro de Jesus por terem sido meu incentivo em trabalhar em pesquisa científica e contribuído imensamente para minha formação profissional;
- ao IFSC, mais especificamente ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelas medidas de fotoluminescência;
- ao Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva pelos ensinamentos com o Método de Rietveld;
- aos professores da banca pelas futuras contribuições;
- às minhas grandes amigas que construir nesses 4 anos em São Carlos, Maria Rosilene, Patrícia Oliveira, Maria Cristina, Paula Pereira, Luíz Gorup, Pablo Santana, Ana Flávia, Laecio Cavalcante, Eliene Araujo, Célia Costa, Larissa Helena, Marcia Valéria, Ana Paula, Nathaly Honório;
- à minha grande amiga presente em todos os momentos, Ana Rosa;
- à Prof^a. Alline pelos ensinamentos da língua inglesa e amizade;
- a todos os professores do PPGCEM pelos ensinamentos transmitidos;
- a todos do laboratório LIEC, professores, alunos, técnicos e funcionários, que estiveram presentes em todos os momentos, prestando um grande auxílio;
- Ao CNPq pelo suporte técnico e financeiro indispensáveis.
- a todas as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Os molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita é uma família de materiais inorgânicos que tem recebido considerável atenção desde a descoberta de suas propriedades luminescentes, com emissões na região espectral do visível. Neste trabalho, cristais de molibdatos de bário e estrôncio, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, com as composições ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota) na presença de diversos solventes (água, 1,4-Butanodiol e dietilenoglicol butil éter). Os cristais obtidos foram estruturalmente caracterizados por difração de raios X (DRX), refinamento de Rietveld, espectroscopia M-Raman (M-Raman) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV). A forma e tamanho dos cristais foram observados por intermédio da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM). As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis) e medidas de fotoluminescência (FL). Os padrões de DRX, os espectros de M-Raman e FT-IV mostraram que todos os cristais são monofásicos com estrutura tetragonal tipo scheelita, pertencentes ao grupo espacial $I4_1/a$. Os parâmetros de rede e posições atômicas obtidos pelo Refinamento de Rietveld foram empregados para modelar os clusters $[\text{BaO}_8]$, $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ dentro da rede cristalina tetragonal. As imagens de microscopia indicaram que os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com diferentes concentrações (x) e sintetizados com diferentes solventes apresentou modificações no tamanho (micro e nanocristais) e na forma (octaedros, flores, bastões e esferas) dos cristais. As emissões fotoluminescentes a temperatura ambiente em diferentes regiões de intensidade máxima, foi atribuída a diferentes densidades de níveis eletrônicos intermediários (rasos e profundos) localizados dentro do band gap, como consequência do grau de ordem-desordem estrutural na rede cristalina e defeitos nas superfícies dos cristais. Finalmente, foram discutidos possíveis mecanismos para explicar o comportamento fotoluminescente.

PHOTOLUMINESCENCE OF $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ COMPOUNDS SYNTHESIZED WITH DIFFERENT SOLVENTS

ABSTRACT

The molybdates with scheelite-type tetragonal structure is a family of inorganic materials that has received considerable attention since the discovery of their luminescent properties, with emission in the visible spectral region. In this work, barium strontium molybdate crystals, $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, with the compositions ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ and 1) were synthesized by co-precipitation method (drop by drop) in the presence of various solvents (water, 1,4-butanediol and diethylene glycol butyl ether). The crystals obtained were structurally characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, M-Raman spectroscopy (M-Raman) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The shape and size of the crystals were observed by means of field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). The optical properties were investigated by ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy and photoluminescence (PL) measurements. The XRD patterns, M-Raman and FT-IR spectra showed that all crystals are monophasic with a scheelite-type tetragonal structure, belonging to the space group $I4_1/a$. The lattice parameters and atomic positions obtained by Rietveld refinement were employed to molding $[\text{BaO}_8]$, $[\text{SrO}_8]$ and $[\text{MoO}_4]$ clusters into the tetragonal lattice. The microscopy images showed that $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ crystals with different concentrations (x) and synthesized with different solvents showed changes in size (micro and nanocrystals) and the shape (octahedron, flowers, balls and rods) crystals. Photoluminescent emission at room temperature in different regions of maximum intensity was assigned to different densities of intermediate electron levels (deep and shallow) located within the band gap as a consequence of the degree of order-disorder structural in the crystal lattice and defects on the surface of crystals. Finally, we discussed possible mechanisms to explain the behavior photoluminescent.

PUBLICAÇÕES

Publicações em Periódicos

- **NOGUEIRA, I. C.**; CAVALCANTE, L. S.; PEREIRA, P. F. S.; JESUS, M. M.; RIVAS MERCURY, J. M.; BATISTA, N. C.; LI, M. S.; LONGO, E. Rietveld refinement, morphology and optical properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ crystals. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, p. 1434-1446, 2013.

- 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 $\text{SrWO}_4:\text{Eu}$ phosphors prepared by a non-hydrolytic sol gel process. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 526, p. 11-21, 2012.

- CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; **NOGUEIRA, I. C.**; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E.; SIU LI, M. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of $(\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_{2x/3})\text{WO}_4$ crystals synthesized by the co-precipitation method. *RSC ADV*, v. 2, p. 6438-6454, 2012.

- MOURA, F.; SIMOES, A. Z.; AGUIAR, E. C.; **NOGUEIRA, I. C.**; ZAGHETE, M. A.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Dielectric investigations of vanadium modified barium zirconium titanate ceramics obtained from mixed oxide method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 479, p. 280-283, 2009.

Artigos submetidos para publicação em periódicos

- LONGO, E.; VOLANTI, D.; LONGO, V. M.; GRACIA, L.; **NOGUEIRA, I. C.**; ALMEIDA, M. A.; PINHEIRO, N.; FERRER, M. M.; CAVALCANTE, L. S.; ANDRÉS, J. Towards an Understanding of the Growth of Ag Filaments on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ and their Photoluminescent Properties: A Combined Experimental and

Theoretical Study. The Journal of Physical Chemistry C. Manuscript ID: jp-2013-08167v.

- MOURA, A. P.; **NOGUEIRA, I. C.**; PEREIRA, P. F. S.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ROSA, I. L. V. Synthesis, structural and photo-physical properties of $Gd_2O_3: Eu_{3+}$ nanostructures prepared by a microwave sintering process. Journal of Alloys and Compounds.

Publicações em Anais e Participações em Congressos

- **NOGUEIRA, I. C.**; CAVALCANTE, L. S.; LEMOS, P. S.; PEREIRA, P. F. S.; LI, M. S.; LONGO, E. Structural and optical study of $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ crystals synthesized by co-precipitation method. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- BOTELHO, G. L. G. T.; - **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E. Synthesis, characterization and optical properties of $CaMoO_4$ nanocrystals synthesized by the microwave-assisted solvothermal method. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- LEMOS, P. S.; SCZANCOSK, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E. Study on the phase formation temperature of $\alpha-Ag_2WO_4$. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- LEMOS, P. S.; SCZANCOSK, J. C.; CAVALCANTE, L. S.; **NOGUEIRA, I. C.**; LI, M. S.; LONGO, E. Structural and optical properties of $(Ag_{2-2x}Mg_x)WO_4$. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- PEREIRA, P. F. S.; **NOGUEIRA, I. C.**; ROSA, I. L. V.; LONGO, E. Synthesis and characterization of $ZnO@SrWO_4:Eu^{3+}$ composite. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- SAVIOLI, J.; OLIVEIRA, L. H.; MOURA, A. P.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E.; VARELA, J. A.; ROSA, I. L. V. Changes in photoluminescence properties of $CaTiO_3$ powders after Mg^{2+} doping. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- OLIVEIRA, L. H.; MOURA, A. P.; AGUIAR, E. C.; **NOGUEIRA, I. C.**; SEQUINEL, T.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of Cu^{2+} ions in

the photoluminescent properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{TiO}_3$ powders. In: XII Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Campos do Jordão – SP, 2013.

- IEDA L. V. ROSA; PAULA F.S. PEREIRA; **I. C. NOGUEIRA**; ELSON LONGO. Eu^{3+} concentration effect on the structural and luminescent properties of SrWO_4 prepared by a Sol-Gel method. In: XVII International Sol-Gel Conference. Livro de resumo. Madrid 2013.

- PAULA F. S. PEREIRA; **I. C. NOGUEIRA**; IEDA L. V. ROSA; ELSON LONGO. Spectroscopic study of the $\text{SrWO}_4:\text{Eu}@ZnO$. In: XVII International Sol-Gel Conference. Livro de resumo. Madrid, 2013.

- MORAES, E.; **NOGUEIRA, I. C.**; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; LONGO, E. Investigation theoretical and experimental of the photoluminescence of lead and barium molybdates. In: XXXIX International Conference Theoretical Chemists of Latin Expression. Livro de resumo, Granada, 2013.

- **NOGUEIRA, I. C.**; MORAES, E.; PEREIRA, P.F.S.; ROSA, I. L. V.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; LONGO, E. Theoretical and experimental study of the order and disorder of barium molybdate. XXXVIII International Conference Theoretical Chemists of Latin Expression. Livro de Resumo. Natal – RN, 2012.

- ROSA, I. L. V.; PEREIRA, P.F.S.; MOURA, A. P.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C. Study of the time effect of processing on the structural and luminescent properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared by a microwave hydrothermal process. In: C2C workshop. Livro de resumo. Shangai, 2012.

- ROSA, I. L. V.; PEREIRA, P. F. S.; MOURA, A. P.; **NOGUEIRA, I. C.**; LIMA, M. V. S.; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A. The role of the Eu^{3+} concentration on the Study of the annealing temperature effect on the structural and luminescent properties of $\text{SrWO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphors prepared by a non-hydrolytic sol-gel process. In: 12th Conference on Methods and Applications of Fluorescence. Livro de resumo. Strasbourg- França, 2011.

- **NOGUEIRA** ; I. C.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E. Structural and morphological characteristics of $Ba_{1-x}Sr_xMoO_4$ powders obtained by microwave-hydrothermal method. In: SIZE STRAIN VI: Diffraction Analysis of the Microstructures of Materials. Livro de Resumo. Hyères - França, 2011.
- **NOGUEIRA, I. C.**; PEREIRA, P.F.S.; FERRER, M.M.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural and photoluminescent properties of $Ba_{0,50}Sr_{0,50}MoO_4$ powders obtained by microwave-hydrothermal method. In: X Encontro da SBPMat. Livro de Resumo. Gramado - RS, 2011.
- PEREIRA, P. F. S.; MOURA, A. P.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E.; SOUSA FILHO, P. C.; SERRA, O. A.; ROSA, I. L. V. Study of the effect of processing time on the structural and luminescent properties of phosphors prepared by a microwave hydrothermal method (MH). In: X Encontro da SBPMat. Livro de resumo. Gramado – RS, 2011.
- **NOGUEIRA, I. C.**; CAVALCANTE, L. S.; LIMA, M. V. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Morphological and optical characteristics of $(Ba_xSr_{1-x})MoO_4$ powders processed in microwave-hydrothermal. In: IX Encontro da SBPMat. Livro de resumo. Ouro Preto – MG, 2010.
- LIMA, M. V. S.; CAVALCANTE, L. S. ; SCZANCOSK, J. C.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E.; VARELA, J. A. Influence of ethylene glycol on the morphology and photoluminescence of $BaWO_4$ powders processed in microwave-hydrothermal. In: IX Encontro da SBPMat. Livro de resumo. Ouro Preto – MG, 2010.
- LIMA, M. V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSK, J. C.; **NOGUEIRA, I. C.**; LONGO, E.; VARELA, J. A. Morphological and optical properties of $BaWO_4$ powders processed in mycrowave-hydrothermal system. In: IX Encontro da SBPMat. Livro de resumo. Ouro Preto – MG, 2010.

Trabalhos aceitos para apresentações em Congressos

- **NOGUEIRA, I. C.**; OLIVEIRA, L. H.; PEREIRA, P. F. S.; CAVALCANTE, L. S.; LONGO, E.; Synthesis, characterization, and photoluminescence of $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ crystals. In: 6th International Conference on Electroceramics. Livro de resumo. João Pessoa – Brasil, 2013.

ÍNDICE DE ASSUNTOS

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xiii
.....	xv
ÍNDICE DE TABELA	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	3
2.1 Estrutura Cristalina dos Molibdatos	3
2.2 Métodos de Síntese.....	5
2.2.1 Método por via seca.....	5
2.2.2 Métodos por via úmida.....	6
2.3 Luminescência.....	7
2.3.1 Fotoluminescência	8
Figura 2.3 Representação esquemática dos modelos de (a) Blasse, (b) Korzihiz e (c) Leonelli.....	11
2.3.2 Modelo de Banda Larga.....	12
3 MATERIAS E MÉTODOS	17
3.1 Reagentes e equipamentos utilizados na síntese	17
3.2 Síntese	18
3.3 Técnicas de caracterização	21

3.3.1 Difração de raios X (DRX)	22
3.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld.....	22
3.3.3 Espectroscopia Raman (FT-Raman).....	25
3.3.4 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IV).....	26
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura.....	26
3.3.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	27
3.3.7 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL).....	27
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
4.1 Adição convencional de íons	29
4.2 Injeção rápida de íons.....	30
4.3 Adição gota a gota de íons	32
4.3.1 DRX.....	32
4.3.2 Refinamento de Rietveld	34
4.3.3 Representação das células unitárias dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	41
4.3.4 Espectroscopia FT-Raman	44
4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho	51
4.3.6 Microscopia eletrônica.....	54
4.3.7 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível.....	56
4.3.8 Espectroscopia de fotoluminescência	61
4.4 Influência de diferentes solventes nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	67
4.4.1 Difração de Raios X.....	68
4.4.2 Refinamento de Rietveld	70
4.4.3 Espectroscopia Raman	76
4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho	81
4.4.5 Microscopia eletrônica.....	83
4.4.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível.....	90

4.4.7 Espectroscopia de fotoluminescência	93
5 CONCLUSÃO	103
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	105
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na obtenção dos pós $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	17
Tabela 3.2 Equipamentos utilizados na obtenção dos pós $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	18
Tabela 4.1 Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).....	37
Tabela 4.2 Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).	39
Tabela 4.3 Comprimento Mo–O e ângulos O–Mo–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).....	40
Tabela 4.4 Comprimento (Ba,Sr)–O e ângulos O–(Ba,Sr)–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).....	41
Tabela 4.5 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos neste trabalho com resultados reportados na literatura.	50
Tabela 4.6 Comparação entre os modos ativos IV dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos neste trabalho com resultados reportados pela literatura.	53
Tabela 4.7 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).	65
Tabela 4.8 Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$, sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.	73
Tabela 4.9 Parâmetros de rede, volume da célula e ocupação atômica obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$, sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.	74

Tabela 4.10 Comprimento (Mo–O) e ângulos O–Mo–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.	75
Tabela 4.11 Comprimento (Ba,Sr)–O e ângulos O–(Ba,Sr)–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.....	76
Tabela 4.12 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos experimentalmente com 1,4-BD e os resultados reportados na literatura.	79
Tabela 4.13 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos experimentalmente com DGBE e os resultados reportados na literatura.	80
Tabela 4.14 Valores de E_{gap} dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com os solventes 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.	93
Tabela 4.15 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com 1,4-BD.....	99
Tabela 4.16 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com DGBE.....	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Célula unitária das scheelitas.	4
Figura 2.2 Processos de excitação e emissão para um material hipotético [69].	9
Figura 2.3 Representação esquemática dos modelos de (a) Blasse, (b) Korzhiz e (c) Leonelli.....	11
Figura 2.4 Representação esquemática do modelo da banda Larga.....	12
Figura 3.1 Síntese química pelo método de co-precipitação por adição convencional de íons.	19
Figura 3.2 Síntese química pelo método de co-precipitação por injeção rápida de íons.	20
Figura 3.3 Síntese química pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.	21
Figura 4.1 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação por adição convencional de íons.....	29
Figura 4.2 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação por injeção rápida de íons.....	31
Figura 4.3 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.....	33
Figura 4.4 Ampliação da região 25° a 34° dos padrões de DRX para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.	34

Figura 4.5 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota).	36
Figura 4.6 (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota).	38
Figura 4.7 Ilustração esquemática das células unitárias tetragonais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizadas a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota) e seus clusters de $[\text{BaO}_8]$ - $[\text{SrO}_8]$ - $[\text{MoO}_4]$	43
Figura 4.8 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota). O inserte mostra as ligações de estiramento simétrico dos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$ e ligações de flexão simétrica dos clusters $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$	46
Figura 4.9 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 50 a 280 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	47
Figura 4.10 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 270 a 450 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	48
Figura 4.11 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 740 a 960 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	49
Figura 4.12 Espectros IV no intervalo de 250 a 1100 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota). As linhas verticais indicam as posições dos modos ativos no IV.	52
Figura 4.13 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).	55
Figura 4.14 <i>Band Gap</i> para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) menos desordenado (níveis rasos); (b) mais desordenado (níveis profundos).	58
Figura 4.15 Espectro de absorbância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados	

pele método de co-precipitação (gota a gota) e (f) valores de band gap óptico em função da concentração (x.).....	60
Figura 4.16 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação (gota a gota).....	61
Figura 4.17 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação (gota a gota).	64
Figura 4.18 Representação ilustrativa do mecanismo para explicar o comportamento fotoluminescente dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	66
Figura 4.19 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.....	68
Figura 4.20 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.....	69
Figura 4.21 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.....	71
Figura 4.22 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.....	72
Figura 4.23 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.....	77
Figura 4.24 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.....	78
Figura 4.25 Espectros IV dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD.....	81
Figura 4.26 Espectros IV dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.....	82

Figura 4.27 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.....	85
Figura 4.28 Distribuição de tamanho médio das partículas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.....	86
Figura 4.29 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.	88
Figura 4.30 Distribuição de tamanho médio das partículas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.	89
Figura 4.31 Espectro de absorvância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.	91
Figura 4.32 Espectro de absorvância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.	92
Figura 4.33 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.	94
Figura 4.34 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.	95
Figura 4.35 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4 BD.	97
Figura 4.36 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.	98

1 INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades de materiais com alta eficiência eletro-óptica é de grande interesse, inicialmente, do ponto de vista tecnológico, devido as suas aplicações em dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e fotônicos, como transistores, diodos emissores de luz (*LED*, do inglês *Light Emissor Diode*), fotodetectores e *LASERs* (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission Radiation*). O estudo desses materiais é também relevante para a comunidade científica pela possibilidade de compreender os conceitos fundamentais envolvidos em suas propriedades.

Dentre os materiais inorgânicos, a família dos molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita tem sido amplamente pesquisadas devido as suas interessantes propriedades físicas e boa estabilidade química, que confere a estes materiais uma ampla gama de aplicações tecnologicamente significativas, incluindo, emissões luminescentes, sensores de gases, fibras ópticas, moduladores, detectores de raios X, dispositivos eletrocromico, detectores cintiladores, entre outras [1,2,3,4,5]. Um ponto chave é que todas as aplicações como mencionadas, que tornam as scheelitas como materiais apropriadamente atraentes, estão, evidentemente, e intimamente ligados com a simetria da sua estrutura cristalográfica, bem como a estrutura de banda.

Neste trabalho, buscou-se obter uma compreensão fundamental de como variações controladas na composição química destes materiais scheelita pode levar a correlações favoráveis de estrutura-propriedade nestes sistemas. Uma estratégia experimental viável para abordar este problema está na geração reprodutível e confiável de soluções sólidas estequiometricamente controladas, homogêneas e monofásicas.

Outro fator importante em pesquisa científica básica reside na síntese de materiais com forma, tamanho e distribuição de tamanho de partículas controláveis para aplicação tecnológica em potencial de tais materiais. Diversos trabalhos reportados atualmente na literatura mostra a síntese de scheelitas

utilizando solventes poliméricos, agentes capantes e surfactantes com o intuito de obter morfologias interessantes. Portanto, o campo das ciências dos materiais tem um interesse científico no desenvolvimento de novas estratégias químicas e/ou técnicas científicas com habilidade para controlar ou manipular a obtenção desses materiais.

Dentre os materiais com estrutura do tipo scheelita, molibdato de bário (BaMoO_4) e molibdato de estrôncio (SrMoO_4) tem sido amplamente pesquisados devido a sua alta emissão fotoluminescente a temperatura ambiente na região espectral visível mais precisamente, na região azul e verde do espectro eletromagnético [6,7,8,9,10]. Outros trabalhos reportados na literatura mostram a influência da substituição parcial dos modificadores de rede por outros íons metálicos nas propriedades estruturais e ópticas dos cristais scheelitas [11,12,13,14,15]. Entretanto um estudo nesse aspecto do composto $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$ é quase inexistente. Uns dos poucos trabalhos reportados na literatura sintetizam esse material em forma de filme pelo método eletroquímico, apresentando fotoluminescência na região espectral verde em temperatura criogênica [16].

Assim, neste trabalho é proposto um estudo dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com composição ($x = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ e $1,0$) obtidos pela síntese química de co-precipitação na presença de diferentes solventes (água, 1,4-butanodiol e dietilenoglicol butil éter). Estas condições de síntese favorecem os processos de formação e cristalização de óxidos cerâmicos em condições de baixa temperatura, elevado grau de homogeneidade química, diferentes formas e tamanho de partículas. Em seguida, será realizada uma análise estrutural e morfológica para a compreensão dos mecanismos que explicam a propriedade fotoluminescente. Com esta proposta acredita-se que haverá um avanço na compreensão das propriedades desses óxidos, abrindo possibilidades na sua utilização tecnológica.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Estrutura Cristalina dos Molibdatos

Os molibdatos do tipo, MeMoO_4 , tem uma longa história de aplicação tecnológica, tendo sido objeto de extensivas pesquisas científicas, neste último século. O interesse contínuo nesses materiais surge por apresentarem excelentes propriedades físicas, tais como, eletroópticas, sensoras de umidade e fotocatalíticas [9,17,18,19]. Esses molibdatos se distribuem em duas classes: as scheelitas ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$) e as wolframitas ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$), em que Me é um cátion modificador da rede e Mo (Molibdênio) é o cátion formador da rede [20,21,22,23].

As scheelitas possuem estrutura cristalina tetragonal de corpo centrado, grupo espacial $I4_1/a$ (nº 88) com simetria C_{4h}^6 e quatro unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$). Os cátions formadores de rede estão coordenados a 4 átomos de oxigênios em uma configuração tetraédrica (MoO_4) e os cátions modificadores de rede estão coordenados a 8 átomos de oxigênio formando um poliedro tipo dodecaedro (MeO_8) [24,25,26,27]. Já as wolframitas possuem estrutura monoclinica simples, grupo espacial $P2/c$ com simetria C_{2h}^4 e quatro unidades de fórmula por célula unitária ($Z = 4$). Seus cátions formadores de rede estão coordenados a 6 átomos de oxigênio formando um poliedro tipo octaedro (MoO_6) e os cátions modificadores de rede também estão coordenados a 6 átomos de oxigênio formando um poliedro octaedro (MeO_6) [28,29].

A estrutura scheelita pode ser visualizada em termos de seus dois poliedros de cátions constituintes (clusters): o sítio Me com coordenação oito (cluster MeO_8), e o sítio tetraédrico do molibdênio (cluster MoO_4). Cada vértice do sítio Me, composto de um átomo de oxigênio, compartilha seus vértices com oito tetraedros de MoO_4^{2-} adjacentes. Cada tetraedro é ligado a oito sítios Me

(dois para cada oxigênio) [26,30]. A Figura 4.1 ilustra a estrutura cristalina tetragonal tipo scheelita ($I41/a$) em ambiente de coordenação.

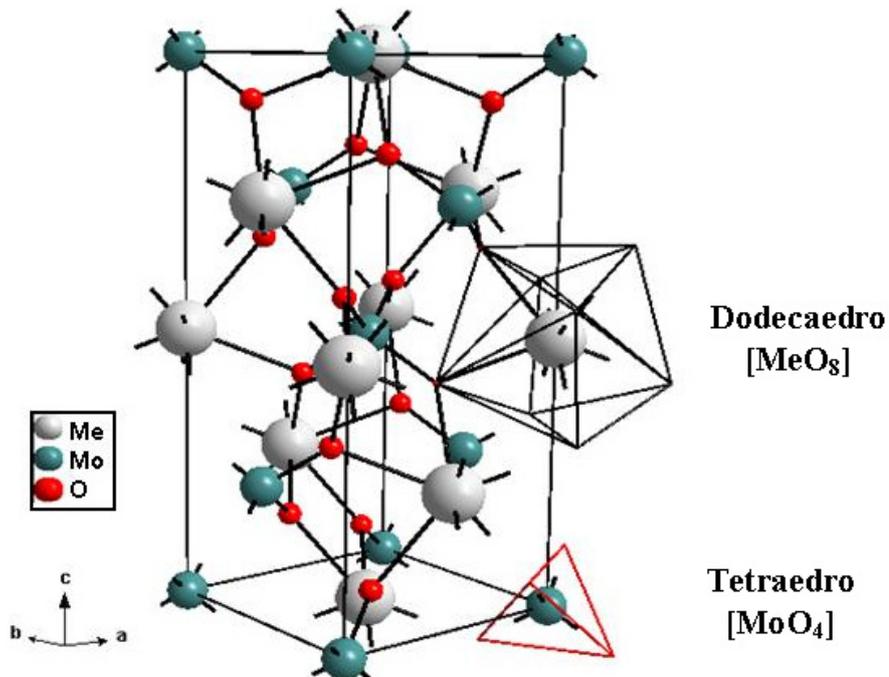


Figura 2.1 Célula unitária das scheelitas.

Para entender a estabilidade estrutural dos molibdatos do tipo scheelita sob diferentes condições termodinâmicas, muitos desses compostos tem sido estudados extensivamente. Em particular, a altas pressões, os molibdatos do tipo scheelita mostram diversas transições de fase para estruturas monoclinicas concorrentes, tais como a wolframita ou fergusonita, ou para uma fase de simetria inferior [31,32,33]. V. Panchal e colaboradores [34] demonstraram que o $BaMoO_4$ sob alta pressão se transforma na fase fergusonita a aproximadamente 5,8 GPa. Acima de 7,2 GPa, a fase fergusonita transforma-se em outra fase que pode ter a estrutura $Cmca$. Sob uma pressão de 15,8 GPa, este composto reverte para fase inicial scheelita.

Outras deformações podem ocorrer na estrutura scheelita, entretanto sem ocorrer transição de fase, apenas desordem na estrutura do material, o que confere às scheelitas propriedades específicas, tais como, fotoluminescência e fotocatalise. As desordens podem ser de curto, médio e/ou

longo alcance, normalmente resultantes de dopagens, formação de soluções sólidas e do tipo e condições de síntese utilizada para a obtenção do material.

2.2 Métodos de Síntese

A síntese de materiais inorgânicos em micro e nanoescala com controle de forma, tamanho e estrutura têm estimulado intenso interesse devido a sua importância em pesquisas científicas básicas e aplicações tecnológicas de grande potencial desses materiais.

Diversos métodos de síntese tem sido utilizados para obtenção de pós cerâmicos, que podem ser classificados em métodos por via seca, e métodos por via úmida.

2.2.1 Método por via seca

O método por via seca, mais antigo e comum é a reação de estado sólido, também denominado de mistura de óxidos. Este método consiste em um processo onde óxidos e/ou carbonatos dos metais de interesse na forma de pó são mecanicamente misturados com auxílio de um moinho, quer seja de bolas, atritor ou vibratório, para promover a redução do tamanho das partículas, aumentar suas áreas superficiais e intensificar a mistura. Posteriormente, a mistura é submetida a uma calcinação a elevadas temperaturas para permitir a interdifusão dos cátions. Esse sistema é submetido a várias repetições de moagem e calcinação [35,36,37]. Todo este processo faz com que o produto apresente características indesejáveis, tais como baixo grau de homogeneidade, larga distribuição do tamanho de partículas com formas não uniformes, grande quantidade de aglomerados, caráter multifásico, possíveis segregação de dopantes e perda de estequiometria [38,39].

Pós de molibdatos tem sido geralmente preparados por métodos convencionais consistindo da reação de estado sólido [40,41,42]. Pupp e colaboradores [43] sintetizaram $BaMoO_4$ pela reação dos pós de $BaCO_3$ e

MoO₃ a alta temperatura. Entretanto o pó de BaMoO₄ preparado por reação de estado sólido, apresentou-se grosseiro, morfologia não homogênea e composição não estequiométrica, devido MoO₃ ter uma tendência para vaporizar a altas temperaturas. Esses problemas podem ser solucionados pela aplicação de métodos de solução química por via úmida.

2.2.2 Métodos por via úmida

A síntese por via úmida não apresenta as etapas tradicionais de mistura, moagem e calcinação. As temperaturas de calcinação, quando necessárias são menores que as utilizadas na reação de estado sólido, devido à distância de difusão serem menores nos pós preparados quimicamente [35,44]. Esta rota promove melhor controle da composição química, do tamanho, formato e distribuição das partículas, devido ao controle da reação em nível molecular [39].

Podem ser citadas como rotas por via úmida mais utilizadas para obtenção de scheelitas, a reação de co-precipitação [45,46,47,48,], o método *Czocharalski* [49,50,51] os métodos hidrotérmicos [52,53,54,55], solvotérmicos [56,57,58] e o método dos precursores poliméricos [59,60,61].

A técnica de solução conhecida como co-precipitação é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas, tanto em escala laboratorial quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício [35,62]. Este método corresponde à denominação dada à preparação de soluções homogêneas contendo os cátions desejados e a precipitação estequiométrica desse sistema multicomponente simultaneamente na forma de hidróxidos, oxalatos, dentre outros; esse método é bastante empregado para obtenção de óxidos simples, misturas e sais, permitindo a preparação de pós altamente reativos, homogêneos e estequiométricos [36].

O princípio básico consiste na dissolução de um sólido em uma solução geralmente aquosa com a formação de espécies iônicas. Na sequencia as espécies iônicas formadas darão origem aos precursores dos óxidos quando forem novamente precipitados na forma e quantidade ideal. Após essa etapa

de precipitação, o material obtido deverá ser filtrado e lavado para ser secado [62].

Para que esse método se torne eficiente, o processo de precipitação deverá ser quantitativo e simultâneo sem que ocorra a segregação preferencial de alguns dos constituintes nos precipitados formados. Como a técnica é baseada na constante de solubilidade entre as fases precipitantes, é fundamental que todos os íons metálicos precipitem simultaneamente para se obter um produto homogêneo. Além disso, é necessário, um controle preciso sobre a temperatura, o pH da solução e concentração dos reagentes[35,36].

2.3 Luminescência

A luminescência é uma das importantes propriedades ópticas para aplicações tecnológicas que vem sendo intensamente pesquisada. A propriedade luminescente de um material se caracteriza pelo fato de tal material converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. Este fenômeno é observado em substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, orgânicas ou inorgânicas [63]. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho [64].

A luminescência pode ser classificada de acordo com a energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência é excitada pela aplicação de um campo elétrico. A catodoluminescência por um feixe de elétrons de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é a excitação dos elétrons pela absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética [64].

2.3.1 Fotoluminescência

A fotoluminescência é classificada de acordo com a magnitude do tempo de retardo entre os eventos de absorção e emissão, sendo denominada fluorescência ou fosforescência. Na fluorescência, as transições de energia eletrônica não envolvem a mudança de spin eletrônico e conseqüentemente a emissão ocorre em tempos muito menores do que 10^{-5} segundos. Em contraste, uma mudança de *spin* eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam um tempo maior para decair (10^{-4} até vários segundos) [63].

No fenômeno da fotoluminescência, um dos casos específicos de transições eletrônicas é o processo banda-banda. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente [64].

Quando luz com energia maior que a energia da banda proibida (*band gap*) incide sobre o material, fótons são absorvidos e excitações eletrônicas são criadas. Os portadores de carga excitados tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina até que os elétrons retornem ao seu estado fundamental, emitindo luz. A luz emitida pelas relaxações radiativas é chamada fotoluminescência e ao ser coletada e analisada pode produzir um grande número de informações sobre o material fotoexcitado [64,65].

A representação deste mecanismo pode ser visualizada na Figura 1.3. E_0 é o estado fundamental e de E_1 a E_5 , estão representados os estados excitados. A baixa temperatura, na ausência de uma energia de excitação, só o nível E_0 é ocupado. Após a excitação, elétrons são ativados para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 ao E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande. O material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fônon, liberando energia na forma de calor, quando o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno. A radiação eletromagnética, que é resultante de

um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando há um grande afastamento dos níveis energéticos como em transições do tipo banda-banda. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 é suficientemente grande, então o material decai radiativamente do nível 2 para o nível 1 ou 0, emitindo um fóton. [66].

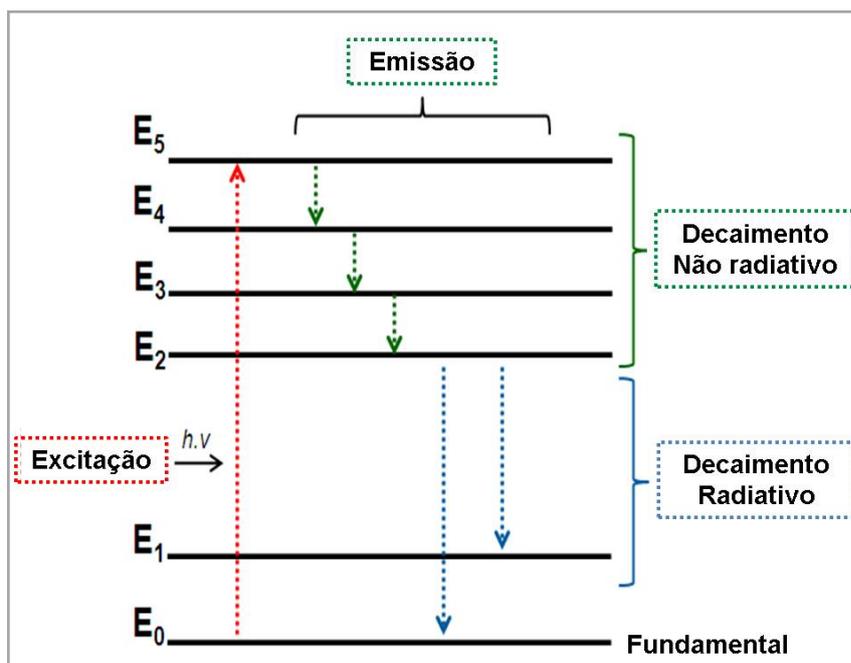


Figura 2.2 Processos de excitação e emissão para um material hipotético [66].

Um crescente interesse na investigação de materiais fotoluminescentes ocorreu após L. T. Canham [67] reportar a emissão FL na região do visível em silício poroso obtida à temperatura ambiente. Desde então, vários trabalhos vem sendo publicados relatando a emissão FL à temperatura ambiente em diferentes materiais como titanatos [68,69], zirconatos-titanatos [70,71], tungstatos [72,73] e molibdatos [3,59].

Tão importante quanto à presença da emissão FL à temperatura ambiente é entender o porquê da presença dessa propriedade. Várias interpretações e modelos têm sido propostos para explicar tal fenômeno.

Alguns modelos que merecem destaque são os modelos de Blasse, o modelo de Korzhik e o modelo de Leonelli.

O modelo de Blasse é baseado na transferência direta de cargas da banda de valência para banda de condução, onde o processo de decaimento é acompanhado de recombinações radiativas e não radiativa [74]. Por outro lado, o modelo de Korzhik é baseado na existência de estados localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução devido a defeitos estruturais intrínsecos ou impurezas na rede cristalina. Estes níveis de energia intermediários no *band gap* podem armadilhar elétrons durante as etapas de transições eletrônicas [75]. Já o modelo apresentado por Leonelli é uma adaptação do modelo anterior. Alguns elétrons que são promovidos para a banda de condução pela absorção de fótons formam pequenos *polarons* (efeito de polarização da rede cristalina gerado pelo movimento das cargas elétricas em um cristal, causando deformação estrutural e formação de estados intermediários na banda proibida). Esses *polarons* interagem com buracos auto-armadilhados no cristal (defeitos e impurezas) e formam *excitons* auto-armadilhados que contribuem para a emissão de FL na região do visível [76]. A Figura 2.3 ilustra uma representação esquemática desses modelos.

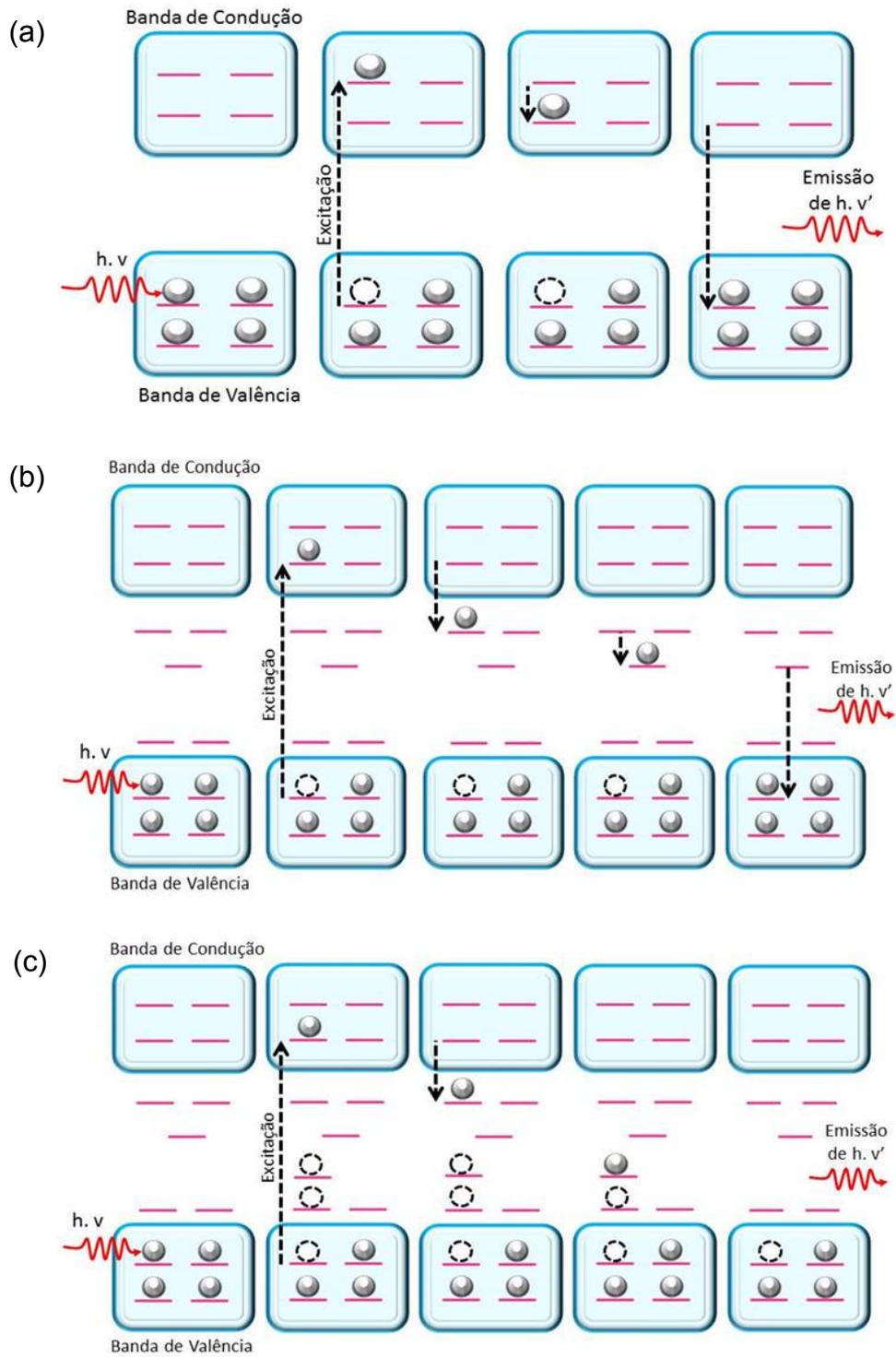


Figura 2.3 Representação esquemática dos modelos de (a) Blasse, (b) Korzhiz e (c) Leonelli.

Estes modelos e outros presentes na literatura explicam o mecanismo considerando o que ocorre somente após o processo de excitação. Modelos propostos mais recentemente, trazem uma discussão das características intrínsecas ao material, ou seja, considera as características do material antes do processo de excitação.

2.3.2 Modelo de Banda Larga

A partir de resultados experimentais e de cálculos teóricos, foi possível observar a formação de novos níveis energéticos no *band gap*. Esses níveis energéticos são responsáveis pelas recombinações eletrônicas que possibilitam a emissão FL e estão associados à desordem estrutural do sistema [77,78,79,80]. Baseado nessas observações foi proposto o modelo da banda larga que tem sido muito bem aceito pela literatura e esta representado na Figura 2.4.

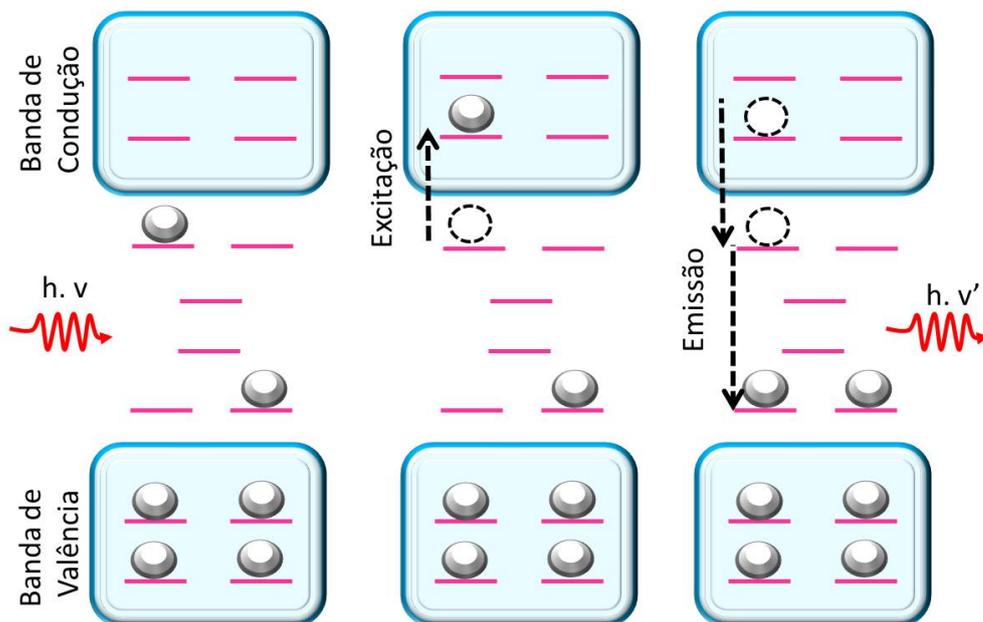


Figura 2.4 Representação esquemática do modelo da banda Larga

Este modelo pressupõe que os estados localizados na região proibida se originam da distribuição aleatória e não homogênea de cargas na estrutura da rede que são geradas pela quebra de simetria causada por deformações e/ou

distorções, a curta, média ou longa distância, na rede cristalina. Estes estados já existentes no *band gap* podem capturar elétrons e quando ocorre a excitação eletrônica por fótons, os elétrons já armadilhados, próximos da banda de valência, são promovidos a níveis mais elevados de energia intermediária, localizados próximo da banda de condução. Durante a etapa de decaimento, no processo de recombinações radiativas, as energias decorrentes deste processo são convertidas em fótons, abrangendo um intervalo da região do espectro eletromagnético visível, dando origem ao espectro de FL de banda larga [80,81].

Diversas outras hipóteses baseadas em resultados experimentais e teóricos com o intuito de compreender a origem da emissão FL da banda larga tem sido reportadas na literatura. Para os molibdatos existe um grande número de pesquisas desenvolvidas com base na ordem-desordem estrutural, morfologia e defeitos de superfície desses materiais influenciados pelos diferentes métodos de síntese e parâmetros experimentais. Alguns desses trabalhos são mencionados abaixo:

A. P.A. Marques e colaboradores [82] sintetizaram pós de BaMoO_4 pelo método de polimerização de complexos e observaram alta intensidade fotoluminescente com emissão vermelha, no pó tratado termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ / 2horas, enquanto as amostras tratadas termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ / 2h apresentaram intensa emissão no verde. As bandas de emissão FL foram associadas à ordem-desordem estrutural. De acordo com estes autores a amostra tratada termicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ apresenta uma transição entre uma estrutura amorfa e uma quase cristalina, apresentando uma mistura de clusters MoO_x . Os pós termicamente tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ tem uma estrutura completamente ordenada e somente clusters MoO_4 distorcidos.

J. C. Sczancoski e colaboradores [8], investigaram a fotoluminescência no BaMoO_4 sintetizado pelo método de precipitação e processado no sistema hidrotérmico de microondas e atribuíram o comportamento fotoluminescente a presença de níveis de energia intermediários na banda proibida. A origem

desses níveis eletrônicos foi atribuída às distorções nos clusters $[\text{MoO}_4]$ causadas pelo acoplamento entre os átomos de molibdênio, com as radiações microondas durante o processamento.

Y. Yin et al. [83] sintetizaram microestruturas de BaMoO_4 com diferentes morfologias (tipo polvo, flor e repolho) por um simples método de coprecipitação na presença do ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) como reagente capante. O efeito da quantidade de EDTA e concentração dos reagentes influenciou na morfologia e na propriedade FL. As diferentes intensidades FL e deslocamento para comprimentos de onda no vermelho foram relacionados com a transferência de carga nos complexos MoO_4^{2-} e aspectos morfológicos.

T. Thongtem e colaboradores [84] sintetizaram nanopartículas de SrMoO_4 pelo método de coprecipitação e observaram um espectro FL a temperatura ambiente com emissão máxima em 413 nm. Este comportamento foi atribuído às transições de carga no ânion MoO_4^{2-} , incluindo diversos fatores, tais como: distorções dos clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$, tamanho médio de partículas, morfologia e defeitos superficiais.

J. C. Sczancoski et al. [85] também atribuíram a emissão fotoluminescente verde dos pós de SrMoO_4 obtido por coprecipitação e processado no sistema hidrotérmico de microondas com as transições eletrônicas dentro do grupo tetraédrico MoO_4^{2-} devido a distorção deste cluster.

C. J. Mao e colaboradores [86] sintetizaram superestruturas de SrMoO_4 pelo método sonoquímico em diferentes pH e na presença de diferentes surfactantes, Polietilenoglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) e dodecil sulfato de sódio (SDS). Foram obtidas diferentes morfologias, como, folhas, esferas e carretel. A propriedade FL apresentou-se muito sensível as morfologias e defeitos estruturais.

V. S. Marques et al. [87] sintetizaram cristais de CaMoO_4 pelo método de co-precipitação processados no sistema hidrotérmico/solvotérmico de microondas usando diferentes razões de solventes (água / etileno glicol) que influenciaram na sua evolução morfológica (nanooctaedros, mesocristais esféricos e nanocristais semi-esféricos). Estes resultados experimentais

juntamente com cálculos teóricos indicaram que a emissão azul e verde no espectro FL pode estar relacionado aos níveis de energia intermediários que surgem a partir de distorções nos tetraedros $[\text{MoO}_4]$ na rede cristalina causada pela irradiação das microondas, a forma dos cristais, defeitos intrínsecos na superfície e diferentes orientações cristalográficas.

Existem poucos relevantes trabalhos na literatura a respeito da propriedade FL de soluções sólidas de molibdatos com estrutura scheelita. M. Yoshimura e colaboradores [16] sintetizaram filmes cristalinos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ pelo método eletroquímico a temperatura ambiente. Somente os filmes de SrMoO_4 apresentaram emissão luminescente verde a temperatura do nitrogênio líquido, atribuído a defeitos livres no cristal. A ausência de luminescência eficiente nos outros filmes de solução sólida foi atribuída a natureza dos íons Ba^{2+} ao redor dos grupos molibdênios. Y. Sun [88] prepararam soluções sólidas de $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{MoO}_4$ por um simples processo eletroquímico. O aumento da FL com a adição de íons Ca^{2+} foi relacionado com a relaxação da estrutura local e redução no tamanho médio de partícula. Portanto, uma pesquisa mais detalhada do comportamento FL nas soluções sólidas dos molibdatos é necessária.

A origem e os mecanismos responsáveis pela emissão fotoluminescente de molibdatos puros e soluções sólidas não são bem compreendidos, portanto, uma pesquisa mais detalhada é necessária.

3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste trabalho os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ foram sintetizados pelo método de co-precipitação. Neste capítulo foi detalhado o método de síntese, os reagentes, equipamentos utilizados e as técnicas de caracterização, empregados na investigação destes compostos.

3.1 Reagentes e equipamentos utilizados na síntese

Os reagentes utilizados para a síntese por co-precipitação foram de grau analítico. As empresas fornecedoras e graus de pureza estão listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Reagentes utilizados na obtenção dos pós $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

Reagentes	Fórmula molecular	Fornecedor	Pureza (%)
Molibdato de sódio	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,5
Nitrato de bário	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,0
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-Aldrich	99,0
1,4-Butanodiol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	Sigma-Aldrich	99,0
Dietilenoglicol butil éter	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$

Os equipamentos utilizados para a síntese dos pós em estudo estão listados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Equipamentos utilizados na obtenção dos pós $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

Equipamentos	Marca	Modelo
Balança de precisão	Sartorius	CPA225D
Agitador magnético com aquecimento	IKA	C-MAG HS-7
Bomba peristáltica com velocidade variável	Masterflex	77240-10 L/S
Centrífuga	Eppendorf	5804
Estufa	Quimis	Q-317 B222

3.2 Síntese

O procedimento experimental para a síntese dos pós $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ pelo método de co-precipitação é descrito a seguir: 1×10^{-3} mols de Na_2MoO_4 foi dissolvido em um béquer com 50 ml de água deionizada e aquecido a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de agitação de 700 rpm. 1×10^{-3} mols de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e 1×10^{-3} mols de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ foram dissolvidos em um béquer com 50ml de água deionizada a temperatura ambiente. Em seguida esta solução aquosa de íons Ba^{2+} e Sr^{2+} foi adicionada normalmente à solução aquosa de Na_2MoO_4 (adição convencional de íons), como ilustra a Figura 3.1. Para todas as composições, a temperatura foi mantida a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30min, pH igual a 7 e taxa de agitação constante de 700 rpm.

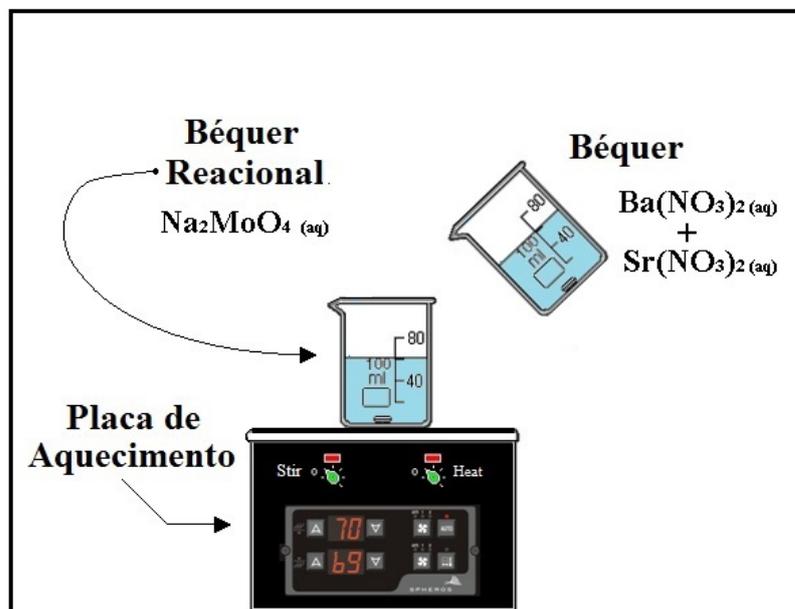
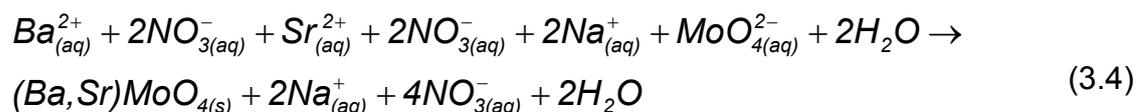
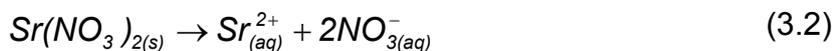


Figura 3.1 Síntese química pelo método de co-precipitação por adição convencional de íons.

Em geral, a reação de precipitação ocorre devido os cátions Ba^{2+}/Sr^{2+} serem pares aceitadores de elétrons (ácido de Lewis), enquanto os ânions MoO_4^{2-} são pares doadores de elétrons (base de Lewis). A reação entre essas duas espécies ($Ba^{2+}/Sr^{2+} \leftarrow MoO_4^{2-}$) resulta na precipitação dos pós $(Ba,Sr)MoO_4$; veja as reações (3.1-3.4) abaixo:



Concluída a reação de precipitação, as suspensões resultantes foram centrifugadas e lavadas com água deionizada por diversas vezes. Finalmente os precipitados brancos foram coletados e secos a 50 °C por 8h em uma estufa.

Este método de adição de íons precursores não foi satisfatório para obtenção das fases puras dos compostos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, com formação de fase adicional de SrMoO_4 , como será demonstrado no capítulo 4.1. Assim, foi proposto outro método de adição de íons Ba^{2+} e Sr^{2+} à solução de Na_2MoO_4 . A adição foi realizada por injeção rápida de íons, como ilustrado na Figura 3.2. Todos os outros parâmetros para a síntese foram mantidos constantes. Novamente foi observada a formação de fase adicional para os compostos em estudo (ver capítulo 4.2).

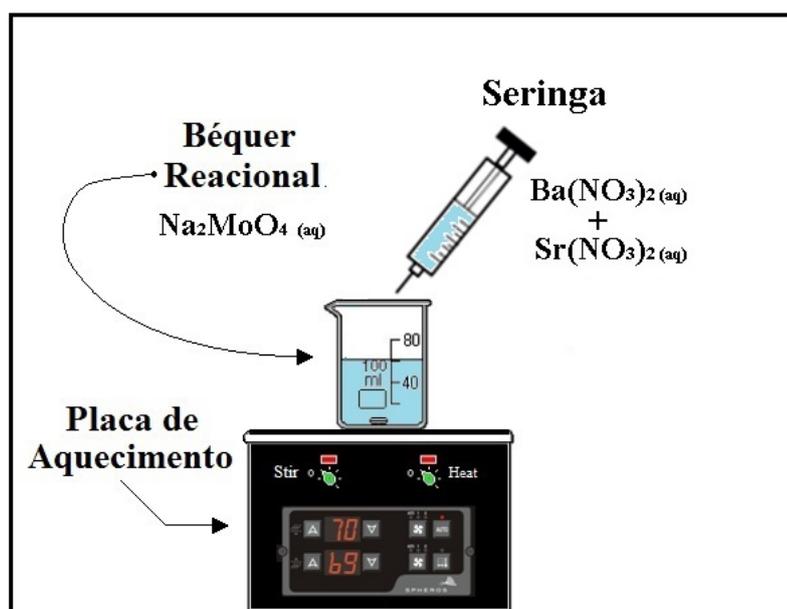


Figura 3.2 Síntese química pelo método de co-precipitação por injeção rápida de íons.

Para solucionar este problema foi proposta uma terceira forma de adição de íons precursores. A solução de íons Ba^{2+} e Sr^{2+} foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução contendo íons MoO_4^{2-} . O sistema gota a gota foi realizado com auxílio de uma bomba peristáltica com taxa de fluxo de 10 ml/min, de acordo com a Figura 3.3. Todos os outros parâmetros foram

mantidos durante a síntese. Por esta metodologia houve formação de fase pura dos compostos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{S}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$.

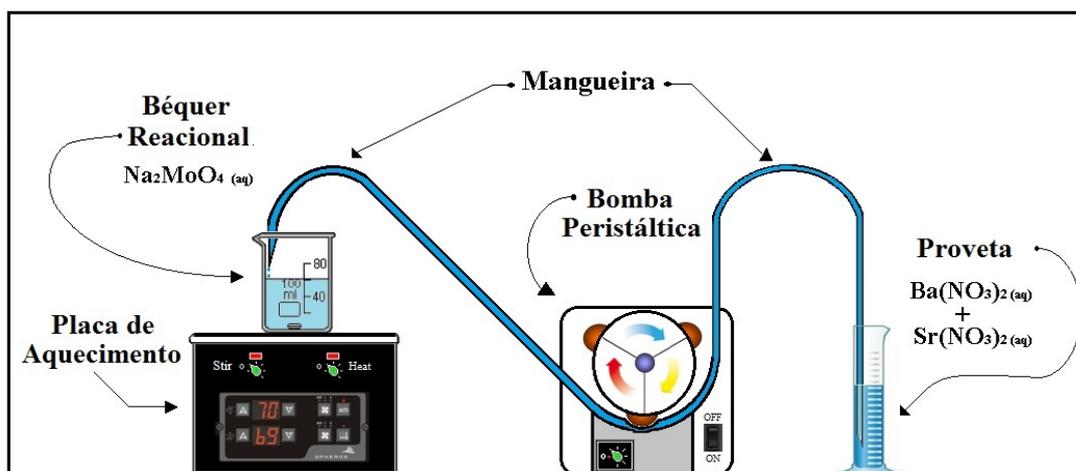


Figura 3.3 Síntese química pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.

Outras taxas de fluxo foram testadas (20 ml/min), mas foi observada a formação de fase adicional. Assim, o método de co-precipitação (gota a gota) com taxa de fluxo de 10 ml/min foi efetivo na síntese dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{S}_x)\text{MoO}_4$.

Após ajustada as condições de síntese dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{S}_x)\text{MoO}_4$ pelo método de co-precipitação (gota a gota) em meio aquoso, foi realizada uma análise estrutural, morfológica e óptica desses pós.

Em seguida, outros solventes poliméricos, com cadeias maiores e com alta viscosidades foram utilizados para sintetizar estes compostos: 1,4-butanodiol (1,4-BD) e dietilenoglicol butil éter (DGBE), a fim de obter pós com tamanho de partículas menores e mais homogêneo com propriedades estruturais e fotoluminescentes diferentes.

3.3 Técnicas de caracterização

Os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos, foram caracterizados estruturalmente por Difração de raios X, Refinamento de Rietveld, Espectroscopia Raman e Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. A morfologia dos pós foi analisada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. As propriedades ópticas foram investigadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível e medidas de fotoluminescência. Cada técnica é detalhada nos subitens a seguir.

3.3.1 Difração de raios X (DRX)

A evolução das fases e a identificação das estruturas cristalinas dos sistemas $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ foram analisadas por intermédio da técnica de difração de raios-X (DRX). As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão). O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA. A radiação utilizada para as medidas foi CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e a taxa de varredura empregada foi de $0,02 \text{ }^\circ/\text{s}$ para um intervalo de 2θ entre 20° e 60° . Os difratogramas obtidos foram comparados e analisados com os padrões reportados nas fichas cristalográficas ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Para o cálculo de refinamento de Rietveld, uma coleta especial de dados é necessária. Assim, o difratograma de cada amostra é obtido utilizando-se uma rotina mais longa e um pouco mais lenta. Os ensaios foram realizados em 2θ de 10 a 110° , usando passos de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 8s.

3.3.2 Refinamento pelo Método de Rietveld

A análise do refinamento de Rietveld é uma ferramenta voltada para a interpretação dos padrões de difração de raios X ou de nêutrons. O Método de Rietveld é baseado na construção de padrões de difração calculados de acordo com o modelo estrutural [89]. Neste trabalho, o método de Rietveld foi aplicado para determinação de fases cristalográficas, parâmetros de rede, deslocamentos atômicos, posições atômicas e ocupação atômica.

O ajuste do padrão de difração calculado ao padrão observado é baseado na aplicação de um método estatístico que minimize os erros durante os ciclos do refinamento. O método aplicado é o método dos mínimos quadrados. A quantidade minimizada é o resíduo R:

$$R = \sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (3.5)$$

Onde $w_i = 1/y_{io}$ é o peso atribuído a cada intensidade, y_{io} e y_{ic} são, respectivamente, as intensidades observadas (experimentalmente) e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

O modelo estrutural de partida deve estar suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

A partir da publicação da teoria do método de Rietveld foram desenvolvidas várias versões de programas de aplicação. O programa utilizado neste trabalho foi desenvolvido por A. C. Larson e R. B. Von Dreele e denomina-se GSAS (General Structure Analysis System) [90] com interface gráfica EXPGUI desenvolvida por B. H. Toby [91].

Os parâmetros refinados foram: os parâmetros de perfil (largura à meia altura, parâmetro de assimetria, parâmetro de orientação preferencial) e os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica e fatores de temperatura). O background foi corrigido usando o polinomial de Chebyshev do primeiro tipo. A função do perfil do pico foi modelada usando uma função de pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings (pV-TCH) [92] com a função de assimetria descrita por L. W. Finger et al. [93], que explica a assimetria devido a divergência axial. Para explicar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões foi usado o modelo de Stephens [94]. Os padrões difratométricos

usados nos refinamentos foram retirados do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

O refinamento pode ser avaliado pela verificação dos parâmetros estruturais e de perfil obtidos, comparação dos resultados com aqueles obtidos na literatura e visualização gráfica da plotagem dos padrões calculado e observado (gráfico de Rietveld). A qualidade do refinamento também é verificada através dos índices de qualidade, descritos a seguir.

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

O índice R_{wp} é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil. O numerador dessa equação é a função minimização (equação 3.5). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido.

O índice R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é dado por:

$$R_{exp} = \left(\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right)^{1/2} \quad (3.7)$$

Onde N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 :

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

χ^2 é chamado de “goodness of fit” e deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o R_{wp} já atingiu o limite que se pode esperar para os dados de difração medidos.

Embora todos esses índices forneçam subsídios para julgar a qualidade do refinamento, nenhum deles está relacionado com a estrutura cristalina e sim apenas com o perfil do difratograma. Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular o R_{Bragg} .

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (3.9)$$

Onde I_{ho} e I_{hi} são as intensidades observada e calculada, respectivamente, para as reflexões de Bragg de índice $h = (h \ k \ l)$.

Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina (tipos de átomos, posições e deslocamentos atômicos), esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

3.3.3 Espectroscopia Raman (FT-Raman)

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização de materiais que consiste no espalhamento inelástico da luz visível pela matéria. Como resultado deste fenômeno físico, verifica-se a mudança de frequência entre a luz incidente e a espalhada. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede; como cada composto possui vibrações características, então a espectroscopia Raman nos fornece a assinatura do material permitindo identificá-lo. Esta técnica é complementar à DRX, pelo fato de ser mais sensível às mudanças estruturais de ordem local em um dado material.

As medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha), equipado com um laser de

Nd:YAG ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) operado em 100 mW. As mediadas foram coletadas na região de 20 a 1200 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IV)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier é utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética, resultantes do movimento de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos constituintes de uma molécula. No caso dos sólidos há um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica do material.

As medidas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IV) foram realizadas à temperatura ambiente por meio de um espectrômetro modelo MB-102 (Bomem-Michelson FT) em modo de refletância difusa. Os espectros foram obtidos na região entre 200 a 4000 cm^{-1} , com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para as análises, as amostras foram misturadas com brometo de potássio (KBr), substância transparente às frequências na região do infravermelho, na proporção 1/100 da amostra/padrão com auxílio de um almofariz de ágata.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura

Na técnica de microscopia eletrônica de varredura foram estudadas as características morfológicas dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, tais como, forma, tamanho e distribuição de tamanho. Esta análise foi realizada por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operado com um feixe de elétrons incidentes de 6kV.

O preparo das amostras começou com a dissolução de aproximadamente 1 mg de cada pó em 20 ml de acetona. Em seguida, cada solução foi submetida a 20 min de ultrassom para dispersar as partículas. Na sequência, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre um substrato

de Silício (Si), este aderido a um porta-amostra de alumínio por fita de carbono. Após a evaporação do solvente, foi utilizada tinta prata, fazendo contato elétrico entre a superfície para análise e o porta amostra.

3.3.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis)

Os espectros ópticos nas regiões do ultravioleta e visível (UV-Vis) são de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. As medidas de UV-Vis dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ foram realizadas a temperatura ambiente em um espectrômetro modelo Cary 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Os espectros foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras, onde o padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de refletância, e o padrão preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%.

3.3.7 Espectroscopia de Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência é uma técnica espectroscópica utilizada para obter informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural (defeitos) a curta e média distância nos materiais.

As medidas de Fotoluminescência foram realizadas a temperatura ambiente com auxílio de um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um laser de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350$ nm) foi utilizado como fonte de excitação, a sua potência máxima de saída foi mantida em 500 mW. Depois de passar pelo chopper óptico, a potência do laser foi reduzida e mantida a 40 mW nas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Adição convencional de íons

Os pós cerâmicos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a 70°C pelo método de co-precipitação por adição convencional de íons foram analisados por difração de raios X, como ilustra a Figura 4.1.

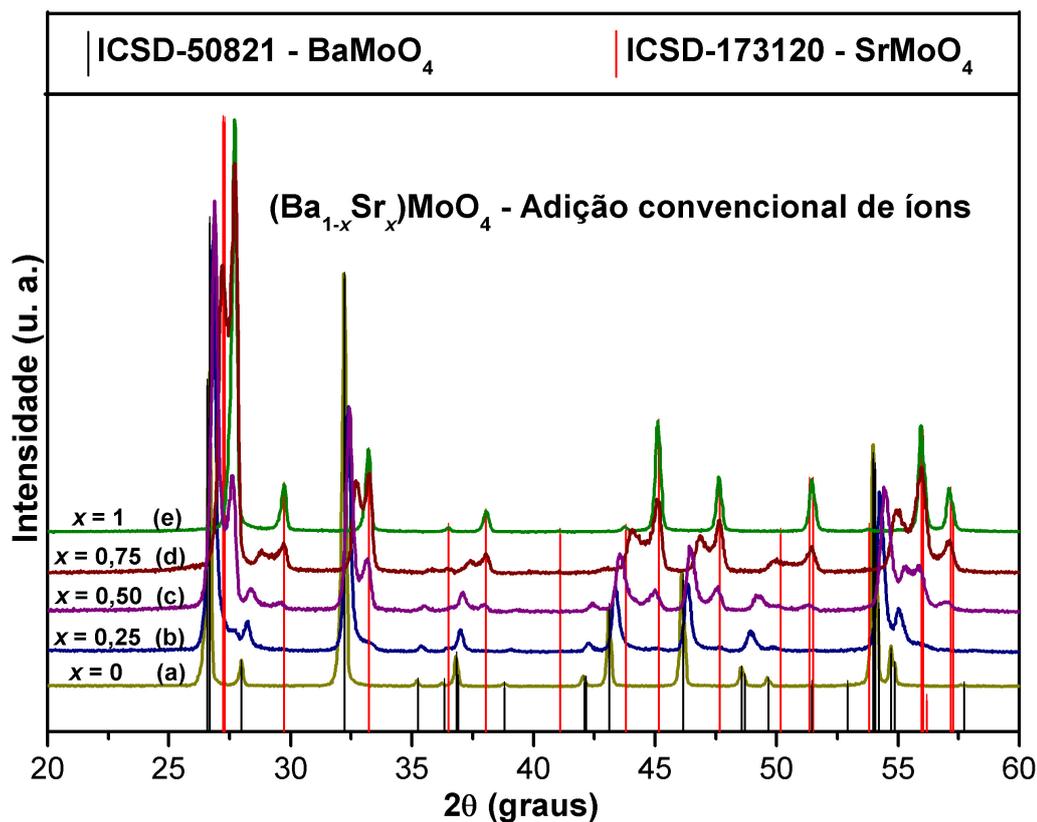


Figura 4.1 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação por adição convencional de íons.

Pode-se observar pelo difratograma da Figura 4.1 que todos os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ são periódicos a longa distância, com estrutura tetragonal do tipo scheelite, de acordo com as fichas cristalográficas ICSD N° 50821 para o

BaMoO₄ [95] e N° 173120 para o SrMoO₄ [96]. Observa-se que o deslocamento dos picos de difração 2θ , para ângulos maiores com o aumento da concentração de (x), confirma a formação de solução sólida para (x = 0,25; 0,50 e 0,75), ou seja, com o aumento da composição de (x) há substituição de clusters de BaO₈ por clusters de SrO₈. Como os clusters de SrO₈ tem densidade eletrônica menor que os clusters de BaO₈, ocorre uma redução nos parâmetros de rede da célula unitária dos pós de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄, estando de acordo com a Lei de Bragg ($\lambda = 2d\sin\theta$). Entretanto, podemos observar neste difratograma a formação de uma fase adicional para as composições (x = 0,25; 0,50 e 0,75), indicando que o método de co-precipitação por adição convencional de íons não foi satisfatório para a obtenção das fases puras dos compostos de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄. Assim, adotou-se outro método de adição de íons precursores, denominado método por injeção rápida de íons.

4.2 Injeção rápida de íons

Os pós cerâmicos de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ com (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1) sintetizados a 70 °C pelo método de co-precipitação por injeção rápida de íons foram analisados por difração de raios X, como ilustra a Figura 4.2.

De acordo com o difratograma da Figura 4.2 todos os pós de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ apresentaram-se periódicos a longa distância, com estrutura tetragonal do tipo scheelita. As composições para (x) = 0 e (x) = 1 mostrara-se monofásicas, enquanto que para as composições intermediárias ocorreu formação de fase adicional de SrMoO₄.

De acordo com os valores das constantes dos produtos de solubilidade (Kps) para o BaMoO₄ ($3,54 \times 10^{-8}$) e SrMoO₄ (2×10^{-7}), era esperado que na síntese dos compostos mistos de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄, os cristais de BaMoO₄ precipitassem primeiro por ter um produto de solubilidade menor, favorecendo a formação inicial desses cristais [97]. Contudo foi observado formação de fase adicional de cristais de SrMoO₄, indicando que este material precipita antes do BaMoO₄.

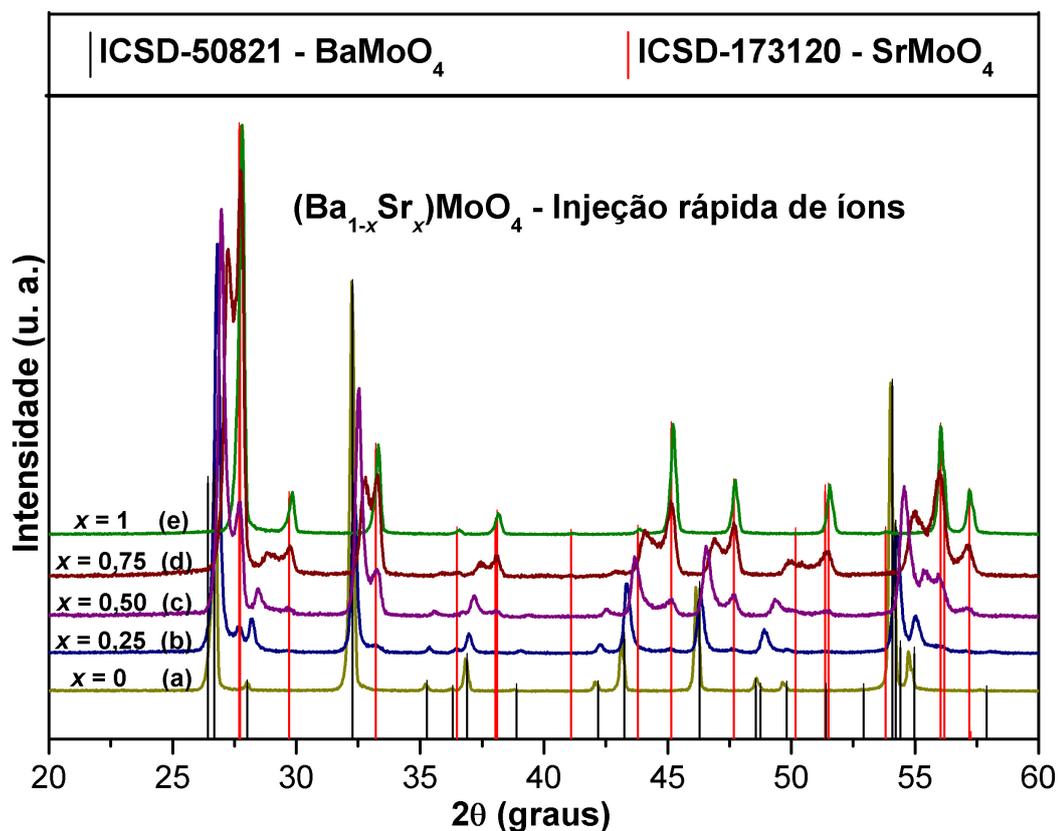


Figura 4.2 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação por injeção rápida de íons.

Segundo J. Wawer et al. [98], o número de moléculas na primeira camada de solvatação dos íons Ba^{2+} é igual a 9,5 e dos íons Sr^{2+} é 8. Esta condição influencia a formação dos precipitados de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Em solução aquosa, os íons Sr^{2+} é menos solvatado, assim um número menor de moléculas de água está associado a este íon em solução, formando uma camada menor de hidratação ao redor do íon central, que facilita a interação com outros íons na solução, neste caso o íon MoO_4^{2-} . Esta condição é favorável a precipitação de cristais de SrMoO_4 em relação ao BaMoO_4 .

Para solucionar este problema foi proposta uma terceira forma de adição de precursores, adição gota-a-gota de íons, como uma forma de eliminar a competição na precipitação dos íons Ba^{2+} e Sr^{2+} .

4.3 Adição gota a gota de íons

4.3.1 DRX

A Figura 4.3 ilustra os padrões de DRX dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação por adição gota-a-gota de íons.

Os padrões de DRX para os pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ sintetizados gota a gota revela a presença de picos de difração intensos, estreitos e bem definidos indicando alto grau de cristalinidade, ou seja, estes sólidos estão estruturalmente ordenados a longo alcance e podem ser indexados ao sistema tetragonal do tipo scheelite com grupo espacial $I4_1/a$. As posições dos picos de difração para o $BaMoO_4$ e $SrMoO_4$ estão em concordância com o ICSD No. 50821 [95] e ICSD No. 173120 [96], respectivamente.

Observou-se alargamento dos picos para as composições intermediárias ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$). Isto indica que as soluções sólidas possuem um tamanho menor de cristalito.

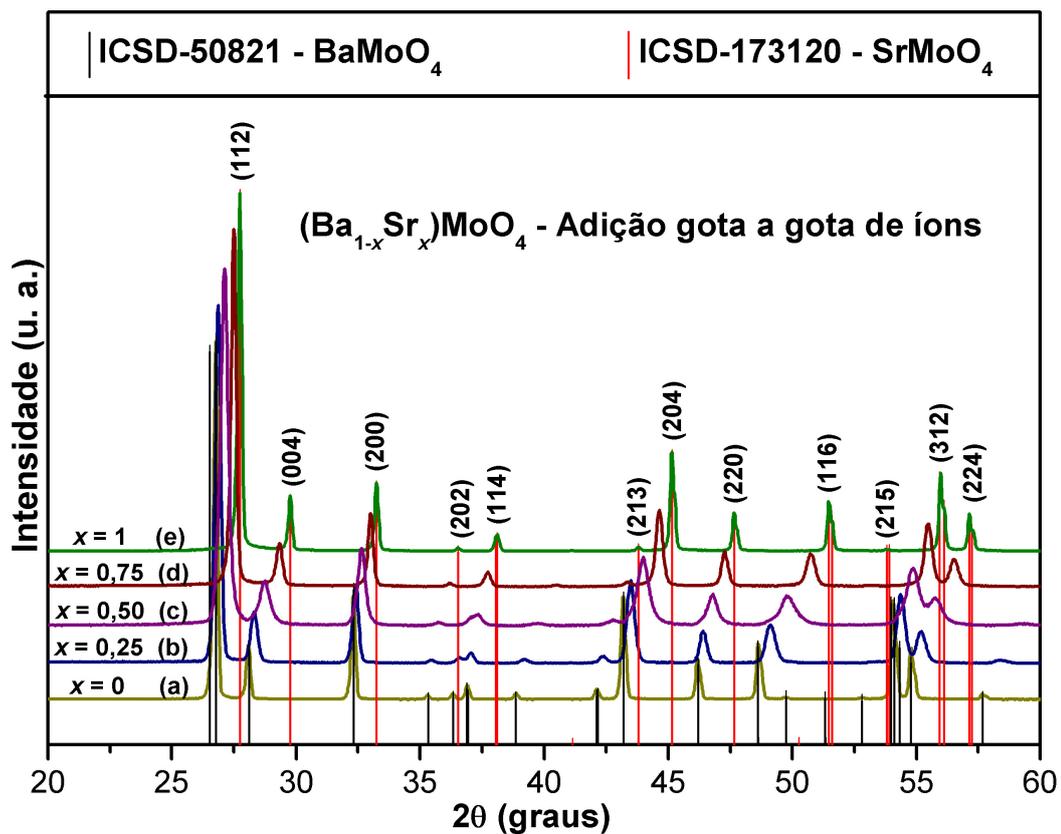


Figura 4.3 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.

Um aspecto bem evidente é o deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores com o aumento na concentração de (x) . Este fenômeno é observado melhor na Figura 4.4, em que foi ampliada a região de 25° a 34° da Figura 4.3. De acordo com a Lei de Bragg é esperado uma redução nos parâmetros de rede com a substituição de clusters de BaO_8 pelos clusters de SrO_8 , já que os clusters SrO_8 possui densidade eletrônica menor. Além disso, nenhuma fase adicional foi observada nestes difratogramas.

Na literatura poucos trabalhos reportam a síntese das soluções sólidas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. M. Sahu e colaboradores [15] sintetizaram este pós pelo método dos precursores poliméricos a temperatura de 900 °C por 6h. Diferentemente, neste trabalho foi possível obter soluções sólidas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ monofásicas a baixíssima temperatura (70 °C) e com baixo custo. Assim, pode-se afirmar que o método de síntese de co-precipitação por adição gota a gota de íons é efetivo na formação destes molibdatos.

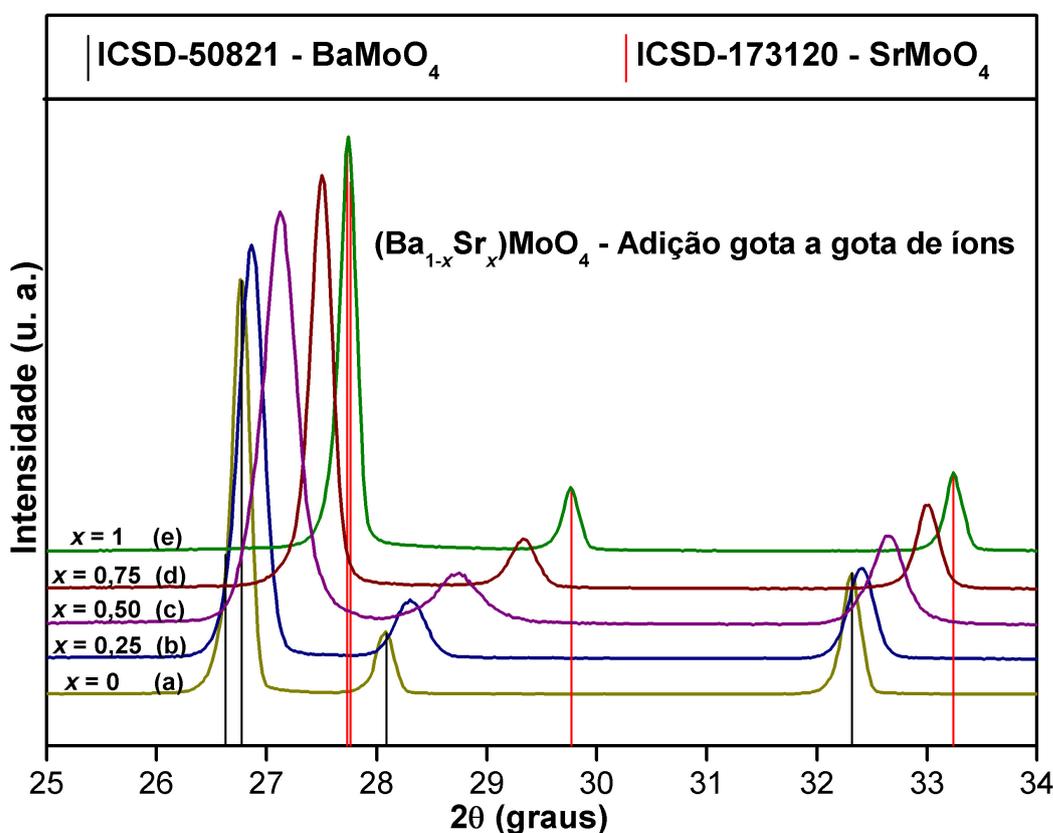


Figura 4.4 Ampliação da região 25° a 34° dos padrões de DRX para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70 °C, pelo método de co-precipitação por adição gota a gota de íons.

4.3.2 Refinamento de Rietveld

Os parâmetros de rede, posições atômicas e ocupação atômica dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a 70 °C pelo

método de co-precipitação (gota a gota) foram determinados por refinamento estrutural usando o método de Rietveld. A Figura 4.5 ilustra o resultado gráfico do refinamento.

Esses gráficos consistem da sobreposição do padrão observado (mostrado por pontos) e o padrão calculado (mostrado por uma linha contínua), segmentos de linha verticais que mostram as posições dos picos de Bragg para cada fase, e mais abaixo está a diferença entre o difratograma observado e o calculado.

A intensidade dos picos foi ajustada adequadamente aos padrões ICSD No. 50821 para ($x = 0; 0,25; 0,50$) e ICSD No. 173120 para ($x = 0,75$ e 1), utilizados para o cálculo de Rietveld, apresentando uma diferença maior nas regiões de ângulos mais baixos que estão localizados os picos mais intensos. O aumento da diferença nessa região pode ser relacionado às características dos padrões com picos estreitos e de alta intensidade. No entanto, em geral, a diferença entre os perfis dos padrões de DRX observados e os calculados é muito pequena na escala de intensidade, como ilustrado pela linha ($Y_{Obs} - Y_{Calc}$), havendo uma boa correlação entre os padrões de difração, as intensidades e as posições dos picos de Bragg. Estes resultados de refinamento de Rietveld confirmam as fases puras dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com diferentes composições de (x), como foi observado pela técnica de DRX.

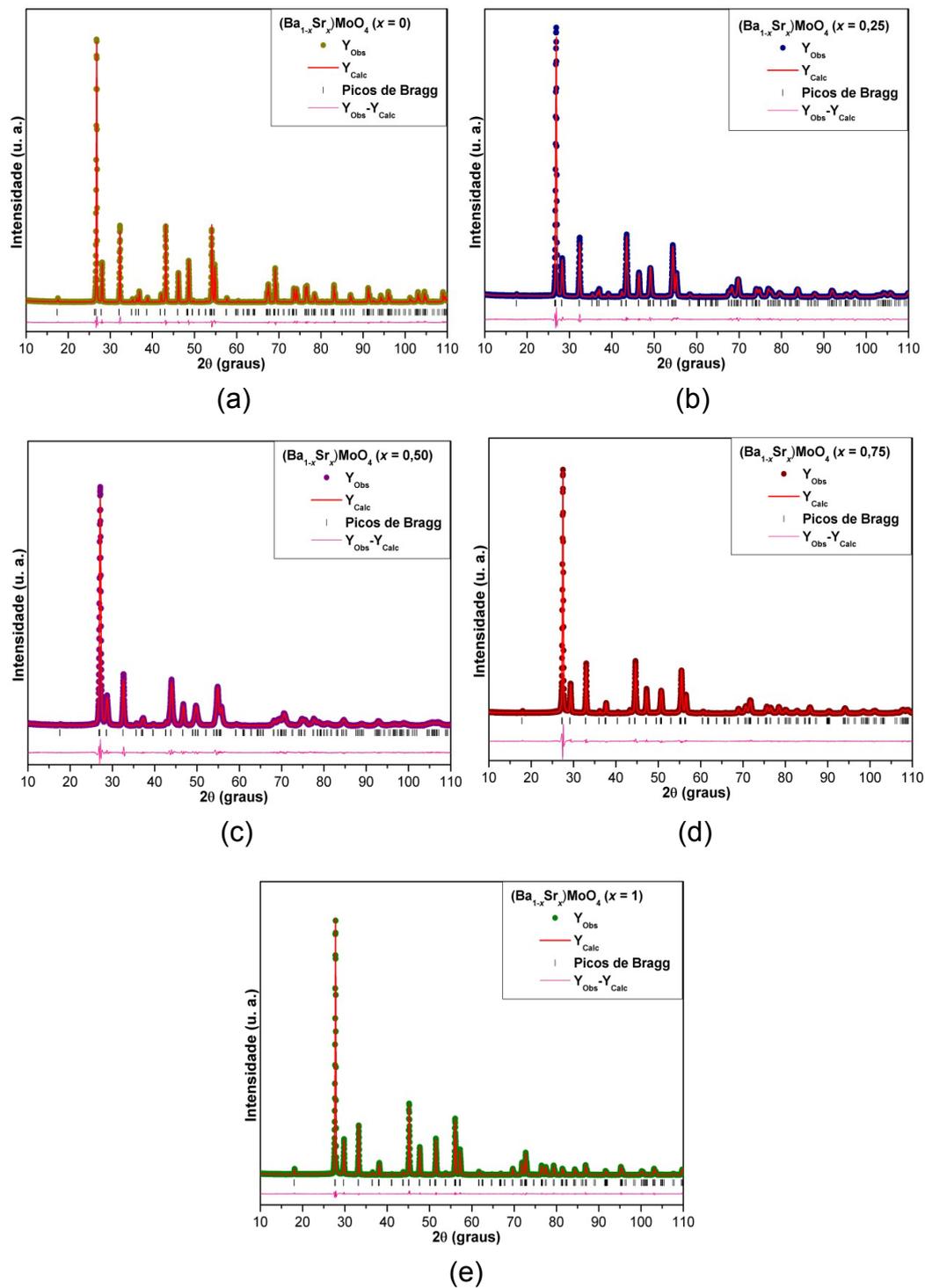


Figura 4.5 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota).

Além da visualização gráfica, a Tabela 4.1 mostra os valores dos índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2). Constata-se que eles estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade do refinamento estrutural.

Tabela 4.1 Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).

$(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
$x = 0$	6,56	9,20	1,66	4,18
$x = 0,25$	6,58	8,98	1,83	3,42
$x = 0,50$	6,09	8,35	1,72	3,35
$x = 0,75$	6,29	8,59	1,92	2,69
$x = 1$	4,83	7,01	1,52	2,27

As Figuras 4.6a e 4.6b ilustram a redução dos parâmetros de rede e do volume das células unitárias dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ obtidos a partir do refinamento de Rietveld com o aumento na composição de (x).

Este resultado indica que a redução nos valores dos parâmetros de rede é devido a substituição dos clusters de $[BaO_8]$ pelos clusters de $[SrO_8]$, que causa a redução na densidade eletrônica no sítio A, da estrutura tetragonal tipo scheelita. Conseqüentemente, deve ocorrer uma contração no volume das células unitárias, como observado na Figura 4.6b.

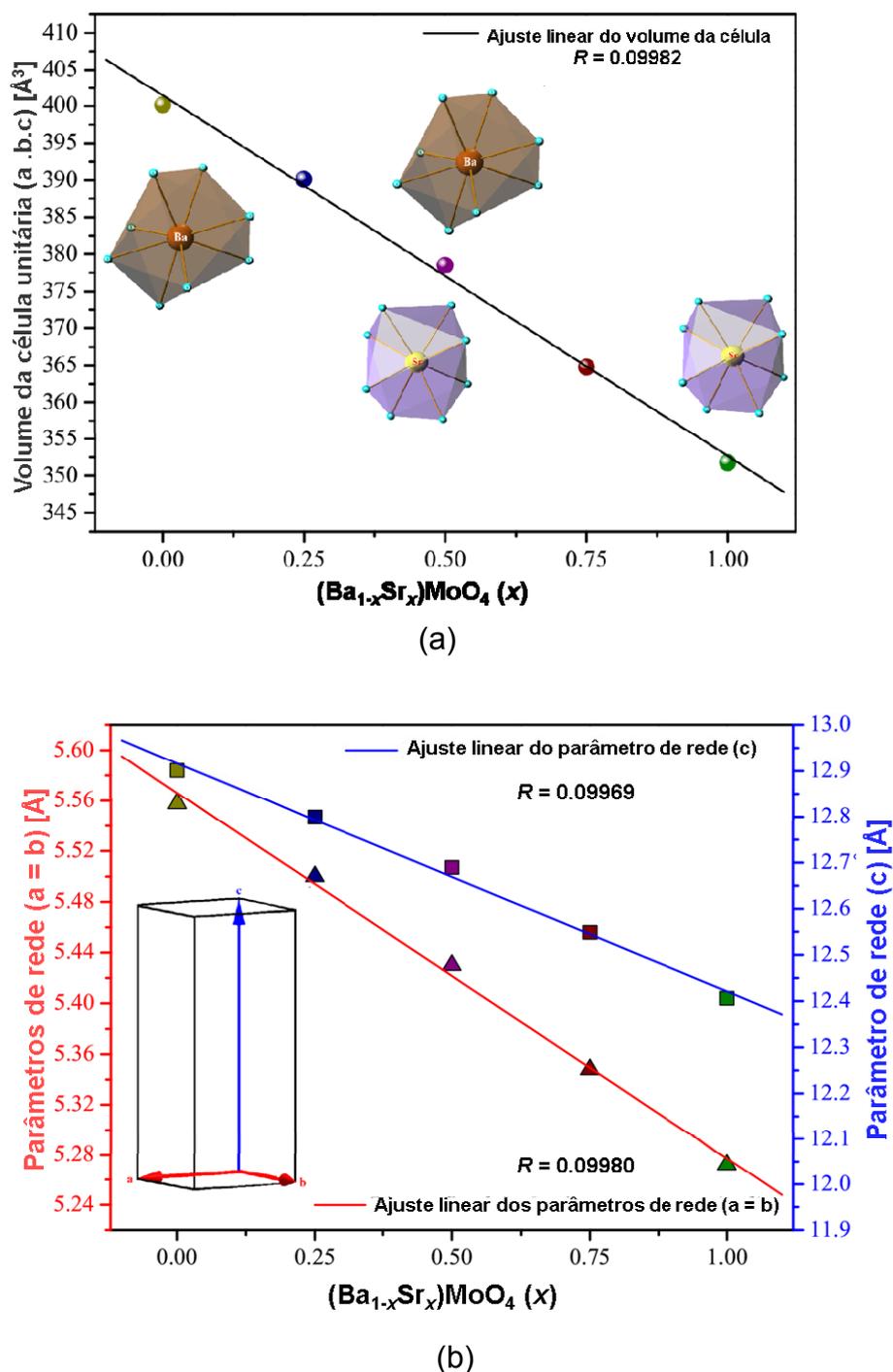


Figura 4.6 (a) Parâmetros de rede e (b) volume da célula unitária dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1)$ sintetizados a 70 °C, pelo método de co-precipitação (gota a gota).

A Tabela 4.2 ilustra as ocupações e posições atômicas para cada átomo presente na rede cristalina dos molibdatos. Foram observadas algumas

variações nas posições atômicas relacionadas aos átomos de oxigênio, enquanto os átomos de bário, estrôncio e molibdênio permaneceram em posições fixas. Estes resultados indicam distorções nas posições dos átomos de oxigênio dentro da rede cristalina.

Tabela 4.2 Ocupação e coordenadas atômicas obtidas pelo refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	Átomo	Posições de Wyckoff	Ocupação Atômica	Coordenadas atômicas (x,y,z)
$x = 0$	Ba	4b	1	0;0,250;0,625
	Mo	4a	1	0;0,250;0,125
	O	16f	1	0,228;0,135;0,049
$x = 0,25$	Ba	4b	0,727	0;0,250;0,625
	Sr	4b	0,273	0;0,250;0,625
	Mo	4a	1	0;0,250;0,125
	O	16f	1	0,234;0,129;0,048
$x = 0,50$	Ba	4b	0,408	0;0,250;0,625
	Sr	4b	0,592	0;0,250;0,625
	Mo	4a	1	0;0,250;0,125
	O	16f	1	0,228;0,126;0,052
$x = 0,75$	Ba	4b	0,193	0;0,250;0,625
	Sr	4b	0,807	0;0,250;0,625
	Mo	4a	1	0;0,250;0,125
	O	16f	1	0,247;0,120;0,046
$x = 1$	Sr	4b	1	0;0,250;0,625
	Mo	4a	1	0;0,250;0,125
	O	16f	1	0,232;0,113;0,046

Assim, acredita-se que essas variações nas posições atômicas dos átomos de oxigênio podem conduzir a formação de diferentes tipos de distorções nas ligações e ângulos entre os átomos presentes e conseqüentemente, produz diferentes níveis de distorções nos clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ e/ou clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ na rede cristalina [99].

A partir do refinamento de Rietveld, foi possível calcular as geometrias dos comprimentos e ângulos de ligação entre os átomos Ba, Sr, Mo e O. Para exemplificação, foi listado nas Tabelas 4.3 e 4.4, os comprimentos das ligações Mo–O, (Ba,Sr)–O e os ângulos O–Mo–O, O–(Ba,Sr)–O.

Tabela 4.3 Comprimento Mo–O e ângulos O–Mo–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	Comprimento de Ligação (Å) Mo–O	Ângulos ($^\circ$) O–Mo–O	
		α	β
$x = 0$	1,72	111,98	108,23
$x = 0,25$	1,75	113,29	107,59
$x = 0,50$	1,70	114,78	106,89
$x = 0,75$	1,80	115,13	106,72
$x = 1$	1,74	113,78	107,36

Tabela 4.4 Comprimento (Ba,Sr)–O e ângulos O–(Ba,Sr)–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).

Amostras	Comprimento o ligação (Å)		Ângulos de ligação (°) O–(Ba,Sr)–O							
			α	β	γ	δ	ε	ξ	η	θ
$x = 0$	2,78	2,80	66,71	72,53	74,57	80,89	96,77	130,55	139,84	145,05
$x = 0,25$	2,73	2,74	67,40	72,63	74,82	79,50	97,10	130,49	138,84	145,94
$x = 0,50$	2,71	2,75	67,61	73,37	73,67	80,81	96,52	130,02	140,61	145,26
$x = 0,75$	2,61	2,64	68,59	72,97	75,32	76,97	97,75	130,27	136,92	147,55
$x = 1$	2,62	2,63	67,73	73,44	76,49	79,08	97,53	128,09	137,57	148,59

Os clusters de MoO_4 apresentaram 1 comprimento de ligação e 2 valores de ângulos, e os clusters de BaO_8 e SrO_8 apresentaram 2 comprimentos de ligações e 8 valores de ângulos. Pode-se verificar que ocorreram mudanças nos valores dos comprimentos de ligações e nos ângulos entre as variadas composições (x) dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ em estudo.

4.3.3 Representação das células unitárias dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$

Os valores dos parâmetros de rede e das coordenadas atômicas determinadas pelo refinamento de Rietveld para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ foram utilizados para modelar as células unitárias por intermédio do programa Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization (Versão 3.2g para Windows) [100] As Figuras 4.7 (a-e) ilustram as representações esquemática das células unitárias para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$.

Todas as diferentes composições dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ pertencem a estrutura tetragonal tipo scheelite, com grupo espacial $(I4_1/a)$, simetria de grupo pontual (C_{4h}^6) e quatro fórmulas por célula unitária ($Z = 4$) [101,102]. As Figuras 4.7 (a-e) ilustram as ligações entre os átomos (O–Mo–O, O–Ba–O, and O–Sr–O) projetadas para fora das células unitárias. Em todas essas células unitárias, átomos de molibdênio (Mo) são coordenados a 4 átomos de oxigênio que formam clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$, com grupo de simetria (S_4) , denominados poliedros tetraédricos (4 vértices, 4 faces e 6 arestas). Esses clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ estão ligeiramente distorcidos em cada rede cristalina de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Além disso, essas distorções moleculares nos clusters $[\text{MoO}_4]$ causa mudanças nos ângulos (O–Mo–O) que podem produzir diferentes níveis de ordem-desordem estrutural nas redes cristalinas do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), como constatado pelos dados de Rietveld na Tabela 4.3.

Em adição, para todas as células unitárias, os átomos de bário (Ba) e estrôncio (Sr) estão ligados a 8 átomos de oxigênio que resulta em clusters octaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ com grupo de simetria (S_4) denominados poliedros dodecaédricos (8 vértices, 12 faces e 18 arestas). Assim, os clusters dodecaédricos $[\text{SrO}_8]$ tem a mesma coordenação dos clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]$ no sítio Me e densidades eletrônicas diferentes.

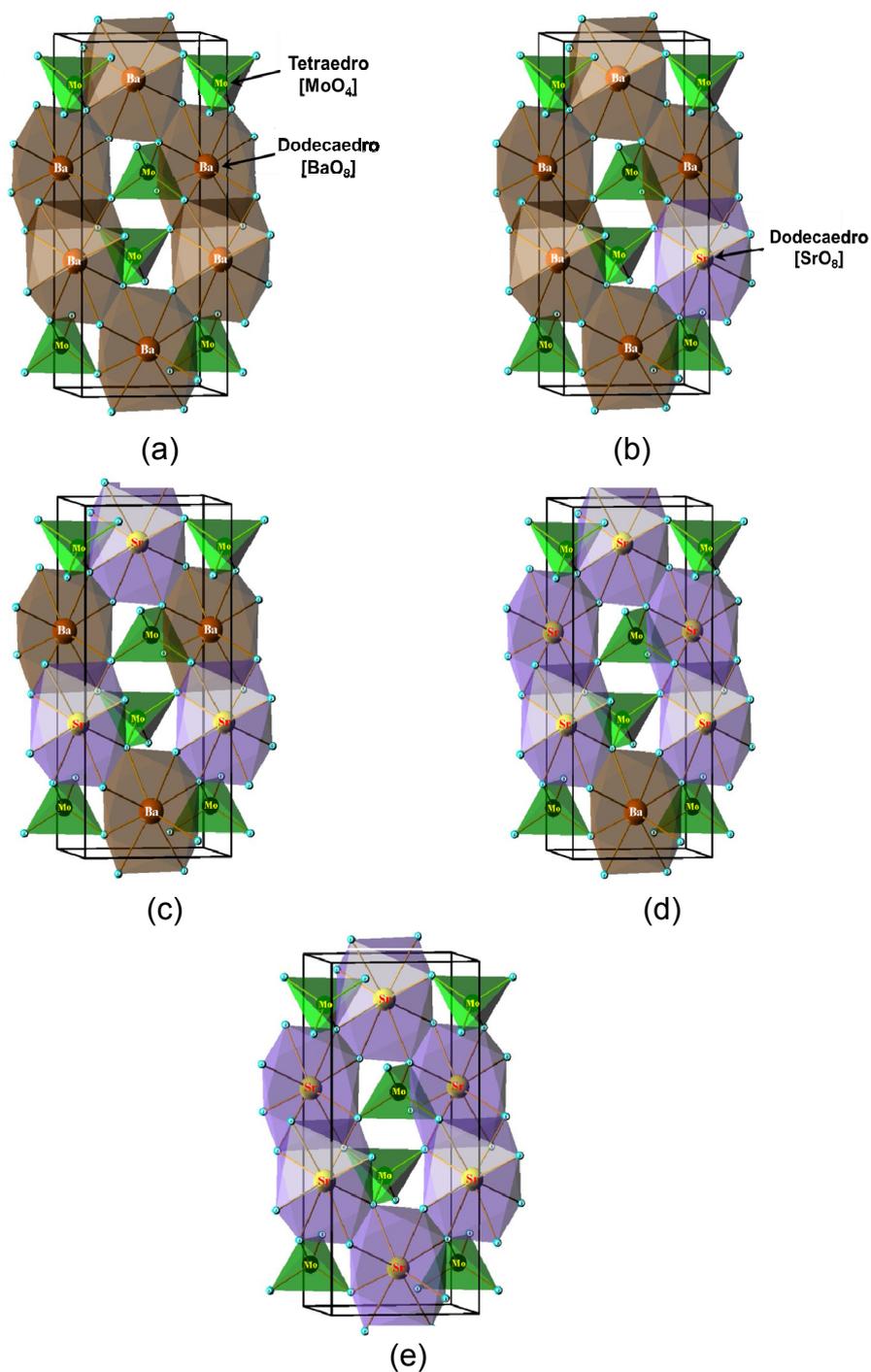


Figura 4.7 Ilustração esquemática das células unitárias tetragonais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizadas a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota) e seus clusters de $[\text{BaO}_8]$ - $[\text{SrO}_8]$ - $[\text{MoO}_4]$.

Essas células unitárias mostram um modelo com base nos dados do refinamento de Rietveld para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos a 70°C pelo método de co-precipitação (gota a gota). Este método de síntese apresentou-se eficaz para a substituição de átomos de bário por átomos de estrôncio na rede cristalina do BaMoO_4 que forma um arranjo homogêneo local a curta distância de clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ no sítio Me da rede cristalina tetragonal.

4.3.4 Espectroscopia FT-Raman

Neste trabalho, a investigação por espectroscopia Raman revelou o efeito da substituição dos íons Ba^{2+} por íons Sr^{2+} nos modos vibracionais ativos Raman da rede cristalina do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. De acordo com o cálculo de teoria de grupo, molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelite contem 26 diferentes modos vibracionais (Raman e infravermelho) que estão representados pela equação 4.1[103,104].

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (4.1)$$

As vibrações, A_g , B_g e E_g são modos ativos no Raman, enquanto os modos, $4A_u$ e $4E_u$ são detectados em frequência do infravermelho. As três vibrações B_u são modos abrandados. Os modos $1A_u$ e $1E_u$ são modos de vibração acústica. Portanto, é esperado 13 modos vibracionais ativos no Raman e 8 modos vibracionais no infravermelho, como indicado nas equações abaixo.

$$\Gamma_{\text{Raman}} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (4.2)$$

$$\Gamma_{\text{Infravermelho}} = 4A_u + 4E_u \quad (4.3)$$

De acordo com T. T. Basiev et al. [103], os modos vibracionais Raman para molibdatos podem ser classificados em dois grupos, os modos externos e internos. Os modos vibracionais externos estão relacionados aos fónons da

rede que corresponde ao movimento dos clusters $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$. Os modos vibracionais internos estão relacionados às vibrações dos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$ na rede, considerando o centro de massa estacionário. No espaço livre os tetraedros tem um grupo pontual de simetria T_d , porém dentro de uma estrutura scheelita, estes passam a apresentar uma simetria do tipo S_4 . As vibrações destes clusters estão subdivididas em quatro modos internos $[\nu_1(A_1), \nu_2(E), \nu_3(F_2)$ and $\nu_4(F_2)]$, um modo de rotação livre $\nu_{f.r.}(F_1)$ e um modo de translação (F_2).

A Figura 4.8 ilustra os espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).

Esses espectros representam os modos internos ativos Raman relacionados ao estiramento simétrico ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{Mo}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) de clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$ atribuídos como $\nu_1(A_1)$, vibrações de flexão simétrica $\nu_2(E)$, vibração de estiramento assimétrico $\nu_3(F_2)$, vibração de flexão assimétrico $\nu_4(F_2)$ e rotação livre $\nu_{f.r.}(F_1)$ [105]. Os modos externos (ν_{ext}) correspondem à flexão simétrica das ligações nos clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$.

É importante ressaltar que nestes espectros, os modos Raman ativos são estreitos, intensos e muito bem definidos, característicos de sólidos com vibrações de estiramento e flexão com curtas ligações metal-oxigênio dos clusters $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ e clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$. Portanto, é possível concluir que os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ estão estruturalmente ordenados a curta distância.

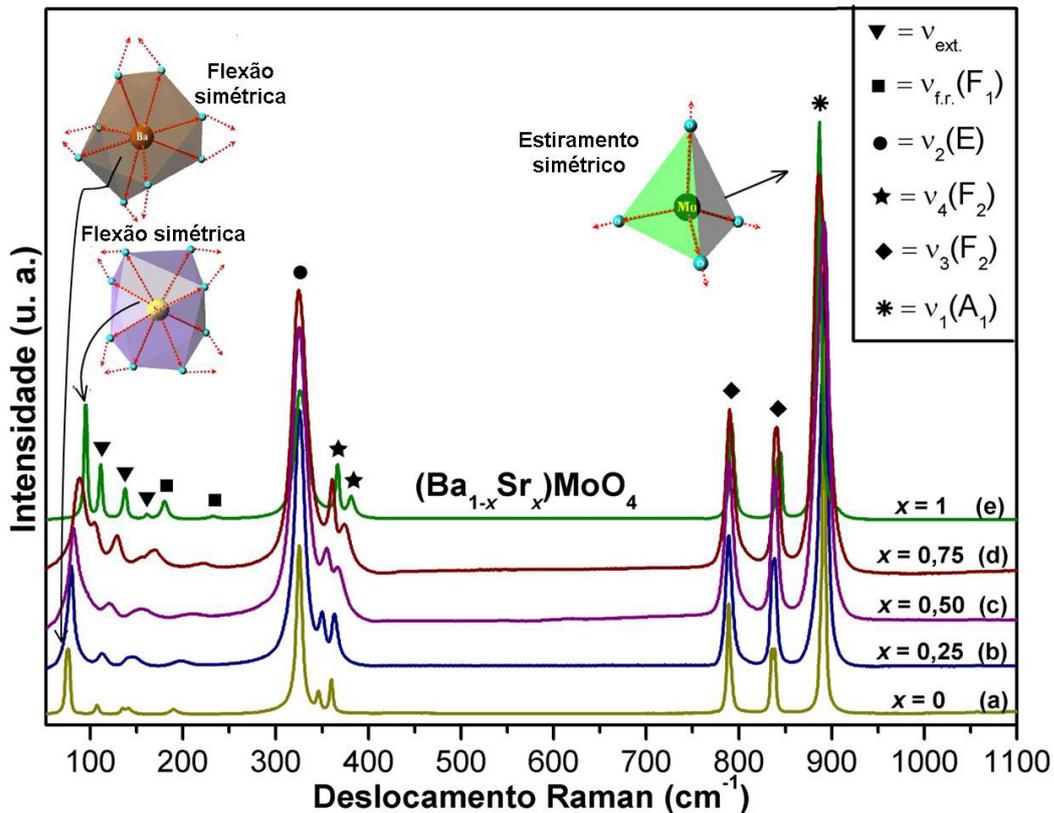


Figura 4.8 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota). O inserte mostra as ligações de estiramento simétrico dos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$ e ligações de flexão simétrica dos clusters $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$.

Observa-se que o aumento na concentração de clusters dodecaédricos $[\text{SrO}_8]$ nas redes cristalinas dos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, produz deslocamentos específicos dos modos Raman ativos. A fim de melhor examinar este efeito, as regiões de $50\text{-}280\text{ cm}^{-1}$, $220\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ e $740\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ dos espectros Raman foram ampliadas, como ilustra as Figuras 4.9-4.11. (Figura 4.9). De acordo com H. Kanamori et al. [106], em cristais tipo scheelita (MeMoO_4), a massa dos cátions Me^{2+} tem influência predominante nas menores frequências de vibrações externas. Esta afirmação está de acordo com os resultados experimentais de espectroscopia FT-Raman apresentados na Figura 4.9. Os modos externos dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ deslocam-se para maiores

freqüências vibracionais com a redução da massa dos cátions Me^{2+} , ou seja, com a substituição de cátions Ba^{2+} por Sr^{2+} . Este comportamento é, provavelmente, devido a metais leves interagir mais fortemente com o grupo iônico MoO_4^{2-} , produzindo maiores constantes de força, aumentando a freqüência dos modos vibracionais.

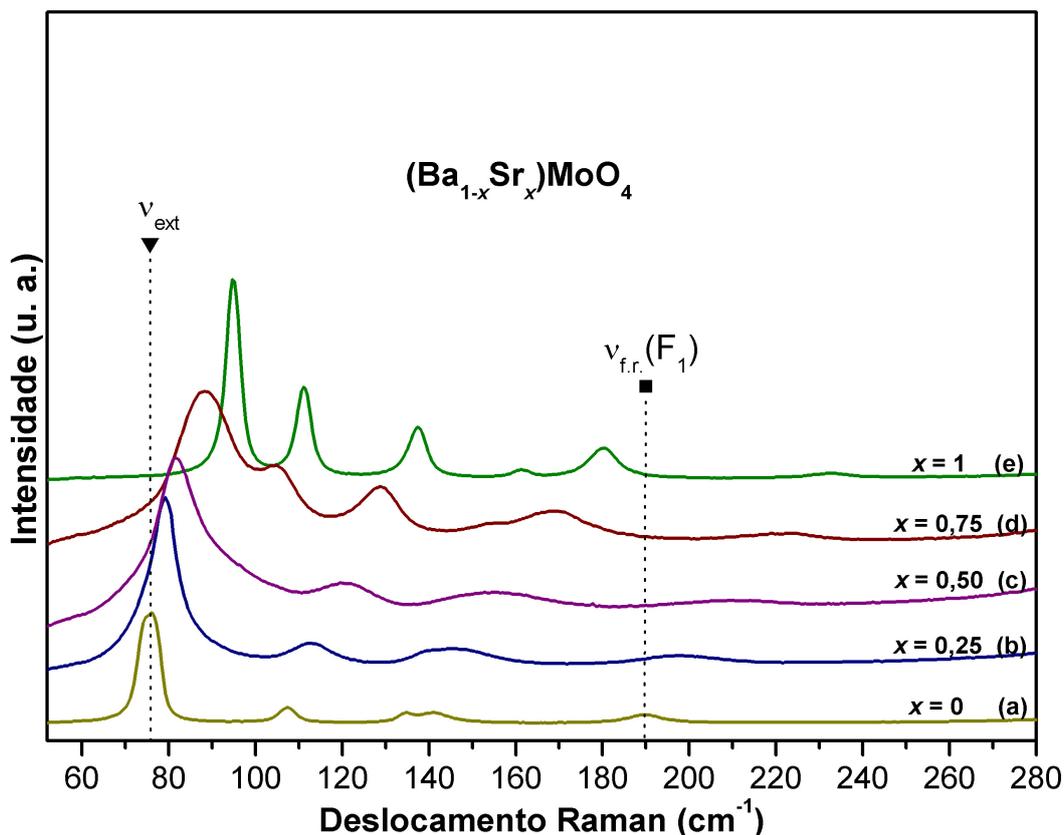


Figura 4.9 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 50 a 280 cm^{-1} dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$.

As Figuras 4.9 e 4.10 ilustram as freqüências dos modos internos em que apenas a freqüência de um modo, $\nu_2(E)$ não é deslocada com a substituição de cátions Ba^{2+} por cátions Sr^{2+} ; no entanto, as outras freqüências de modos internos [$\nu_4(F_2)$, $\nu_3(B_g)$ e $\nu_3(E_g)$] são consideravelmente deslocadas para freqüências maiores. A massa dos cátions Ba^{2+} e Sr^{2+} também pode

influenciar indiretamente as frequências vibracionais internas de clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$. De acordo com os dados obtidos a partir do refinamento de Rietveld, com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} há uma redução dos parâmetros de rede e contração do volume da célula unitária. Consequentemente, há variação nas ligações dos clusters $[\text{MoO}_4]$, $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{BaO}_8]$ influenciando nas constantes de força para alguns modos vibracionais internos.

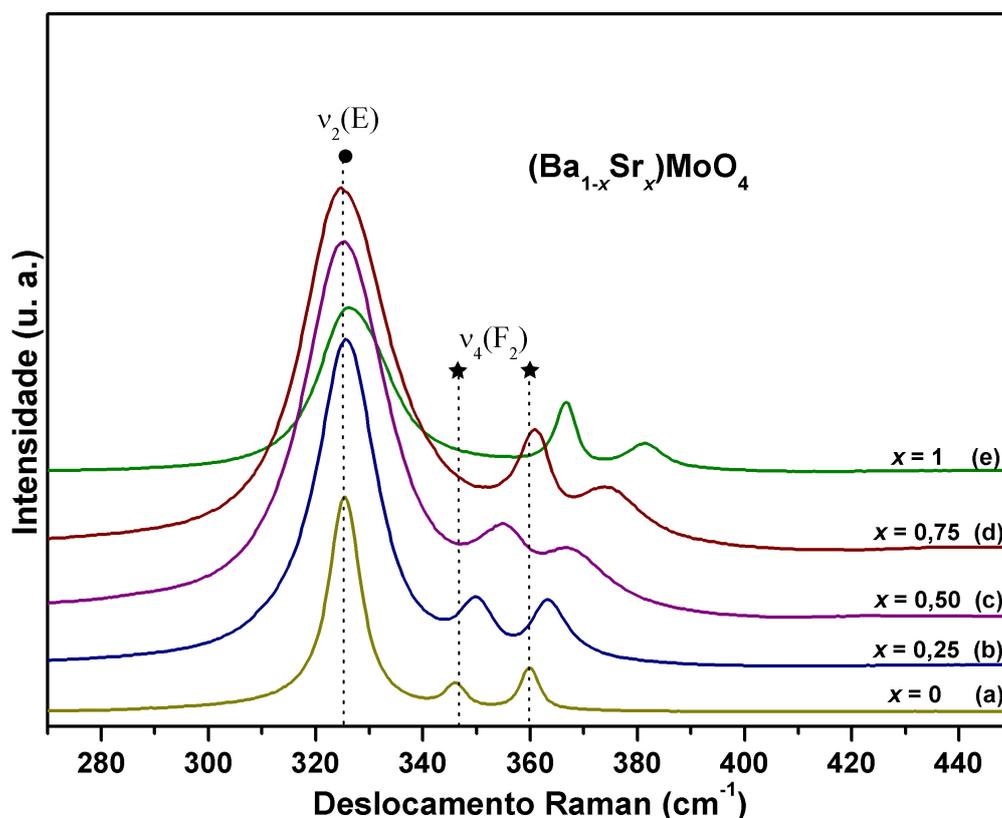


Figura 4.10 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 270 a 450 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

A eletronegatividade dos cátions Ba^{2+} e Sr^{2+} é outro fator que influencia as frequências dos modos vibracionais internos da rede cristalina dos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. O aumento da concentração de cátions Sr^{2+} na rede cristalina, aumenta a eletronegatividade, resultando em maiores constantes de força das vibrações de estiramento em clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ para modos vibracionais de frequências mais altas. Uma situação oposta é observada para

o modo vibracional $\nu_1(A_1)$. Com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} ocorreu deslocamento dos modos Raman para frequências menores.

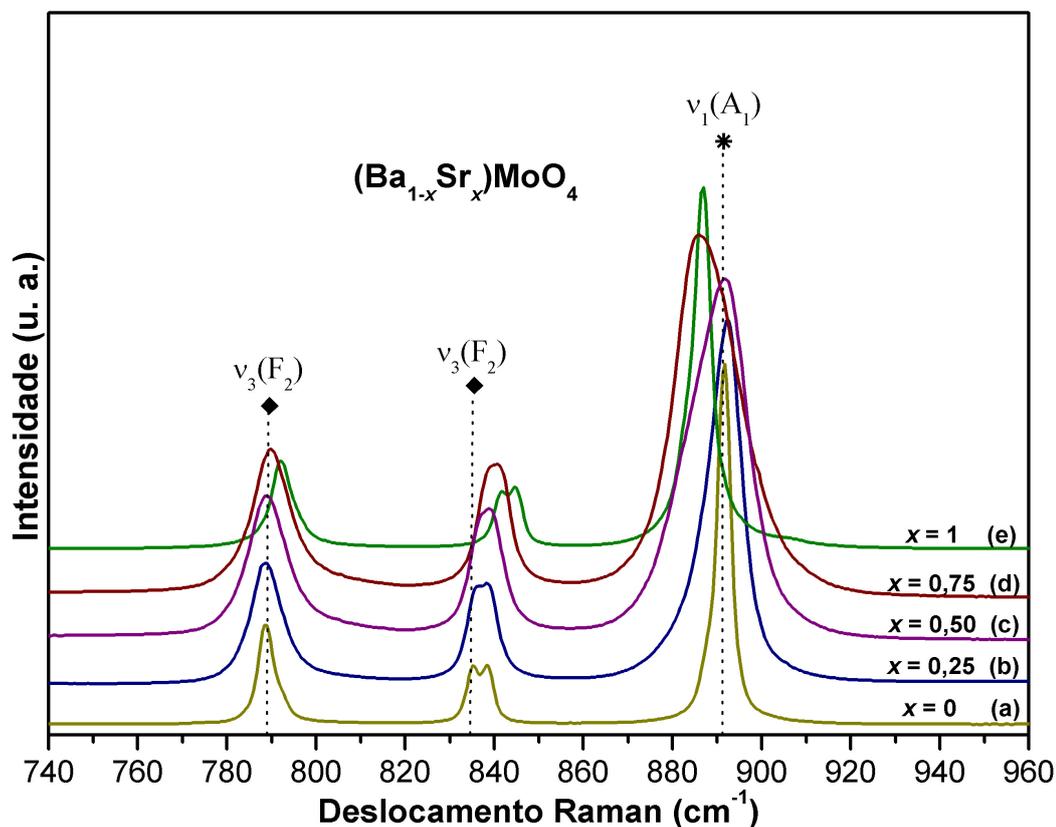


Figura 4.11 Aumento espectral dos modos Raman no intervalo de 740 a 960 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

Todos os deslocamentos dos modos ativos Raman em função do aumento da composição de íons Sr^{2+} podem ser verificados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos neste trabalho com resultados reportados na literatura (em cm^{-1}).

Modos	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$						
	$x = 0$ [107]	$x = 0$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 0,75$	$x = 1$	$x = 1$ [105]
B_g	76	78	84	86	86	84	-
E_g	78	-	-	-	107	97	96
E_g	107	109	114	122	130	113	117
B_g	141	140	145	149	155	163	137
A_g	-	-	-	159	170	181	180
E_g	190	190	197	207	222	232	-
A_g	325	-	-	-	-	-	-
B_g	326	327	327	327	327	327	326
B_g	346	346	350	356	361	367	383
E_g	359	360	363	367	375	381	387
E_g	791	791	791	792	793	795	795
B_g	838	838	840	840	842	845	844
A_g	891	892	892	892	888	886	885

Nesta tabela verifica-se que as frequências Raman coletadas neste trabalho estão bem correlacionadas com resultados publicados anteriormente para o BaMoO_4 e SrMoO_4 [105,107], sendo observados ligeiros deslocamentos em função dos diferentes métodos de sínteses e graus de ordem-desordem estrutural a curta distância na rede cristalina. Estes resultados confirmam que todos os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) obtidos a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação (gota a gota) têm uma estrutura tetragonal do tipo scheelita a curta distância.

4.3.5 Espectroscopia no Infravermelho

A técnica de espectroscopia no IV foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos pós de $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MoO}_4$, com base nas frequências vibracionais das moléculas.

A Figura 4.12 ilustra o espectro IV para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota). Para uma melhor visualização, os modos vibracionais foram listados na Tabela 4.6.

Como foi discutido anteriormente, existem 8 modos vibracionais ativos no infravermelho para os molibdatos com estrutura tetragonal tipo scheelita [104]. Neste trabalho foi identificado 5 modos vibracionais para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ (4 modos internos e 1 modo externo). Os modos internos ativos no IV estão relacionados às vibrações de estiramento assimétrico em clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$, atribuídos como $\nu_3[(1E_u)$ e $(1A_u)]$ que corresponde à forte banda de absorção, vibrações de flexão antissimétrica de ligações em clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$, atribuídas como $\nu_4(1A_u)$ e vibrações de flexão simétricas $\nu_2(1A_u)$. O modo externo $\nu_2(1E_u)$ corresponde ao movimento de torção dos clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ na rede cristalina e são causados pela desordem catiônica [104].

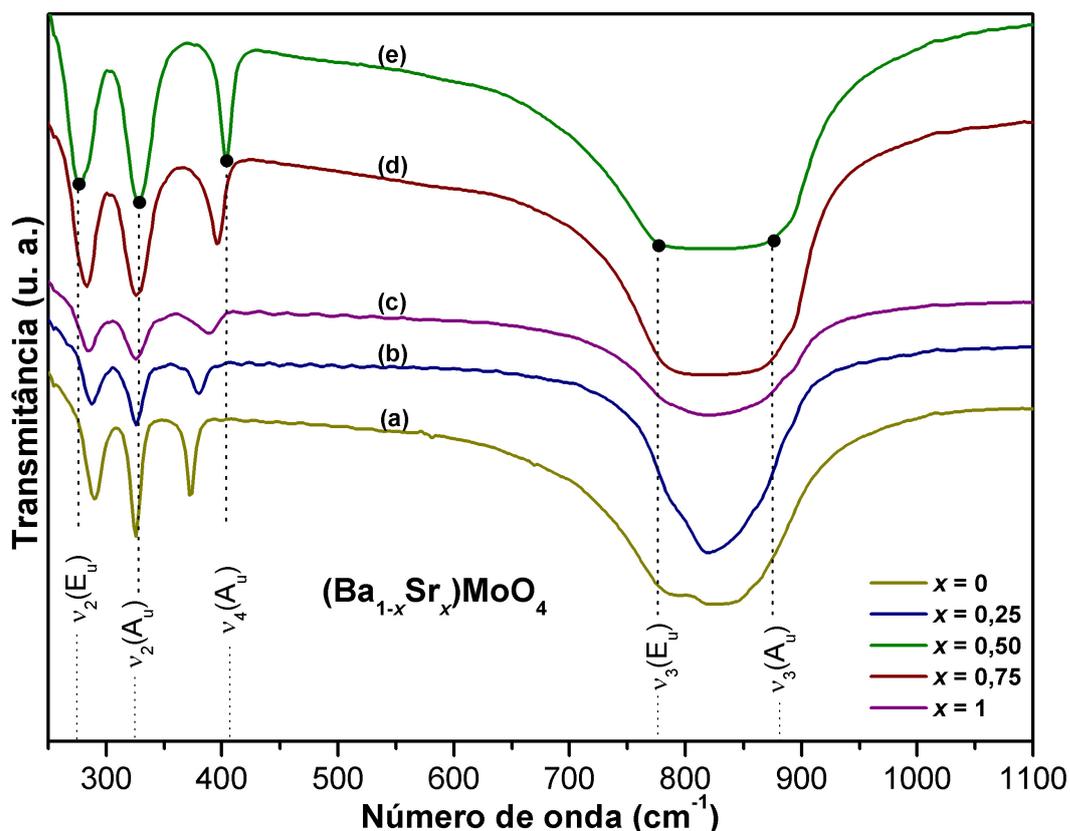


Figura 4.12 Espectros IV no intervalo de 250 a 1100 cm^{-1} dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota). As linhas verticais indicam as posições dos modos ativos no IV.

De acordo com Z. C. Ling, et al [104] há o aparecimento de outros modos vibracionais abaixo de 200 cm^{-1} , sendo por volta de 193 cm^{-1} , correspondente ao estiramento das ligações Sr-O, em 135 cm^{-1} , as vibrações de flexão das ligações Sr-O, e em 73 cm^{-1} as vibrações nos clusters MoO_4 . Porém estas regiões não foram possíveis de serem detectadas pelo equipamento devido ao limite imposto pelo alcance espectral (200 a 1200 cm^{-1}).

Tabela 4.6 Comparação entre os modos ativos IV dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos neste trabalho com resultados reportados pela literatura (em cm^{-1}).

Modos	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$						
	$x = 0$ [8]	$x = 0$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 0,75$	$x = 1$	$x = 1$ [45]
E_u	-	289	287	285	283	276	-
A_u	-	326	326	326	326	326	-
A_u	439	372	378	388	396	403	411
A_u	798	781	783	779	783	788	720
E_u	850	825	837	878	876	874	970

Pode-se observar pelos espectros da Figura 4.12 e os dados da Tabela 4.6, deslocamentos dos modos vibracionais ativos no IV com o aumento na concentração de clusters deltaedrais $[\text{SrO}_8]$ na rede cristalina do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$; somente o modo vibracional de flexão simétrica, $\nu_2(1A_u)$ não desloca. Acredita-se que o deslocamento dos modos vibracionais está relacionado à redução da distância de ligação Mo-O devido à contração da rede cristalina com a substituição de clusters deltaedrais $[\text{BaO}_8]$ por clusters deltaedrais $[\text{SrO}_8]$, com caráter mais covalente. Outro fator responsável por esse deslocamento é a redução na massa do cátion produzindo maiores constantes de força que aumenta a frequência dos modos vibracionais dos cristais.

As posições relativas dos modos ativos no IV mostradas na Tabela 4.6, são comparadas com as posições dos modos ativos no IV para os cristais obtidos por outros métodos como reportado por J. C. Sczancoski et al. [8] e T. Thongtem et al. [45]. Verifica-se que os espectros obtidos neste trabalho estão de acordo com os reportados na literatura, confirmando que os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ possuem estrutura tetragonal, tipo scheelita, sem presença de fases adicionais como também foi observado pelas técnicas de DRX e Raman.

Entretanto, os pequenos deslocamentos entre os modos IV da literatura com relação aos observados neste trabalho, indica distorções nas ligações dentro dos clusters $[MoO_4]$, $[SrO_8]$ e $[BaO_8]$, característico de cristais com desordem a curta distância.

4.3.6 Microscopia eletrônica

A Figura 4.13 ilustra as micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$, pelo método de co-precipitação (gota a gota).

As micrografias FEG-SEM foram de fundamental importância para compreender o processo de evolução morfológica dos cristais de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com variações na composição (x). A Figura 4.13a revela que os microcristais obtidos pelo método de co-precipitação (gota a gota) tem diferentes tamanhos e formas octaédricas. Esta característica morfológica é particular para os cristais de $BaMoO_4$, tipo scheelita, como tem sido recentemente reportado pela literatura [108,109]. A formação dos primeiros núcleos ocorre quando as primeiras gotas de íons Ba^{2+} entram em contato com a solução contendo íons MoO_4^{2-} , seguidos pela agregação de diversos núcleos para formar os primeiros pequenos nanocristais de $BaMoO_4$. Após algum tempo, esses nanocristais originais crescem para microcristais de $BaMoO_4$ com morfologia do tipo octaedros. As últimas gotas de solução com íons Ba^{2+} que entram em contato com a solução contendo íons MoO_4^{2-} , tendem a formar cristais menores [110,111]. Portanto, neste caso, os novos eventos de nucleação (nucleação secundária) podem ocorrer e são caracterizadas pelo aparecimento de pequenos cristais que ainda não cresceram devido terem sido formados no final da reação de precipitação e necessitam de mais material para o crescimento como empregado pela metodologia gota a gota.

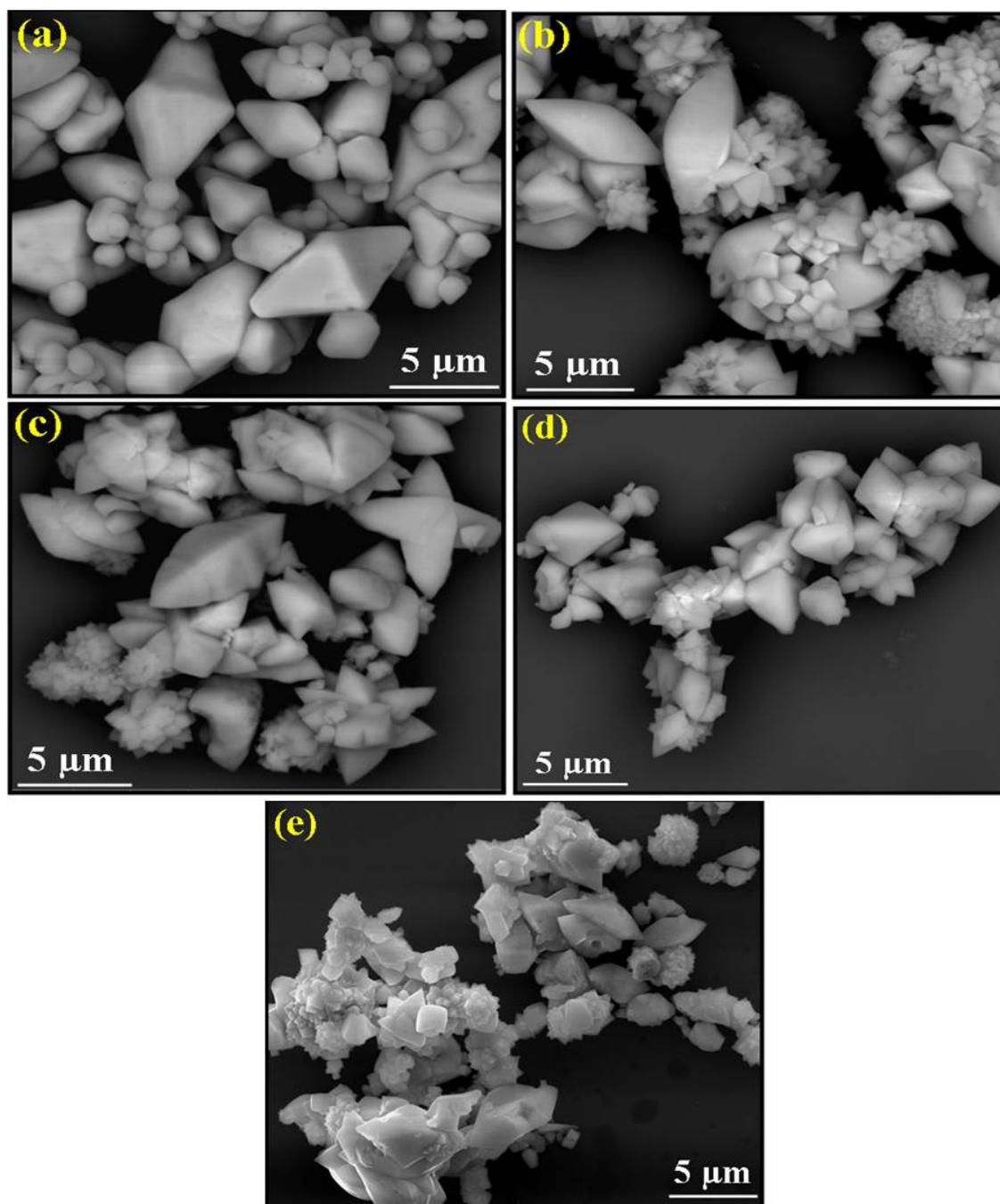


Figura 4.13 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota).

A Figura 4.13b ilustra a influência da adição de íons Sr^{2+} na formação de cristais irregulares de $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MoO}_4)$. Identificou-se dois tipos de morfologias, octaedros menos facetados e deformados e morfologias em forma de flor. A substituição de íons Ba^{2+} por íons Sr^{2+} retarda o processo de crescimento devido a competição entre esses íons para receber pares de elétrons dos íons MoO_4^{2-} . De acordo com J. Wawe et al. [98], em soluções aquosas, o íon Sr^{2+} é menos solvatado quando comparado aos íons Ba^{2+} , assim um menor número de moléculas de água estão associadas aos íons Sr^{2+} em solução, formando uma menor camada de hidratação ao redor desse íon, que facilita a aproximação e interação com os íons MoO_4^{2-} . Esta condição é favorável ao aumento na taxa de nucleação e no processo de nucleação secundária heterogênea. Esta característica particular de cada sal promove o processo de crescimento não homogêneo dos cristais de $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{MoO}_4$. As Figuras 4.13c e 4.13d ilustram uma notável maior diminuição no tamanho médio dos cristais com um maior aumento na concentração de íons Sr^{2+} e a formação de cristais irregulares de $(\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{MoO}_4$ e $(\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{MoO}_4$, respectivamente. Finalmente, são visíveis diversos microcristais aglomerados de SrMoO_4 de diversos tamanhos (Figura 4.13e). Claramente, ao contrário dos microcristais de BaMoO_4 , cristais de SrMoO_4 tendem a formar pequenos cristais.

4.3.7 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

A energia do band gap óptico (E_{gap}) foi calculada pelo método proposto por P. Kubelka e F. Munk [112]. Esta metodologia baseia-se na transformação das medidas de reflectância difusa para estimar os valores de E_{gap} com boa precisão dentro dos limites das hipóteses, quando modelado em três dimensões. Particularmente, é útil em casos limitados de uma camada de amostra infinitamente espessa. A equação de Kubelka-Munk (4.4) para qualquer comprimento de onda é descrita como:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \frac{k}{s} \quad (4.4)$$

Onde $F(R_\infty)$ é a função de Kubelka-Munk ou reflectância absoluta da amostra, $R_\infty = R_{\text{amostra}} / R_{\text{MgO}}$ (R_∞ é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa). Neste experimento, utilizou-se o óxido de magnésio (MgO) como amostra padrão nas medidas de reflectância, k é o coeficiente de absorção molar, e s é o coeficiente de espalhamento. Em uma estrutura de banda parabólica, o *band gap* óptico e o coeficiente de absorção de óxidos semicondutores podem ser calculados pela equação de D. L. Wood e J. Tauc [113]:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_{\text{gap}})^n \quad (4.5)$$

em que α é o coeficiente de absorção linear do material, $h\nu$ é a energia do fóton, C_1 é a constante de proporcionalidade, e n é uma variável que está associada com os diferentes tipos de transições eletrônicas ($n = 0,5$ para permitida direta, $n = 2$, permitida indireta, $n = 1,5$ para proibida direta ou $n = 3$ para proibida indireta). De acordo com J. C. Sczancoski et al. [114] cristais de BaMoO_4 exibiram espectros de absorção óptica governados por transições eletrônicas permitidas diretas entre a banda de valência (VB) e a banda de condução (BC) e apresentaram um *band gap* óptico direto de $E_{\text{gap}} = 4,13$ eV. De acordo com R. Vali [115], cristais de SrMoO_4 tem um *band gap* óptico direto de $E_{\text{gap}} = 3,58$ Estas características são observadas após o processo de absorção eletrônica quando os elétrons localizados no estado de energia máxima na BV passam a ocupar os estados de energia mínima na BC no mesmo ponto da zona de Brillouin. Portanto, propõe-se neste trabalho que os cristais tetragonais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) apresentam resultados experimentais de E_{gap} muito próximos das transições permitidas diretas. Baseado nestas informações, os valores de E_{gap} dos cristais cerâmicos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ foram calculados usando $n = 0,5$ na equação 4.5. Finalmente usando a função de Kubelka-Munk descrita na equação 4.4 e com

o termo $k = 2\alpha$ e $s = C_2$ como constante, obtém-se a equação modificada como indicado na equação 4.6.

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_{\text{gap}}) \quad (4.6)$$

Portanto, encontrando o valor de $F(R_\infty)$ a partir da equação 4.6 e traçando um gráfico de $[F(R_\infty)h\nu]^2$ em função de $h\nu$, foi possível determinar o valor de E_{gap} dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

Uma característica da curva de absorção do UV-Vis é a existência de um decaimento exponencial, a qual é chamada de cauda de F. Urbach [116]. O perfil deste decaimento reflete na densidade de estados de energia existentes na região proibida. Quanto menor for a inclinação da extrapolação linear realizada sobre esta cauda, maior grau de desordem pode possuir o material. Assim, esta desordem pode produzir níveis intermediários de energia na região proibida do material, associada com vacâncias de oxigênio, impurezas, tensões e deformações nas ligações entre os átomos. As diferentes distribuições de níveis energéticos na região proibida estão organizadas em níveis rasos ou profundos, possibilitando inúmeras transições eletrônicas [79,80]. Essa relação de desordem e níveis energéticos pode ser visualizada na Figura 4.14 para materiais com diferentes organizações estruturais.

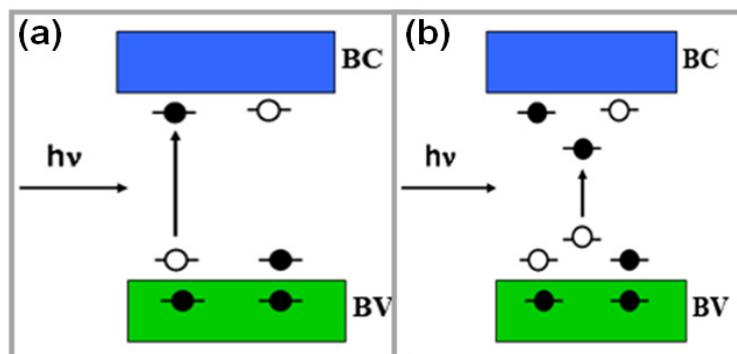


Figura 4.14 *Band Gap* para materiais com diferentes defeitos estruturais: (a) menos desordenado (níveis rasos); (b) mais desordenado (níveis profundos).

As Figuras 4.15 (a-e) ilustram os espectros de UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação (gota a gota) e a Figura 4.15 (f) ilustra os valores da energia do band gap como função da concentração de (x) .

Esses espectros revelam que a energia do *band gap* óptico para todos os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas que é típico de materiais semicondutores com estrutura tetragonal tipo scheelita [117,118]. A borda de absorção óptica exponencial e a energia do *band gap* óptico são controladas pelo grau de desordem estrutural na rede cristalina. A diminuição nos valores de E_{gap} como função da concentração de (x) , pode ser atribuído ao aumento nas distorções das redes locais e outros níveis eletrônicos localizados dentro do *band gap* [119]. Além disso, acredita-se que essas diferenças nos valores de E_{gap} (4,25 – 4,11 eV) nestes cristais são, principalmente, devido aos diferentes níveis de distorções nos clusters $[\text{SrO}_8]$, $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{BaO}_8]$ da rede cristalina tetragonal a curta e média distância. Outro aspecto interessante que contribui para diminuição nos valores de E_{gap} com a substituição de íons Ba^{2+} por íons Sr^{2+} possivelmente está relacionado com a diminuição nos parâmetros de rede e volume da célula unitária causada pelos clusters dodecaédricos $[\text{SrO}_8]$.

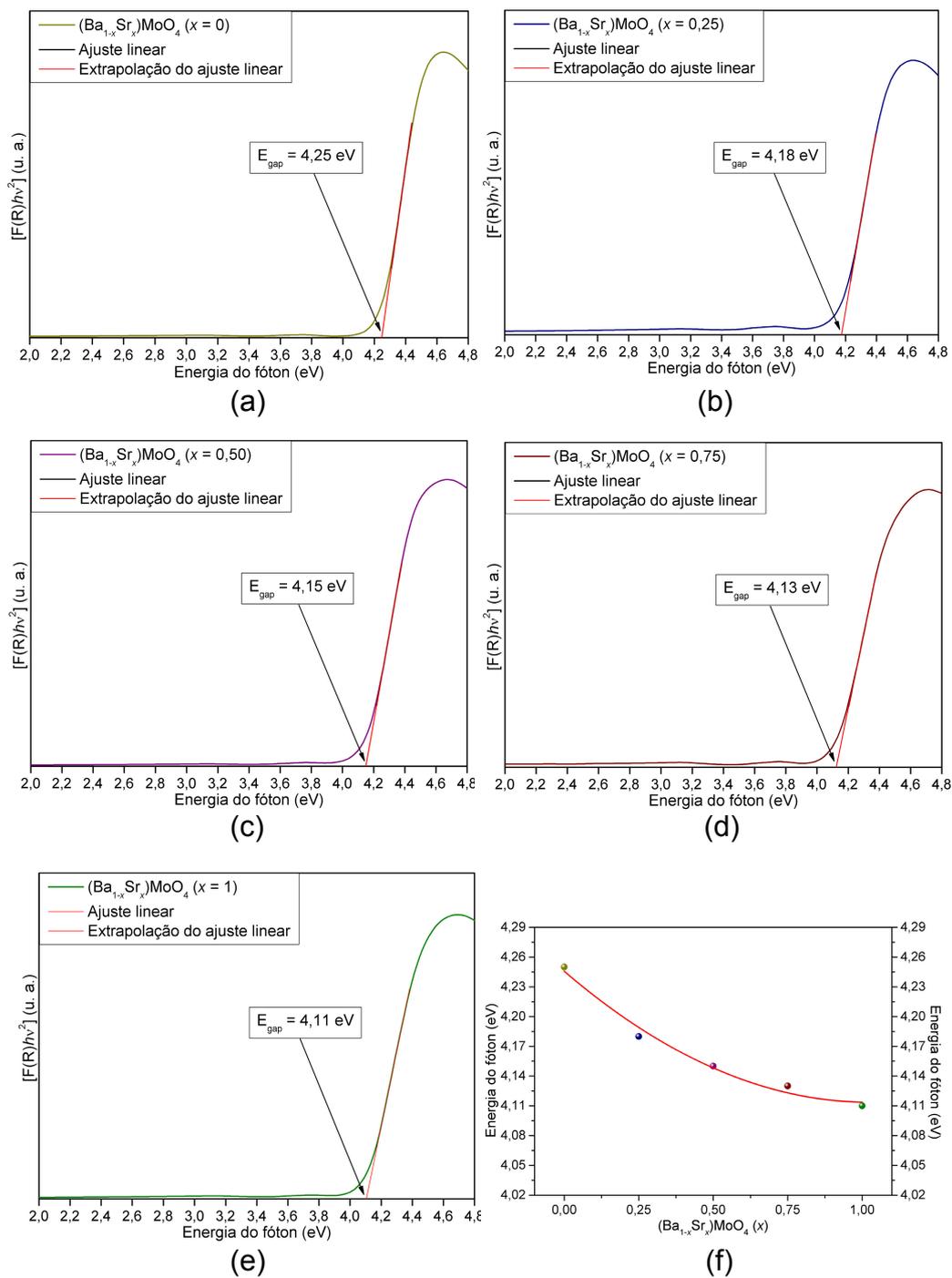


Figura 4.15 Espectro de absorvância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota) e (f) valores de band gap óptico em função da concentração (x .)

4.3.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Foi realizado um estudo do comportamento óptico dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ a partir das medidas de emissão fotoluminescente, de acordo com as diferentes concentrações (x).

A Figura 4.16 ilustra os espectros de FL realizados a temperatura ambiente, para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados pelo método de co-precipitação (gota a gota), excitados com um laser criptônio.

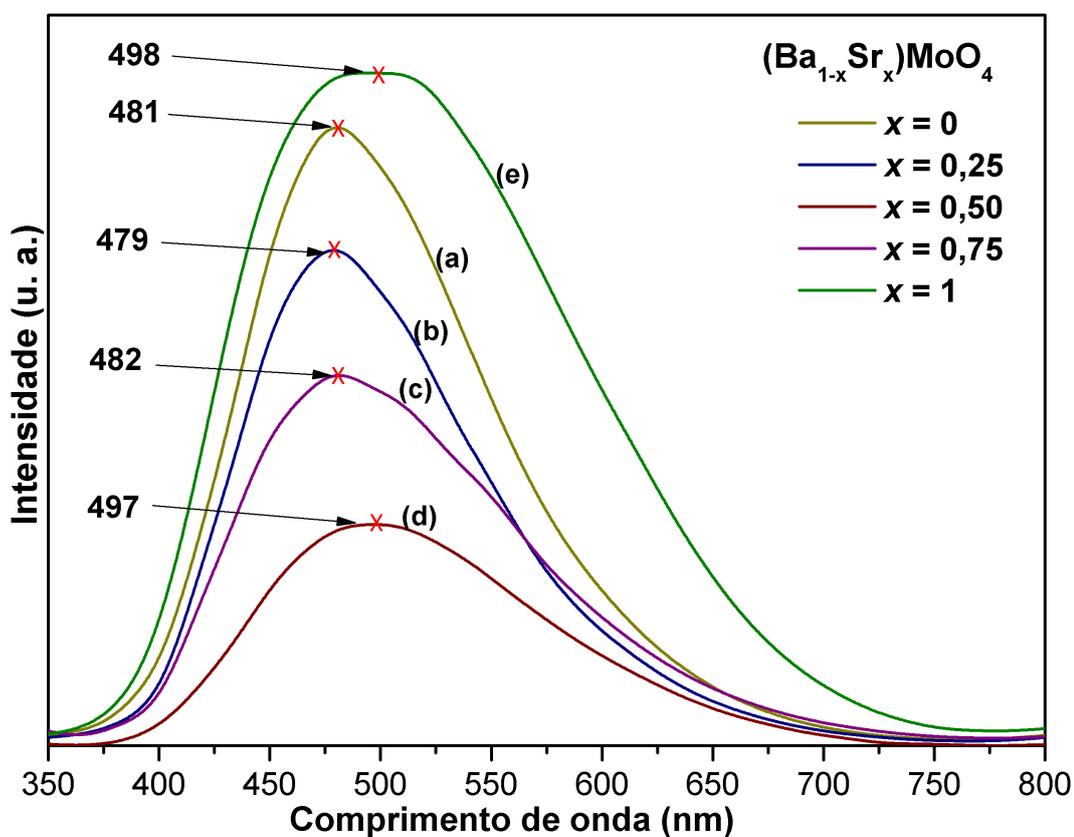


Figura 4.16 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C pelo método de co-precipitação (gota a gota).

Os espectros de FL apresentaram banda larga cobrindo o espectro eletromagnético visível no intervalo de 350 a 750 nm. O perfil da banda de

emissão é típico de um processo multifóton e multinível, isto é, um sistema em que a relaxação ocorre por diversos caminhos envolvendo a participação de numerosos estados dentro do band gap do material [119]. Esses estados estão relacionados a numerosos tipos de defeitos associados diretamente ao grau de ordem-desordem estrutural.

Como pode ser visto na figura 4.16, a diminuição na fotoluminescência das soluções sólidas, $x = 0,25; 0,50$ e $0,75$ é devido a desordem promovida pelos clusters de $[\text{SrO}_8]$ que pode estar relacionado ao aumento de defeitos nos clusters $[\text{BaO}_8]$, $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{SrO}_8]$ e a presença de níveis de energia intermediários dentro do band gap.

Diversas hipóteses tem sido reportadas na literatura [120,121,122,123,124] para explicar os possíveis mecanismos responsáveis pelas propriedades FL e geração da emissão de cor específica dos cristais BaMoO_4 e SrMoO_4 , tais como, controle da morfologia/forma, distribuição de tamanho de partícula, efeito Jahn–Teller nos tetraedros MoO_4^{2-} , crescimento de orientação preferencial, defeitos estruturais, transição de carga dentro dos clusters MoO_4^{2-} e defeitos de superfície. Quanto as propriedades FL das soluções sólidas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, M. Yoshimura e colaboradores [16]reportaram uma intensa emissão FL a temperatura criogênica dos filmes finos de $(\text{Ba}_{0.79}\text{Sr}_{0.21})\text{MoO}_4$.

Os resultados teóricos ressaltam que o processo de quebra de simetria, associado aos efeitos de ordem-desordem, é uma condição necessária para a presença de emissão FL. Essas mudanças estruturais podem ser relacionadas à carga de polarização entre os clusters distorcidos que são capazes de preencher estados eletrônicos excitados. A ideia central para a observação do fenômeno de FL em cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ é a localização e caracterização de estados excitados que podem ser considerados como estados de armadilhamento neste processo. Uma vez que esses estados excitados são preenchidos, eles podem retornar para estados de energias menores ou estado fundamental por intermédio de relaxações radiativas e/ou não-radiativas.

Pode-se identificar dois efeitos na emissão FL dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. O primeiro efeito é intrínseco ao material scheelita e derivado

do volume do material que é constituído por distorções assimétricas nos tetraedros $[\text{MoO}_4]_d$ e nos dodecaedros $[\text{BaO}_8]_d$ e $[\text{SrO}_8]_d$. Esses estados excitados favorecem a população de níveis intermediários dentro do band gap deste material. O segundo efeito é uma consequência dos defeitos de superfície e interface dos clusters complexos que produzem efeitos extrínsecos que também diminui o band gap. A interação entre esses clusters e os defeitos gera uma cor específica de emissão fotoluminescente.

Para compreender melhor as modificações ocorridas nos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ foi realizada a deconvolução dos espectros por intermédio do programa PeakFit, como lustrado pela Figura 4.17. Neste programa uma série de bandas sobrepostas simula o perfil experimental da curva FL, com ajuste da função Voigt área. Os perfis das curvas FL, foram bem ajustados em três bandas, as quais foram fixadas nos comprimentos de onda (452 nm – azul, 501 nm – verde, 564 nm – amarelo), de acordo com a variável, composição (x). A contribuição em área de cada banda é dada na Tabela 4.7.

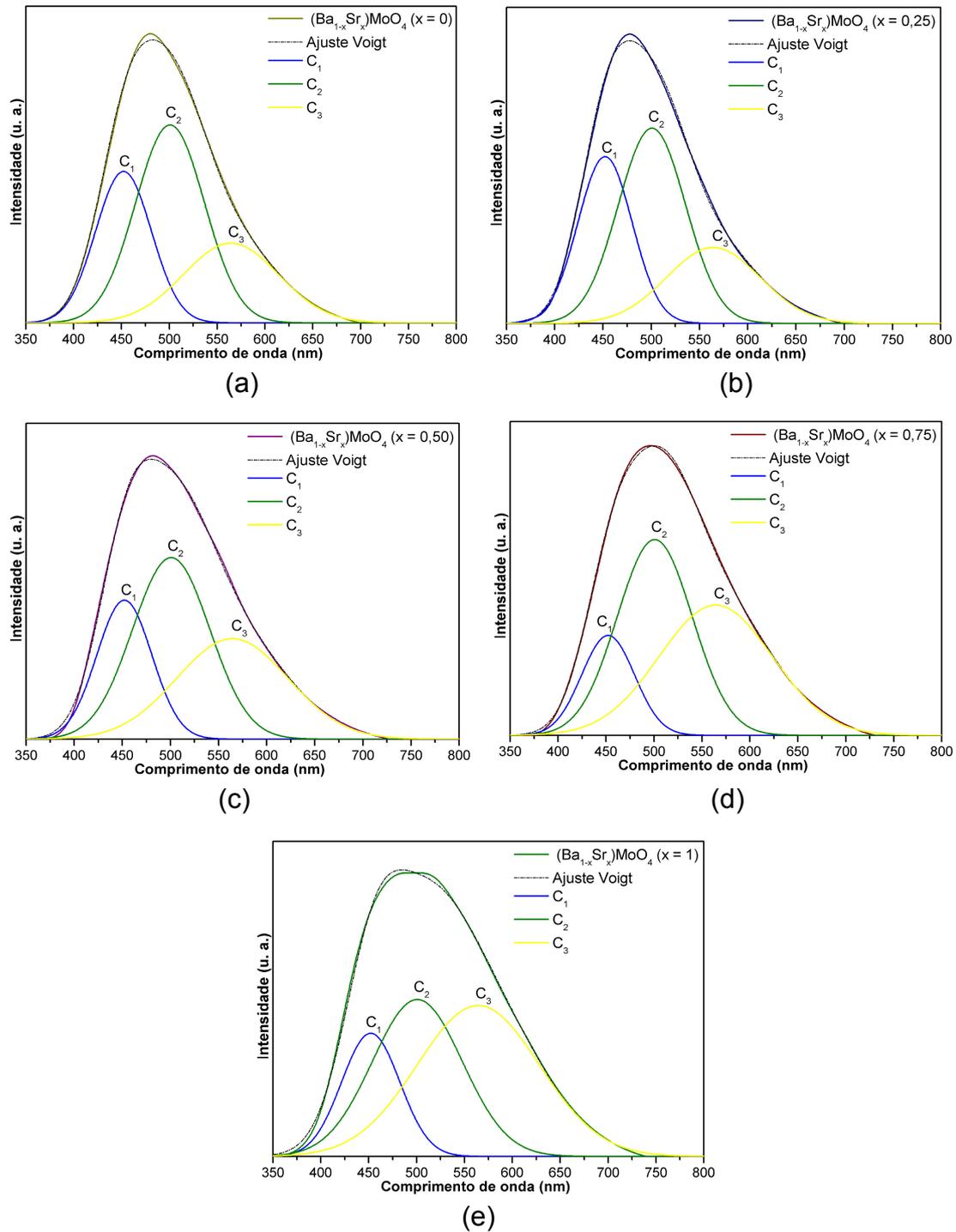


Figura 4.17 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados a 70°C pelo método de co-precipitação (gota a gota).

Tabela 4.7 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$ sintetizados a 70°C , pelo método de co-precipitação (gota a gota).

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	C_1 (Azul)		C_2 (Verde)		C_3 (Amarelo)	
	Centro	Área	Centro	Área	Centro	Área
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
$x = 0$	452	28,4	501	45,9	564	25,6
$x = 0,25$	452	30,8	501	44,9	564	24,3
$x = 0,50$	452	23,3	501	42,7	564	34,1
$x = 0,75$	452	15,2	501	42,3	564	42,5
$x = 1$	452	18,0	501	35,5	564	46,5

Assumindo o pó de BaMoO_4 ($x = 0$) como referência, pode-se observar que a adição de íons Sr^{2+} na rede para formação de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, mostrou que existe distintas contribuições dos defeitos nas componentes de cores nos espectros FL (níveis de energia diferentes). Para o BaMoO_4 , ocorreu uma maior contribuição da banda no verde. Para as demais composições a contribuição significativa dessa banda se mantém, enquanto as bandas com máximo na região do azul e amarelo sofreram uma considerável mudança. O aumento da concentração dos íons Sr^{2+} favorece a emissão no amarelo, indicando um aumento nos níveis energéticos associados a essas transições eletrônicas (buracos profundos) e diminui a contribuição da componente azul, indicando uma diminuição dos níveis energéticos responsáveis por essa emissão (buracos rasos). Pode-se supor que o aumento da concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ favorece uma desordem estrutural neste material. Esta desordem pode produzir níveis intermediários de energia na região proibida do material, diminuindo o valor da E_{gap} , estando de acordo com os valores calculados, como ilustrados na Figura 4.15.

Com base em todas as constatações feitas, propõe-se um modelo ampliado derivado do modelo de banda larga, para explicar o comportamento FL, como ilustrado na Figura 4.18. Antes da chegada dos fótons, os defeitos estruturais a curta $[\text{BaO}_8]$, $[\text{SrO}_8]$ e $[\text{MoO}_4]$ e média $[\text{BaO}_8]-[\text{MoO}_4]$ e/ou $[\text{SrO}_8]-[\text{MoO}_4]$ distância, geram estados localizados dentro do band gap e uma distribuição de carga não-homogênea dentro da célula (defeitos rasos e profundos). Estes níveis de energia são basicamente compostos de orbitais O 2p (banda de valência) e Mo 4d (banda de condução) Após a chegada dos fótons, as mudanças de configuração da rede cristalina e os clusters excitados distorcidos são formados permitindo os elétrons localizados nos menores níveis de energia intermediários (orbitais O 2p) serem armadilhados nos níveis de energia maiores (orbitais Mo 4d) pela absorção dos fótons incidentes. Por último, quando os elétrons decaem para os estados de menor energia por relaxações radiativas, as energias provenientes desta transição eletrônica são convertidas em fótons ($h\nu'$).

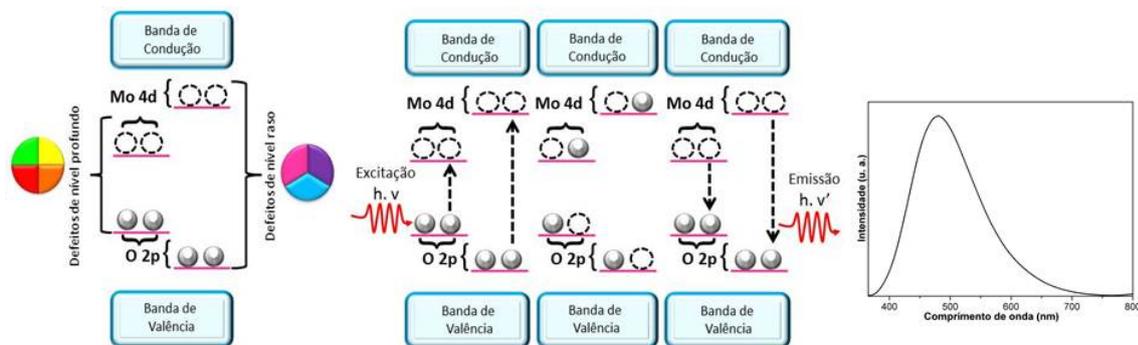


Figura 4.18 Representação ilustrativa do mecanismo para explicar o comportamento fotoluminescente dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

Este modelo representa uma mudança de paradigma para uma melhor compreensão dos fenômenos FL em materiais scheelitas em geral. Embora o pequeno modelo descrito aqui não possa captar toda a extensão do processo óptico, ele revela alguns dos tipos de efeitos de ordem-desordem estruturais antes e após a chegada dos fótons que pode contribuir significativamente para as emissões de FL.

Entretanto, o verdadeiro fator que atua sobre o comportamento FL dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) não está completamente claro. Portanto, um estudo detalhado da estrutura eletrônica dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ ($x = 0,25, 0,50$ e $0,75$) com cálculos ab-initio para verificar a influência de orbitais de átomos de Ba e Sr em propriedades FL desses cristais, será objeto de pesquisas futuras.

4.4 Influência de diferentes solventes nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$

A fim de verificar modificações nas características morfológicas e ópticas dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), foi utilizado outros solventes em substituição parcial da água para a síntese desses materiais. Os solventes utilizados foram 1,4 butanodiol (1,4-BD) e dietilenoglicol butil éter (DGBE). O método de síntese utilizado foi co-precipitação (gota a gota) com a mesma metodologia utilizada para a síntese em meio aquoso dos compostos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com fases puras. O procedimento experimental é descrito a seguir: 1×10^{-3} mols de Na_2MoO_4 foi adicionado em um béquer com 50 ml de 1,4-BT ou BDGE e aquecido a 70°C , com taxa de agitação de 700 rpm. 1×10^{-3} mols de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ e 1×10^{-3} mols de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ foram dissolvidos em um béquer com 50ml de água deionizada a temperatura ambiente. Em seguida esta solução aquosa de íons Ba^{2+} e Sr^{2+} foi adicionada lentamente (gota a gota) à solução de Na_2MoO_4 com solvente (1,4BT ou DGBE). O sistema gota a gota foi realizado com auxílio de uma bomba peristáltica com taxa de fluxo de 10 ml/min. Para todas as composições, a temperatura foi mantida a 70°C por 30min, pH igual a 7 e taxa de agitação constante de 700rpm.

Após a reação de precipitação, as suspensões resultantes foram centrifugadas e lavadas com água deionizada por diversas vezes. Finalmente os precipitados brancos foram coletados e secos a 50°C por 8h em uma estufa. Os pós obtidos foram denominados de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4 - 1,4\text{-BT}$ e $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4 - \text{DGBE}$. Estes pós foram analisados estruturalmente por difração de raios-x, espectroscopia Raman e espectroscopia no IV. O tamanho e forma

das partículas foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura e a análise óptica foi realizada por intermédio da espectroscopia na região do UV-Vis e por espectroscopia fotoluminescente.

4.4.1 Difração de Raios X

As Figuras 4.19 e 4.20 ilustram os padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com diferentes composições ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados a $70\text{ }^\circ\text{C}$ pelo método de co-precipitação com os solventes 1,4-BD e DGBE, respectivamente.

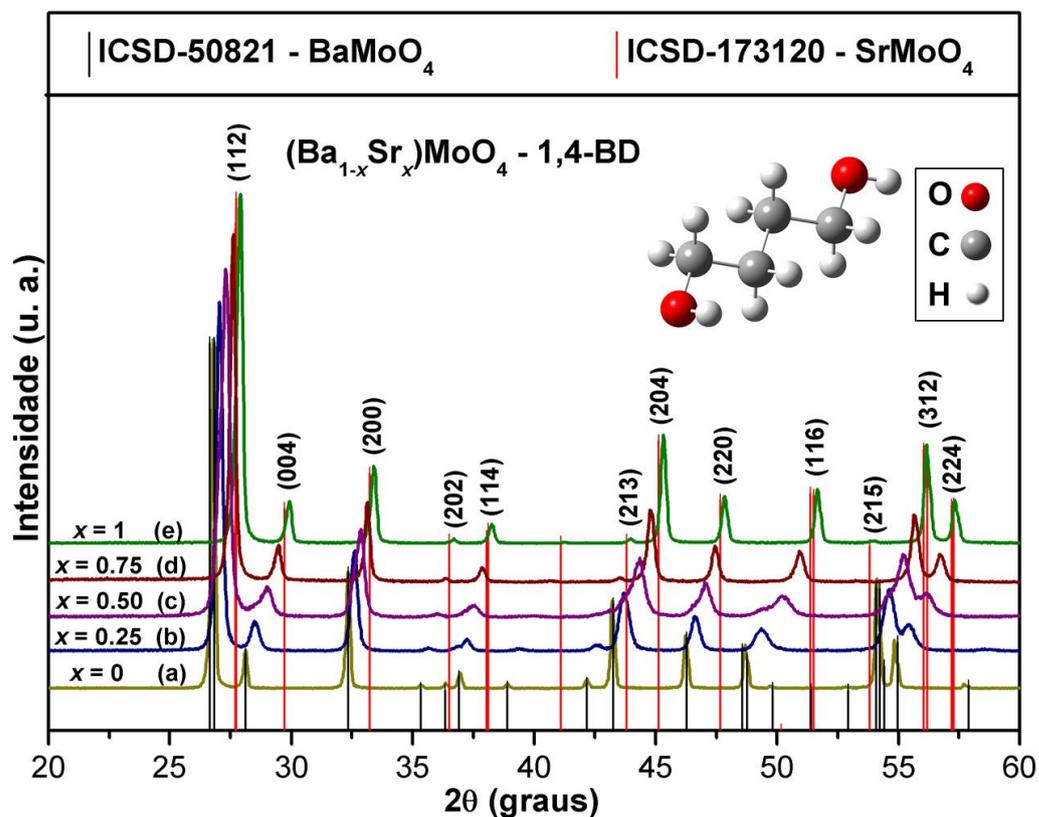


Figura 4.19 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

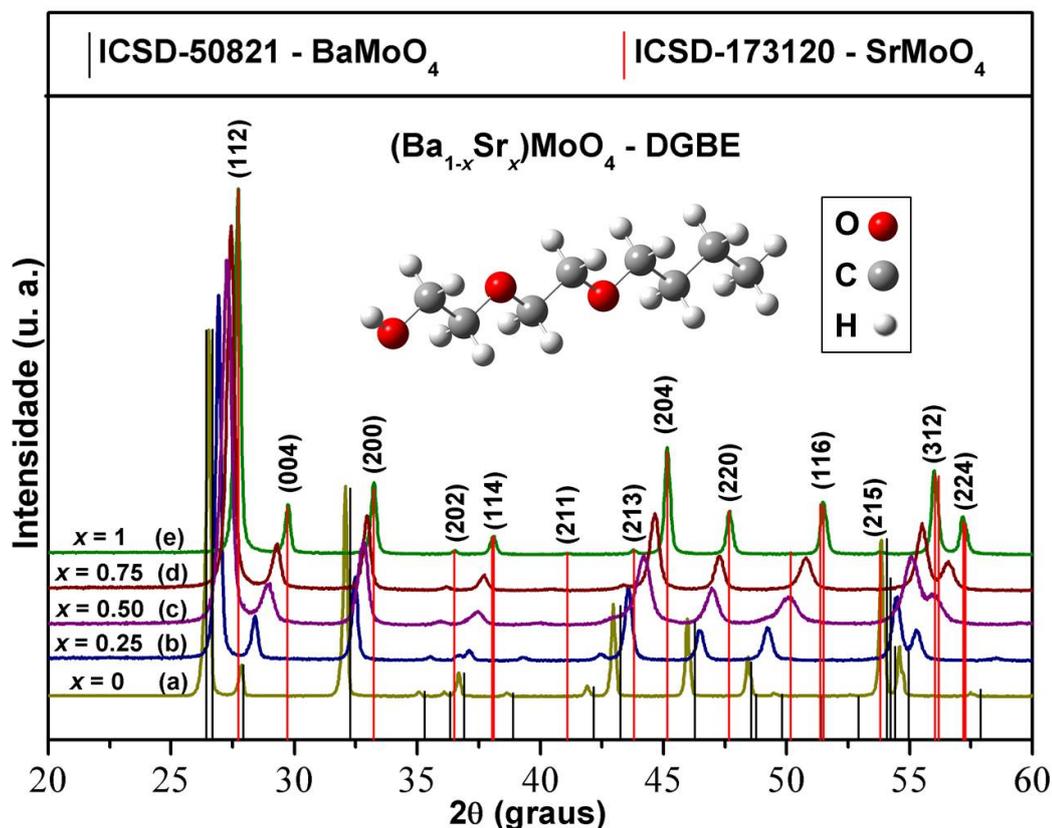


Figura 4.20 Padrões de DRX dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.

A partir dos difratogramas observa-se que todos os pós em diferentes concentrações apresentaram a fase desejada sem a presença de fase adicional. O perfil dos picos de difração intensos, estreitos e bem definidos, indica que estes materiais estão estruturalmente ordenados à longa distância. Todos os picos de difração foram indexados às fichas cristalográficas ICSD No. 50821 e ICSD No. 173120 com estrutura tetragonal do tipo scheelita com grupo espacial $I4_1/a$ ($n^\circ 88$). Nas composições intermediárias houve alargamento dos picos indicando uma redução no tamanho dos cristalitos. Também foi observado, o deslocamento dos picos de difração para ângulos maiores com o aumento na concentração de (x), indicando sucesso na substituição de clusters

BaO₈ pelos clusters SrO₈ na rede dos molibdatos. Este comportamento pode estar associado ao efeito de contração da rede causado pela substituição de íons Ba²⁺ na estrutura scheelita por íons Sr²⁺, onde ambos apresentam densidades eletrônicas diferentes. Para estimar a influência da substituição desses íons nos parâmetros de rede das composições específicas dos pós de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ foram realizadas as análises de Rietveld.

4.4.2 Refinamento de Rietveld

As Figuras 4.21 e 4.22 exibem os refinamentos de Rietveld dos pós de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ com diferentes composições ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), sintetizados a 70 °C, pelo método de co-precipitação com os solventes, 1,4-BD e DGBE, respectivamente. Vale ressaltar que as fichas cristalográficas utilizadas para o cálculo destas amostras foram as mesmas fichas utilizadas para amostras sintetizadas em solução aquosa.

Pode-se observar que há uma boa correlação entre os padrões de difração observados e os padrões calculados, nas intensidades e nas posições dos picos de Bragg. Estes resultados confirmam as fases puras dos pós de (Ba_{1-x}Sr_x)MoO₄ com diferentes concentrações de (x) na presença dos solventes 1,4-BD e DGBE, como foi observado pela técnica de DRX.

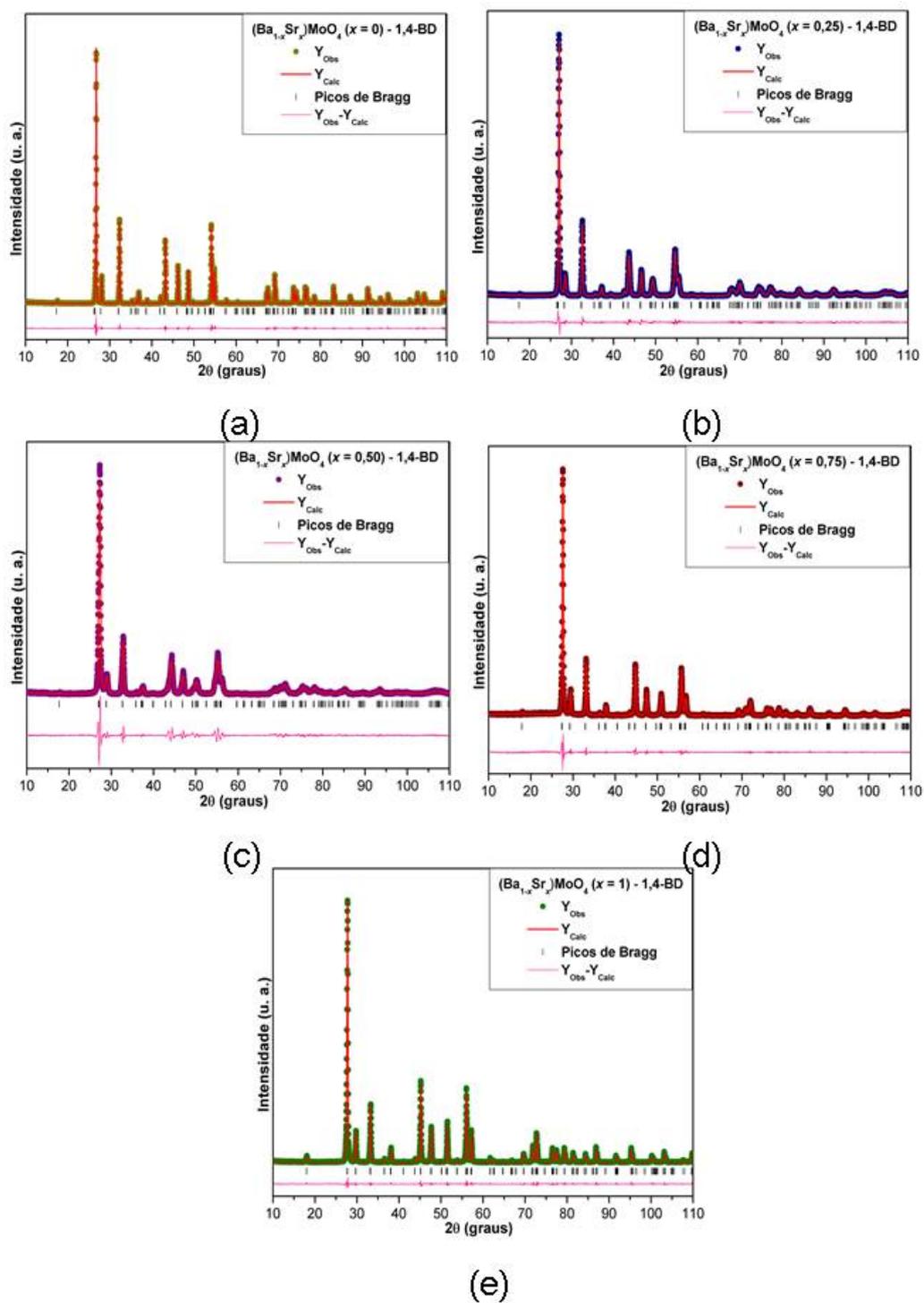


Figura 4.21 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

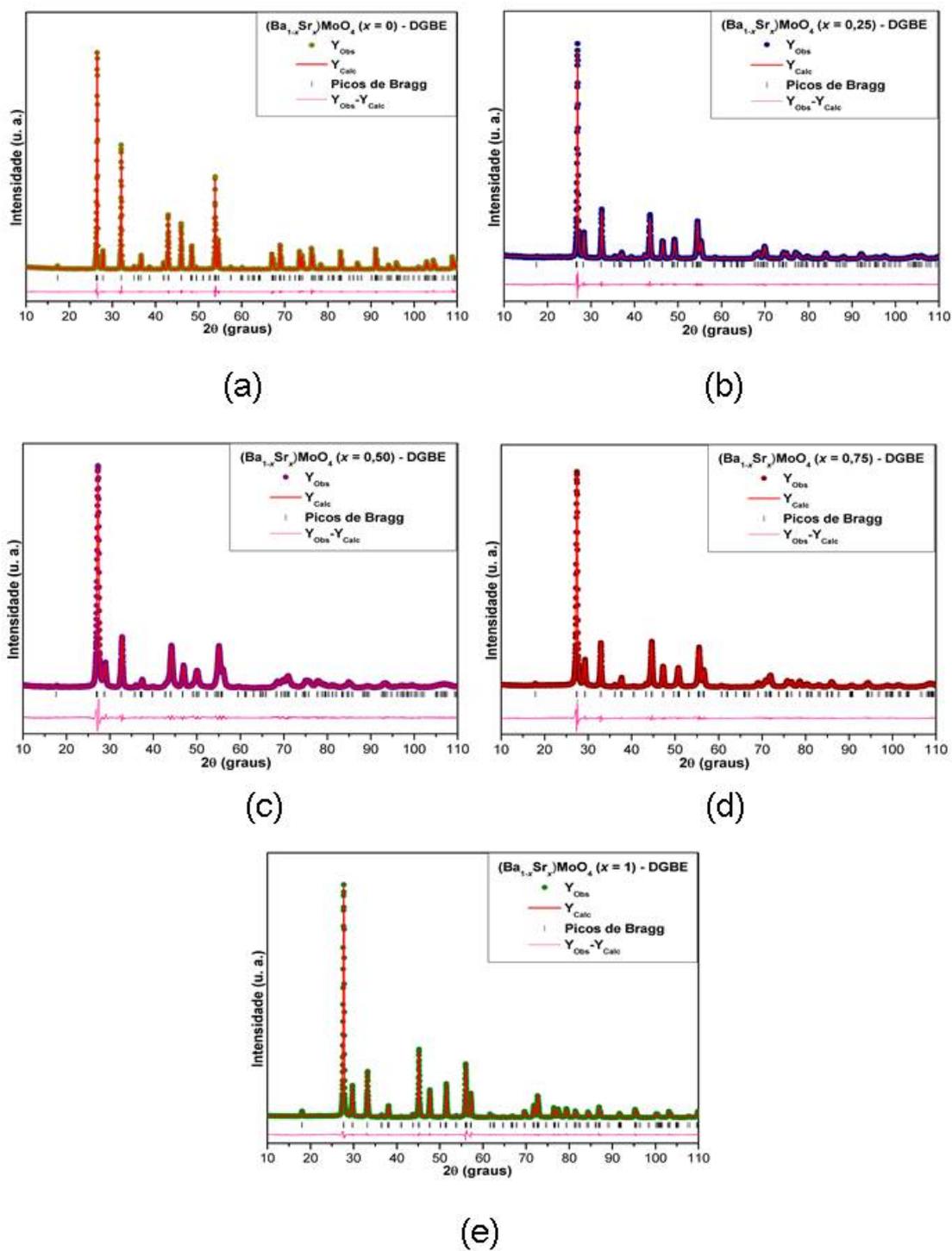


Figura 4.22 Refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.

Os índices estatísticos de qualidade do refinamento (R_p , R_{wp} , R_{Bragg} e χ^2) estão listados na Tabela 4.8. Consta-se que estes índices estão de acordo com os valores aceitáveis para uma boa qualidade estrutural do refinamento.

Tabela 4.8 Índices de qualidade do refinamento de Rietveld dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.

Solvente	$(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$	R_p (%)	R_{wp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
1,4-BD	x = 0	7,71	11,82	1,29	3,32
	x = 0,25	8,02	11,21	1,30	2,63
	x = 0,50	12,09	14,56	1,87	3,35
	x = 0,75	8,19	10,46	1,40	2,35
	x = 1	6,12	9,04	1,29	4,92
DGBE	x = 0	7,08	9,63	1,55	3,48
	x = 0,25	7,47	9,84	1,32	2,86
	x = 0,50	7,14	9,25	1,49	2,28
	x = 0,75	6,46	8,32	1,50	2,91
	x = 1	5,72	8,05	1,55	2,84

A Tabela 4.9 ilustra os valores dos parâmetros de rede, volume das células unitárias e a ocupação atômica dos átomos de bário e estrôncio para os pós, sintetizados com 1,4-BD e DGBE. Pode-se observar uma grande diminuição nos parâmetros de rede e conseqüente diminuição no volume das células unitárias em função do aumento da concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina. Isto ocorre devido os íons Sr^{2+} possuírem uma densidade eletrônica menor em relação aos íons Ba^{2+} . Observam-se ainda diferenças entre os valores apresentados para os dois solventes, já que possuem meios reacionais diferentes.

Tabela 4.9 Parâmetros de rede, volume da célula e ocupação atômica obtidos pelo refinamento de Rietveld dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.

Solvente	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	Parâmetros de rede		Volume (Å^3)	Oc. atômica	
		a = b (Å)	c (Å)		Oc(Ba)	Oc(Sr)
1,4-BD	x = 0	5,58(3)	12,82(3)	399,71(8)	1	0
	x = 0,25	5,53(8)	12,64(1)	387,72(4)	0,801	0,199
	x = 0,50	5,48(5)	12,40(0)	373,19(5)	0,473	0,527
	x = 0,75	5,44(1)	12,21(5)	361,67(1)	0,235	0,765
	x = 1	5,40(0)	12,03(3)	350,91(0)	0	1
DGBE	x = 0	5,58(4)	12,82(5)	399,87(7)	1	0
	x = 0,25	5,54(1)	12,64(8)	388,60(0)	0,720	0,280
	x = 0,50	5,49(7)	12,44(4)	376,04(7)	0,532	0,468
	x = 0,75	5,44(0)	12,20(8)	361,42(4)	0,269	0,731
	x = 1	5,39(9)	12,03(3)	350,77(4)	0	1

As Tabelas 4.10 e 4.11 exibem os valores dos ângulos e comprimentos de ligações para os clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ e dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ presentes nas redes cristalinas dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, calculados a partir do refinamento de Rietveld. Pode-se verificar variações nesses parâmetros, conduzindo a formação de diferentes tipos de distorções nas ligações $[\text{Ba}-\text{O}]$, $[\text{Sr}-\text{O}]$ e/ou $[\text{Mo}-\text{O}]$ e conseqüentemente produz diferentes níveis de distorções nos clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$ e/ou clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ e entre os clusters $[\text{BaO}_8]-[\text{MoO}_4]$ e/ou $[\text{SrO}_8]-[\text{MoO}_4]$ na rede cristalina [23]

Tabela 4.10 Comprimento (Mo–O) e ângulos O–Mo–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com $(x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 \text{ e } 1)$, sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.

Solvente	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	Comprimento de Ligação (Å) Mo–O	Ângulos ($^\circ$) O–Mo–O	
			α	β
1,4-BD	x = 0	1,71	109,81	108,80
	x = 0,25	1,67	110,08	109,17
	x = 0,50	1,65	111,59	108,42
	x = 0,75	1,72	113,07	107,70
	x = 1	1,70	113,67	107,41
DGBE	x = 0	1,72	112,73	107,87
	x = 0,25	1,67	111,48	108,48
	x = 0,50	1,69	114,05	107,23
	x = 0,75	1,68	114,14	107,19
	x = 1	1,72	113,24	107,62

Tabela 4.11 Comprimento (Ba,Sr)–O e ângulos O–(Ba,Sr)–O de ligações dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.

1,4-BD	Comprimento o ligação (Å)		Ângulos de ligação (°) O–(Ba,Sr)–O							
			α	β	γ	δ	ε	ξ	η	θ
x = 0	2,77	2,83	65,67	74,27	74,48	81,50	97,10	129,33	138,84	146,18
x = 0,25	2,78	2,81	65,90	73,49	74,74	82,47	96,61	129,17	140,32	145,44
x = 0,50	2,74	2,77	66,27	72,43	76,58	82,68	96,54	128,03	140,54	146,28
x = 0,75	2,67	2,67	67,33	73,58	75,68	79,81	97,28	128,58	138,29	147,66
x = 1	2,64	2,64	67,47	73,07	76,25	80,20	97,11	128,23	138,81	147,64
DGBE										
x = 0	2,78	2,81	66,92	71,53	74,77	80,94	96,58	131,18	140,42	144,29
x = 0,25	2,79	2,79	66,35	73,46	74,40	82,16	96,54	129,38	140,56	145,32
x = 0,50	2,71	2,75	67,32	73,30	74,45	81,13	96,60	129,35	140,37	145,81
x = 0,75	2,67	2,71	67,35	72,74	75,98	81,09	96,74	128,40	139,94	146,79
x = 1	2,63	2,63	67,44	73,18	76,90	79,63	97,44	127,83	137,82	148,54

4.4.3 Espectroscopia Raman

Nas Figuras 4.23 e 4.24 estão ilustrados os espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), sintetizados com 1,4-BD e DGBE, pelo método de co-precipitação, respectivamente. Os modos ativos Raman estreitos, intensos e bem definidos indicam que os cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ estão estruturalmente ordenados a curta distância.

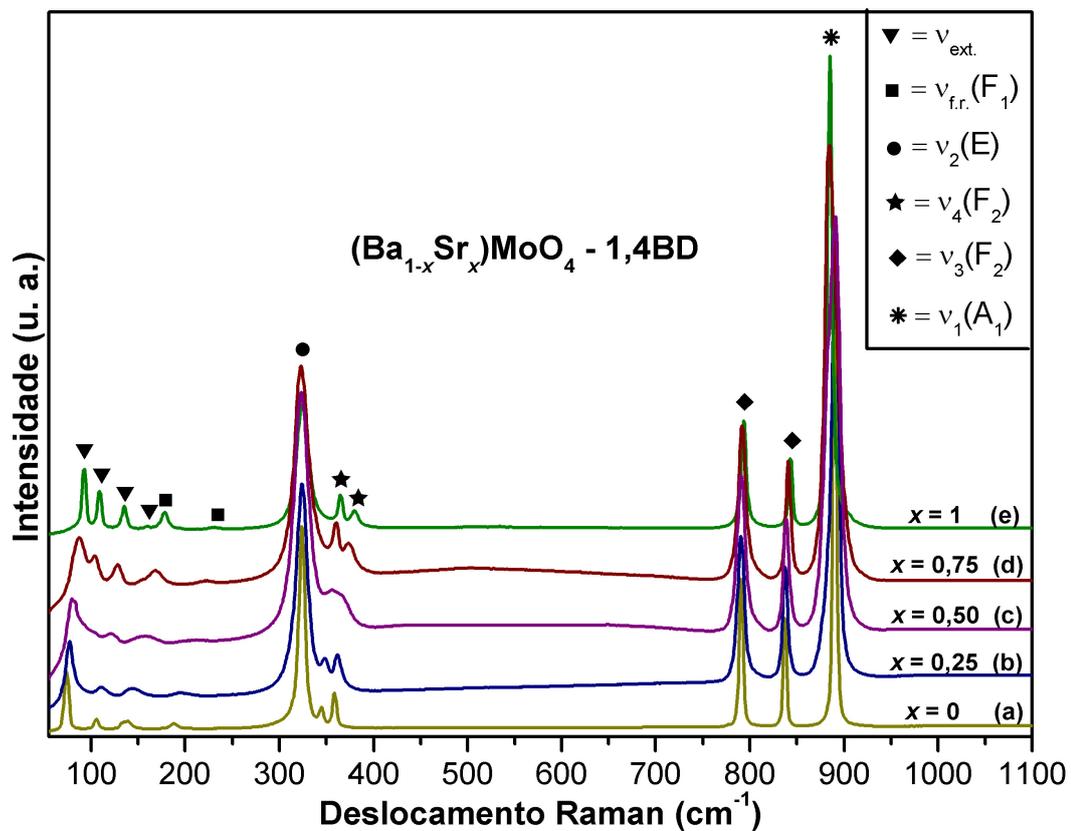


Figura 4.23 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.

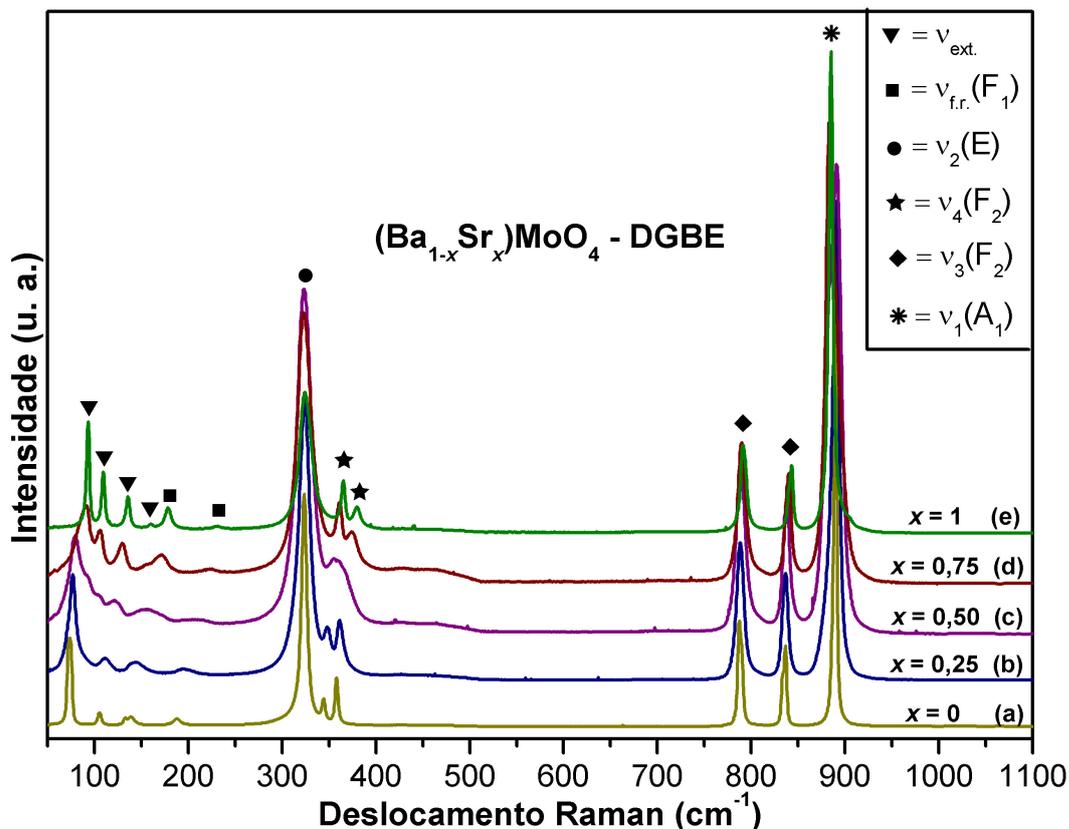


Figura 4.24 Espectros Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.

Como foi visto no subcapítulo 4.3.4 são esperados 13 modos vibracionais ativos no Raman, $[3A_g, 5B_g \text{ e } 5E_g]$. Foram observados nesses espectros de 9 a 12 modos vibracionais, dentre eles os modos externos relacionados aos fônons da rede que corresponde à flexão simétrica das ligações nos clusters dodecaédricos $[\text{BaO}_8]/[\text{SrO}_8]$, e os modos vibracionais internos $[v_1(A_1), v_2(E), v_3(F_2), v_4(F_2) \text{ e } v_{f.r.}(F_1)]$ relacionados às vibrações dos clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ na rede.

As posições dos picos Raman estão mostradas nas Tabelas 4.12 e 4.13 e são comparadas com os modos vibracionais ativos para outros métodos como reportado na literatura [107,105].

Tabela 4.12 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos experimentalmente com 1,4-BD e os resultados reportados na literatura.

Modos	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4 - 1,4\text{-BD}$						
	$x = 0$ [107]	$x = 1$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 0,75$	$x = 1$	$x = 1$ [105]
B_g	76	74	77	80	87	92	-
E_g	78	-	-	91	104	119	96
E_g	107	105	111	121	128	135	117
B_g	141	134	144	158	155	159	137
A_g	-	139	-	-	168	178	180
E_g	190	188	195	-	223	231	-
A_g	325	-	-	-	-	-	-
B_g	326	324	324	323	323	324	326
B_g	346	344	348	356	360	365	383
E_g	359	358	361	366	373	380	387
E_g	791	790	790	791	792	793	795
B_g	838	837	838	838	840	843	844
A_g	891	890	891	891	884	885	885

Tabela 4.13 Comparação entre os modos ativos Raman dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtidos experimentalmente com DGBE e os resultados reportados na literatura.

Modos	$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ – DGBE						
	$x = 0$ [107]	$x = 0$	$x = 0,25$	$x = 0,50$	$x = 0,75$	$x = 1$	$x = 1$ [105]
B_g	76	74	77	79	91	93	-
E_g	78	-	-	92	107	110	96
E_g	107	105	112	106	129	136	117
B_g	141	133	144	122	155	160	137
A_g	-	139	-	156	172	179	180
E_g	190	188	195	215	225	233	-
A_g	325	-	-	-	-	-	-
B_g	326	324	324	323	323	324	326
B_g	346	344	348	355	361	365	383
E_g	359	358	361	361	374	380	387
E_g	791	787	788	789	790	791	795
B_g	838	836	837	838	840	843	844
A_g	891	889	891	891	883	885	885

Os resultados reportados nestas tabelas indicam que todos os modos ativos Raman dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ preparados com os solventes, 1-4BD e DGBE, pelo método de co-precipitação estão relacionados à estrutura tetragonal do tipo scheelita que está em concordância com os resultados reportados na literatura. Verificam-se também deslocamentos das posições relativas dos modos Raman. O aumento da concentração de íons Sr^{2+} causa deslocamentos para maiores frequências vibracionais que podem ter sido causadas por diferentes fatores, tais como: variações dos comprimentos de ligações Ba–O, Sr–O e Mo–O, redução da massa do cátion modificador de rede, aumento da eletronegatividade, proporcionando variações nas forças interatômicas entre os modificadores de rede e o complexo MoO_4^{2-} , gerando maiores constantes de força de interações vibracionais. Apenas um modo

Raman [$\nu_1(A_1)$] foi deslocado para menores vibrações com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina.

4.4.4 Espectroscopia no Infravermelho

As Figuras 4.25 e 4.26 ilustram os espectros no IV dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados pelo método de co-precipitação, na presença dos solventes, 1,4-BD e DGBE, respectivamente.

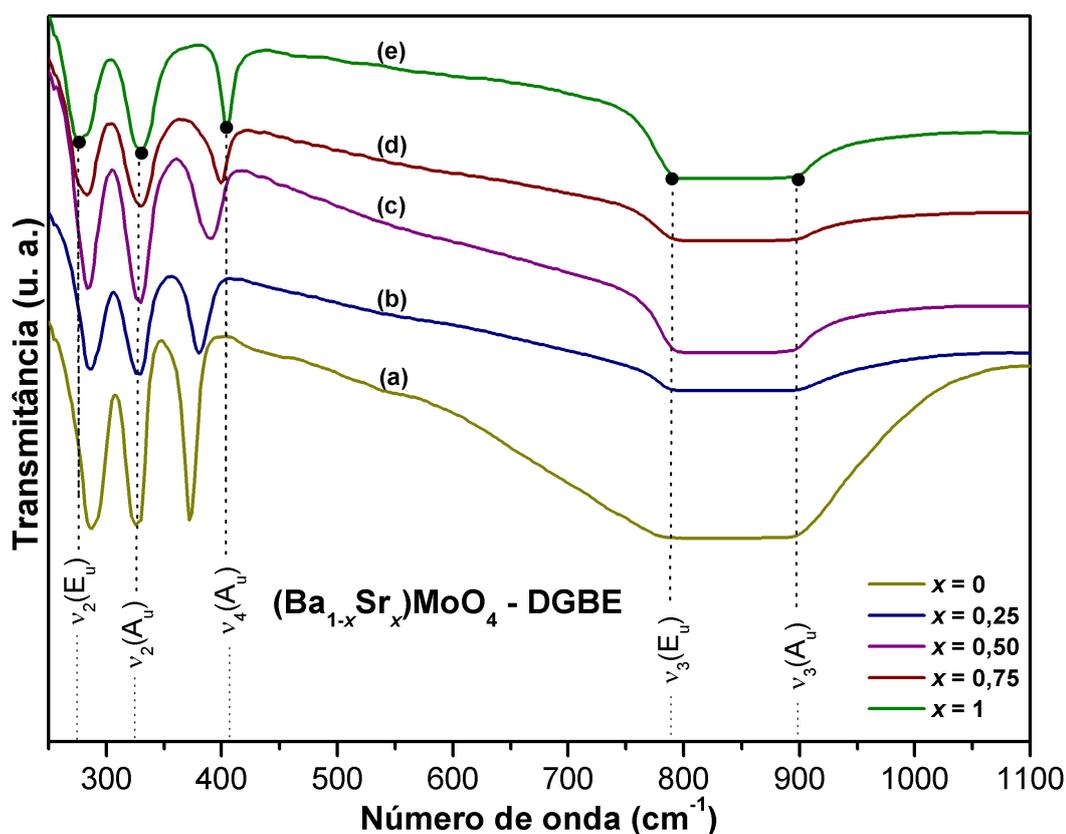


Figura 4.25 Espectros IV dos pós de $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD.

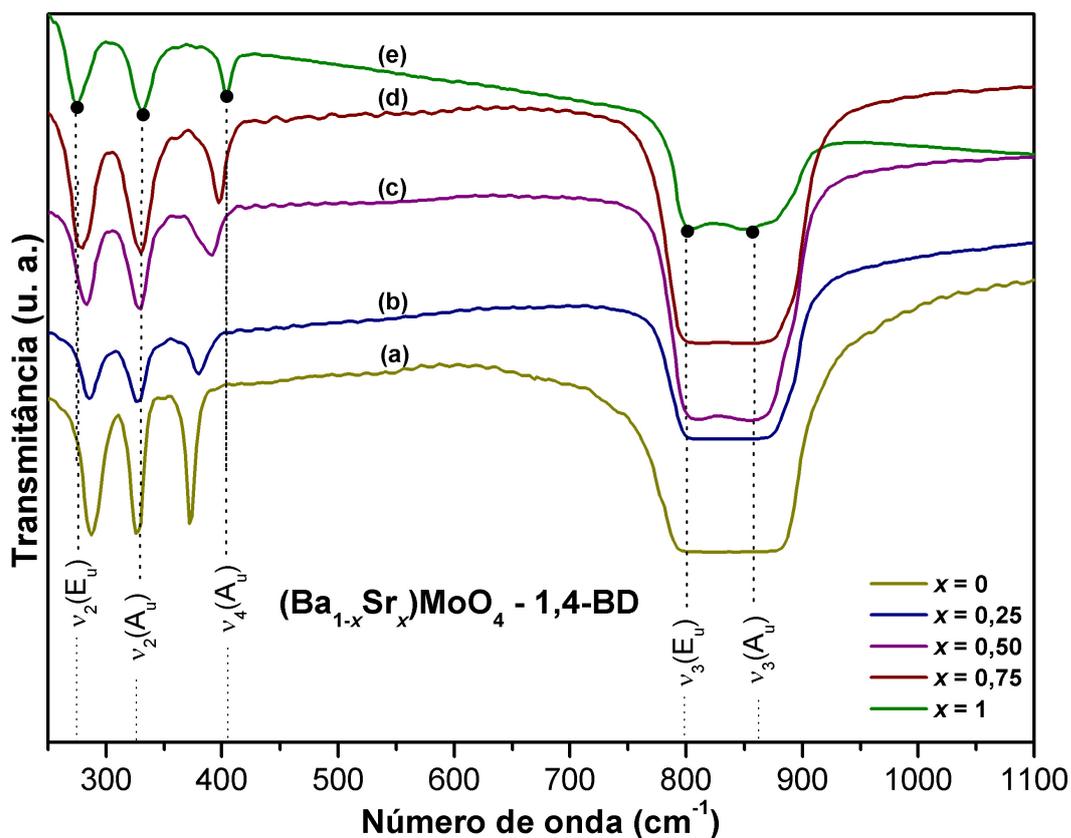


Figura 4.26 Espectros IV dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.

Verifica-se que os espectros obtidos estão de acordo com os reportados na literatura [845], confirmando que os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ possuem estrutura tetragonal tipo scheelite sem presença de fases adicionais, como também foi observado pelas técnicas de DRX e Raman.

Foi identificado 5 modos vibracionais, sendo 4 modos internos e 1 modo externo. Os modos $\nu_3[(1E_u)$ e $(1A_u)]$ correspondente às vibrações de estiramento assimétrico nos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$, $\nu_4(1A_u)$ correspondente as vibrações de flexão assimétrica nos clusters tetraedrais $[\text{MoO}_4]$, $\nu_2(1A_u)$, vibrações de flexão simétrica e $\nu_2(1E_u)$ correspondente ao movimento de torção dos clusters $[\text{MoO}_4]$ e desordem catiônica [104] Os outros modos não observáveis abaixo de 200 cm^{-1} são devido ao limite do alcance espectral do equipamento (200 a 1200 cm^{-1}).

Pode-se observar pelos espectros no IV, deslocamentos das posições relativas dos modos vibracionais para maiores frequências vibracionais de acordo com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina do $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$; somente o modo vibracional de flexão simétrica, $\nu_2(1A_u)$, não é deslocado. Estes deslocamentos podem ter sido causados por diversos fatores, tais como, redução da distância de ligação Mo-O devido à contração da rede cristalina com a substituição de íons Ba^{2+} por íons Sr^{2+} , variações nas forças interatômicas entre os modificadores de rede e o complexo $[\text{MoO}_4]^{2-}$, gerando maiores constantes de força de interações vibracionais.

4.4.5 Microscopia eletrônica

O uso de solventes desempenha um papel fundamental no controle do tamanho e morfologia das partículas. As figuras 4.27(a-j) ilustram as micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

As Figuras 4.27(a, b) ilustram a presença de diversos microcristais e nanocristais de BaMoO_4 com morfologia na forma de bastão e tamanho polidisperso. As imagens de FEG-SEM também foram empregadas para avaliar a distribuição de tamanho médio dos cristais por meio da contagem de uma quantidade suficiente de cristais (apresentando um bom contorno de superfície para garantir a autenticidade da resposta estatística). Para a contagem das partículas foi utilizado o programa ImageJ. Os cristais de BaMoO_4 do tipo bastão processados com 1,4-BD exibiram uma distribuição de tamanho médio no intervalo de 50 nm a 5 μm (Figura 4.28a), com uma média em $788 \text{ nm} \pm 673 \text{ nm}$. O tamanho médio das partículas apresentaram valores diferentes da média observada no gráfico de distribuição de partículas. Isto ocorre porque há uma grande variação de distribuição, com tamanho de

partículas em todos os intervalos, ou seja, não existe homogeneidade do tamanho das partículas.

As Figuras 4.27(c,d) ilustra a influência da adição dos íons Sr^{2+} na formação dos cristais de $(\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25})\text{MoO}_4$. Foi observada uma redução no tamanho das partículas com presença de microcristais e nanocristais com morfologia irregular na forma de bastão e com natureza aglomerada. Estes cristais apresentaram uma distribuição de tamanho médio no intervalo de 15 nm a 2,3 μm . Toda esta distribuição não pode ser observada no gráfico apresentado por ser um intervalo muito extenso. A distribuição de tamanho médio das partículas é polidisperso com uma média de $318 \text{ nm} \pm 267 \text{ nm}$.

As Figuras 4.27(e-j) ilustram as morfologias e distribuições de tamanho médio das partículas para os sistemas $(\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{MoO}_4$, $(\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{MoO}_4$ e SrMoO_4 . Essas partículas apresentaram-se mais agregadas e irregulares com forma de bastão com dendritas na superfície e distribuição polidispersa. Com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} , houve uma diminuição no tamanho médio das partículas. Os cristais de $(\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50})\text{MoO}_4$ apresentaram uma distribuição de tamanho médio no intervalo de 25 nm a 2,1 μm , com tamanho médio de $260 \text{ nm} \pm 242 \text{ nm}$. Os cristais de $(\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75})\text{MoO}_4$ exibiram um tamanho médio entre $231 \text{ nm} \pm 229 \text{ nm}$ e os cristais de SrMoO_4 apresentaram um tamanho médio entre $162 \text{ nm} \pm 145 \text{ nm}$. Estes resultados mostraram que a concentração de íons Sr^{2+} é uma variável importante, que é capaz de influenciar no processo de crescimento e conseqüentemente, na distribuição de tamanho médio das partículas dos pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Outro fator que influenciou na larga distribuição de tamanho de partículas é o método gota a gota utilizado para a síntese de co-precipitação desses cristais, como mencionado no subcapítulo 4.3.6.

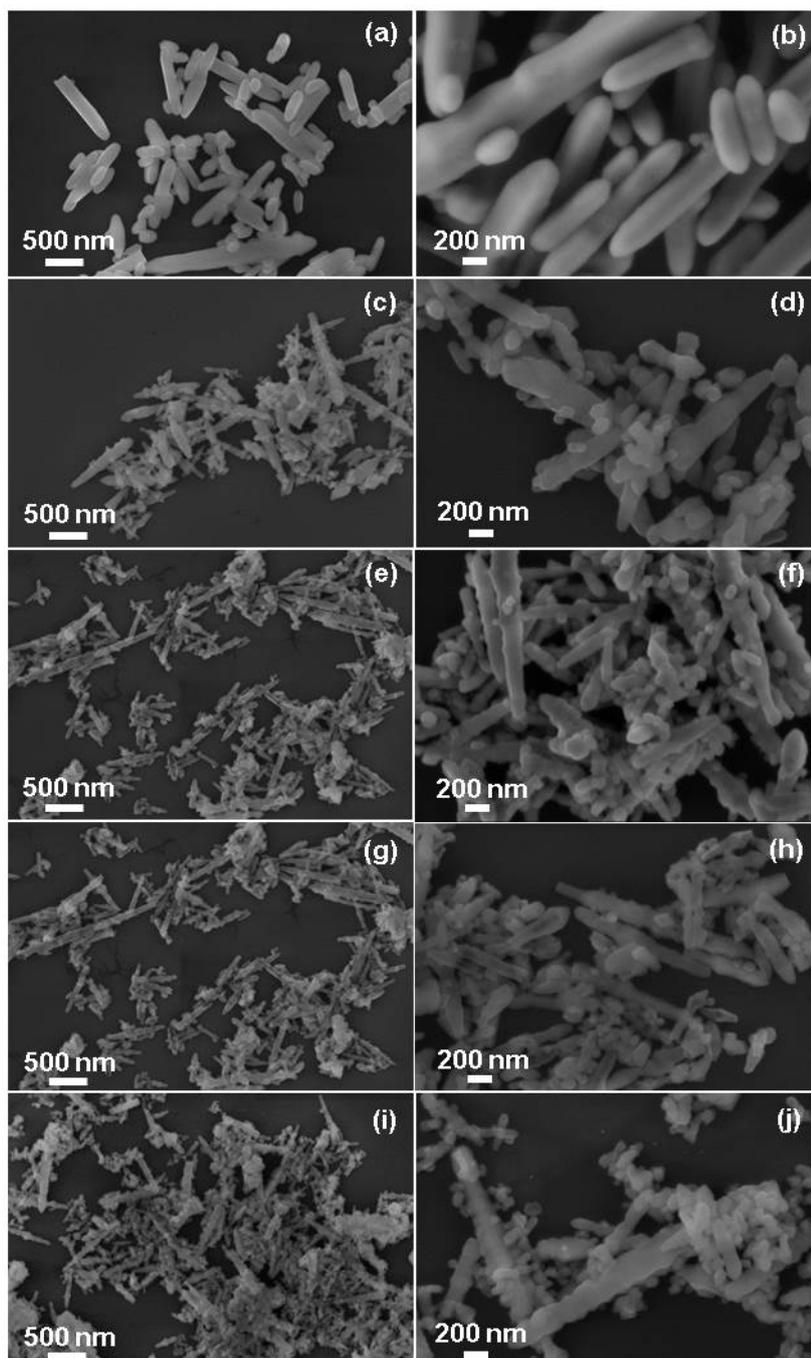


Figura 4.27 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

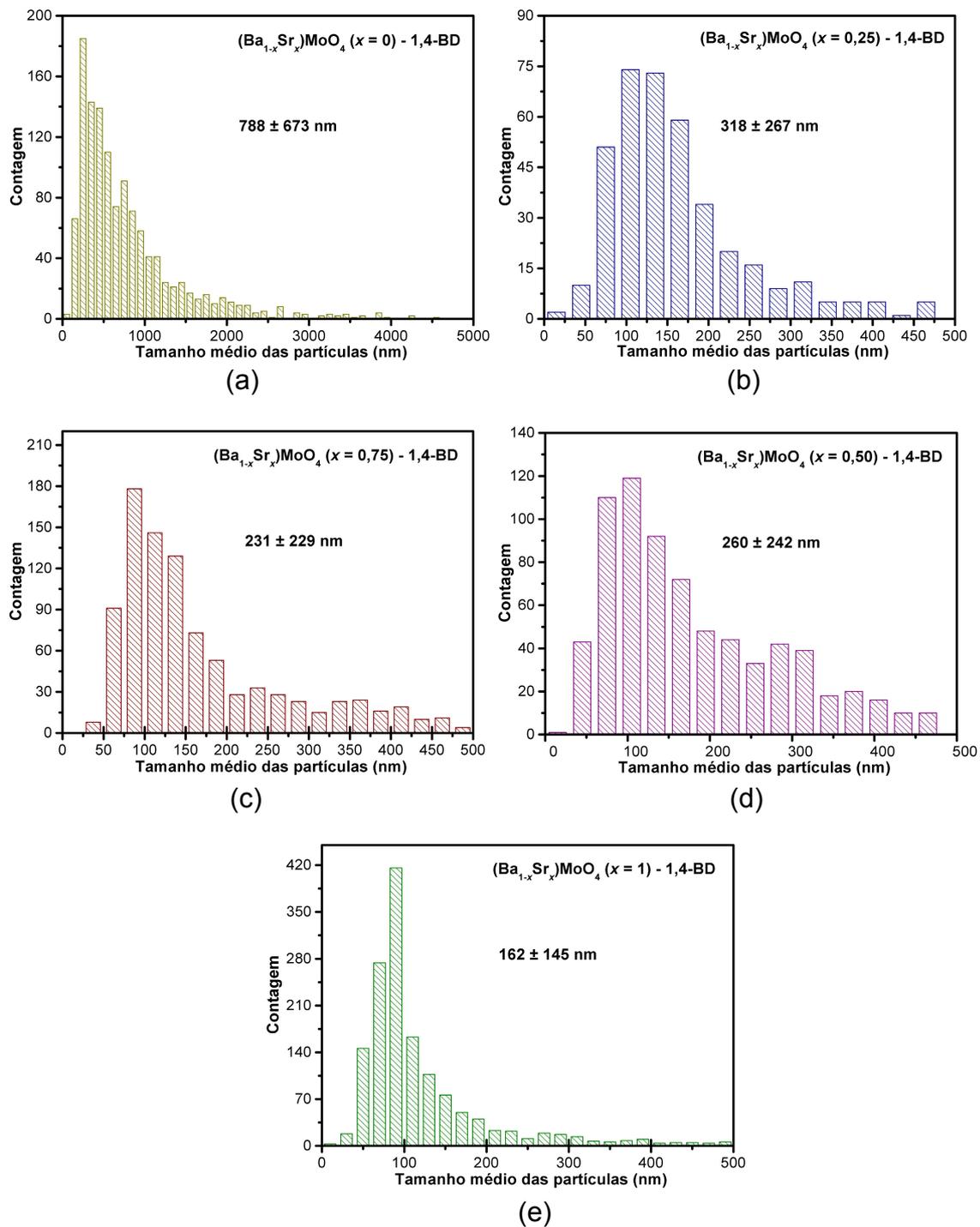


Figura 4.28 Distribuição de tamanho médio das partículas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$, sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

Em geral, as análises das imagens de FEG-SEM revelaram que os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com 1,4-BD, apresentaram um tamanho bastante reduzido em relação aos cristais obtidos em meio aquoso. Nestas circunstâncias, a alta viscosidade desta substância polimérica é capaz de modificar a mobilidade das partículas primárias em suspensão, bem como suas taxas de colisões efetivas. Além disso, a presença de 1,4-BD na solução implica uma elevada adsorção deste composto nas superfícies dos cristais, que é capaz de induzir um impedimento estérico, uma vez que este solvente polimérico tem uma viscosidade mais elevada em relação à da água. Provavelmente, este evento químico leva a uma minimização do processo de crescimento, causando uma redução do tamanho de partículas.

As Figuras 4.29(a-j) ilustram as micrografias de FEG-SEM dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$ sintetizados pelo método de co-precipitação na presença do solvente DGBE.

Na Figura 4.29(a,b) observou-se a formação de microcristais aglomerados de BaMoO_4 na forma de bastões irregulares e alguns nanocristais nas suas superfícies. A Figura 4.30a ilustra a distribuição de tamanho médio das partículas. É notável uma larga distribuição de tamanho de 50 nm a 9,05 μm , com tamanho médio entre 1860 ± 1532 nm. A adição de íons Sr^{2+} na rede cristalina dos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ ($x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1), modificou a morfologia dos cristais formados. As imagens 4.29(c-j) ilustram microcristais e nanocristais com formas mais arredondadas e alguns microcristais alongados. Observa-se ainda uma redução no tamanho das partículas e uma distribuição menos polidispersa, como ilustrado pelas Figuras 4.30(b-e) de distribuição de tamanho.

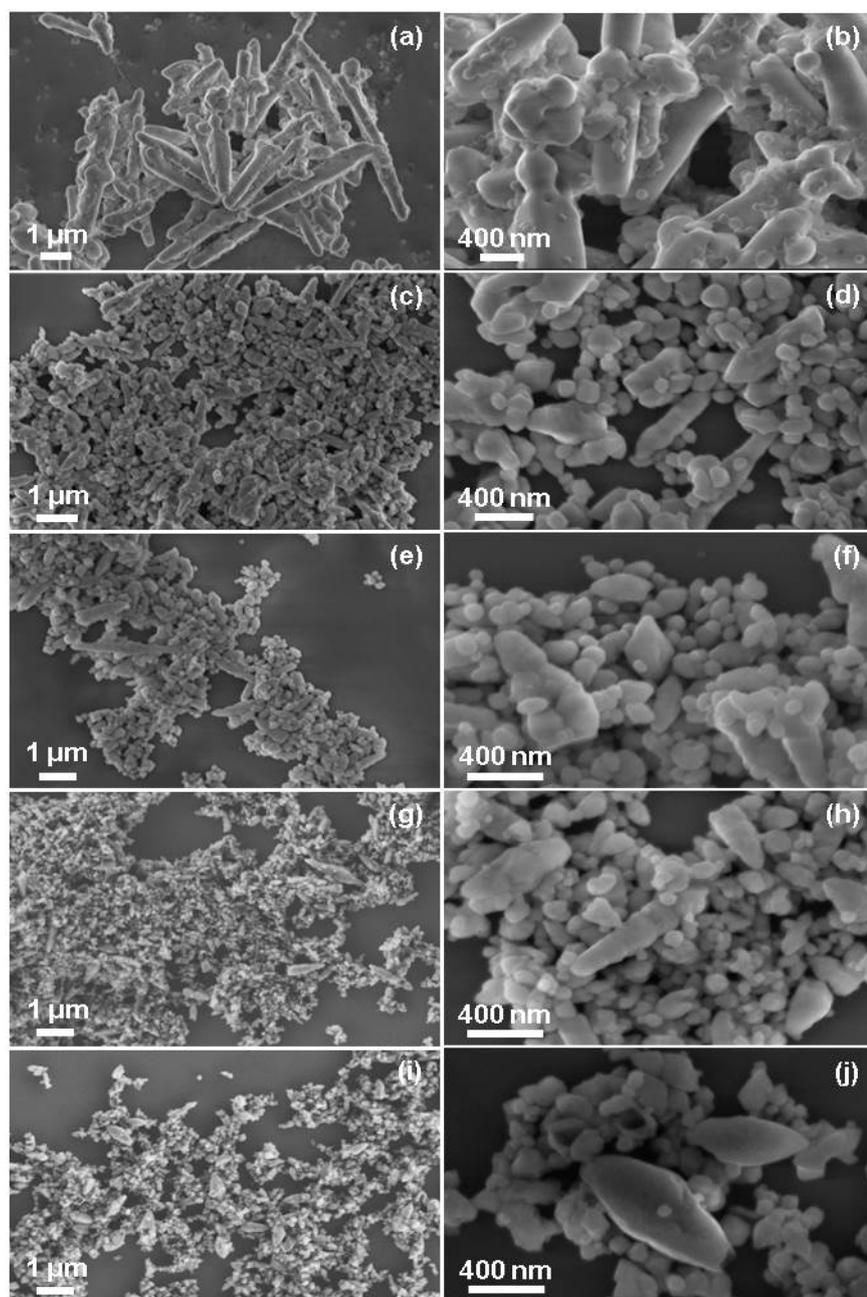


Figura 4.29 Micrografias de FEG-SEM dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a, b) $x = 0$; (c, d) $x = 0,25$; (e, f) $x = 0,50$; (g, h) $x = 0,75$ e (i, j) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.

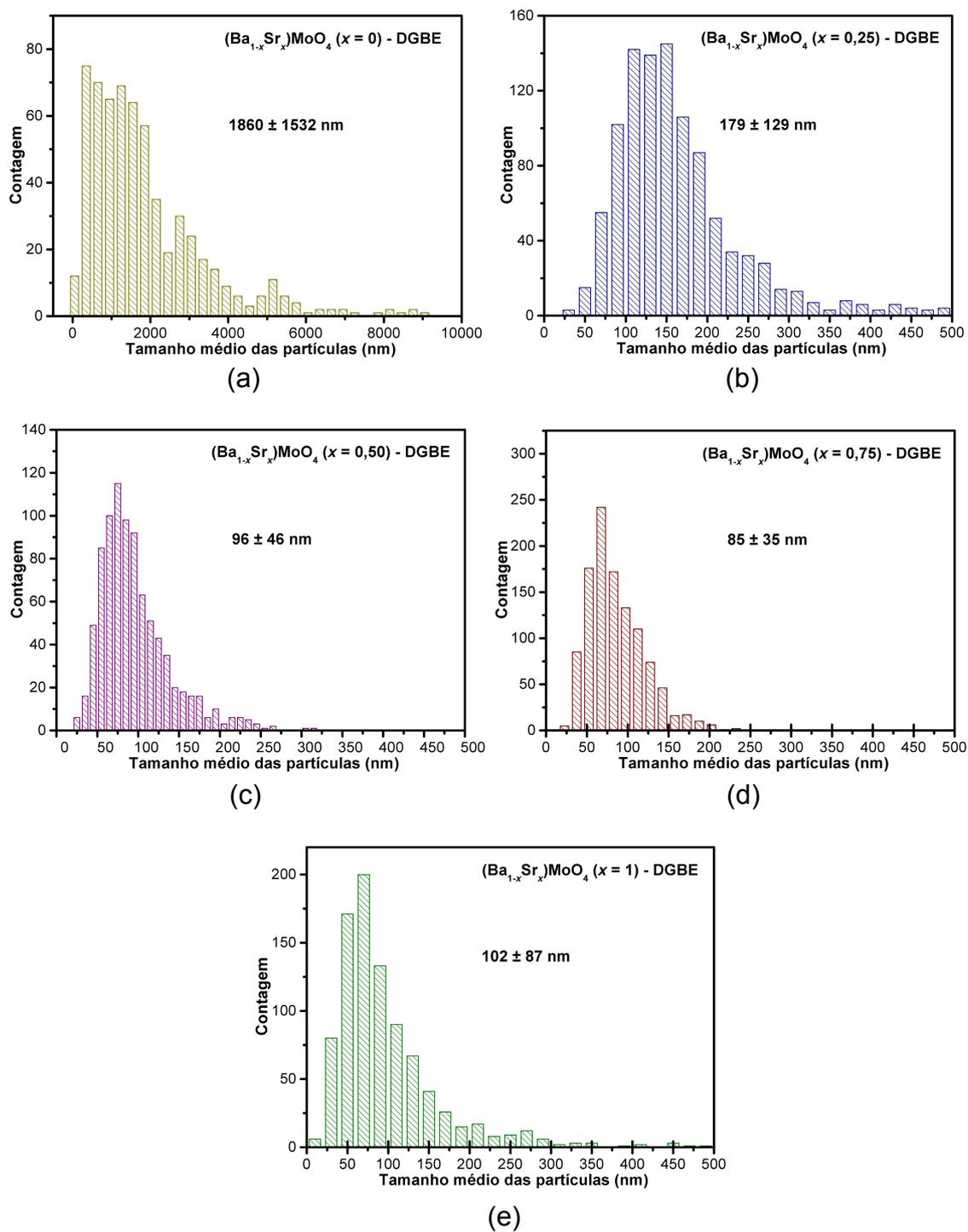


Figura 4.30 Distribuição de tamanho médio das partículas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.

Uma análise geral de todas as imagens de FEG-SEM mostrou que a síntese por co-precipitação na presença do solvente DGBE, produz cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ (com $x = 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) com forma menos irregular, tamanho mais reduzido, e menos polidisperso, em relação aos cristais obtidos em meio aquoso ou na presença de 1,4-BD. Em princípio, este comportamento encontrado para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ obtido na presença do solvente DGBE pode estar relacionado, a sua alta polaridade, proporcionando uma maior interação desse solvente com os íons em solução, Ba^{2+} , Sr^{2+} e MoO_4^{2-} , reduzindo a razão de difusão desses íons e a formação dos primeiros núcleos de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Além disso, a adsorção dos solventes nas superfícies dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ minimiza a interação partícula-partícula por efeito estérico. Este fenômeno é mais intenso para o solvente DGBE por apresentar maior interação entre suas moléculas, por meio de ligações de H e forças de Van der Waals, aumentando a sua cadeia polimérica, dificultando ainda mais a interação partícula-partícula e o crescimento por agregação.

4.4.6 Espectroscopia óptica nas regiões do ultravioleta e visível

As Figuras 4.31 e 4.32 ilustram os espectros de UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados pelo método de co-precipitação na presença dos solventes 1,4-BD e DGBE, respectivamente.

Esses espectros revelaram que a estrutura de bandas dos cristais $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas que é a natureza típica de materiais semicondutores cristalinos. Como pode ser visualizado, existe uma variação nos valores de band gap com a concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina. Este comportamento pode ser relacionado à presença de diferentes densidades de defeitos nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$, podendo ser atribuídos às distorções nos clusters, $[\text{SrO}_8]$, $[\text{MoO}_4]$ e $[\text{BaO}_8]$ (observados com base nos refinamentos de Rietveld), defeitos nas superfícies e interfaces dos cristais, distribuição de tamanho médio polidispersos dos cristais e condições experimentais (solventes utilizados). Portanto, estes fatores promoveram a formação de níveis de energia intermediários dentro do *band gap*.

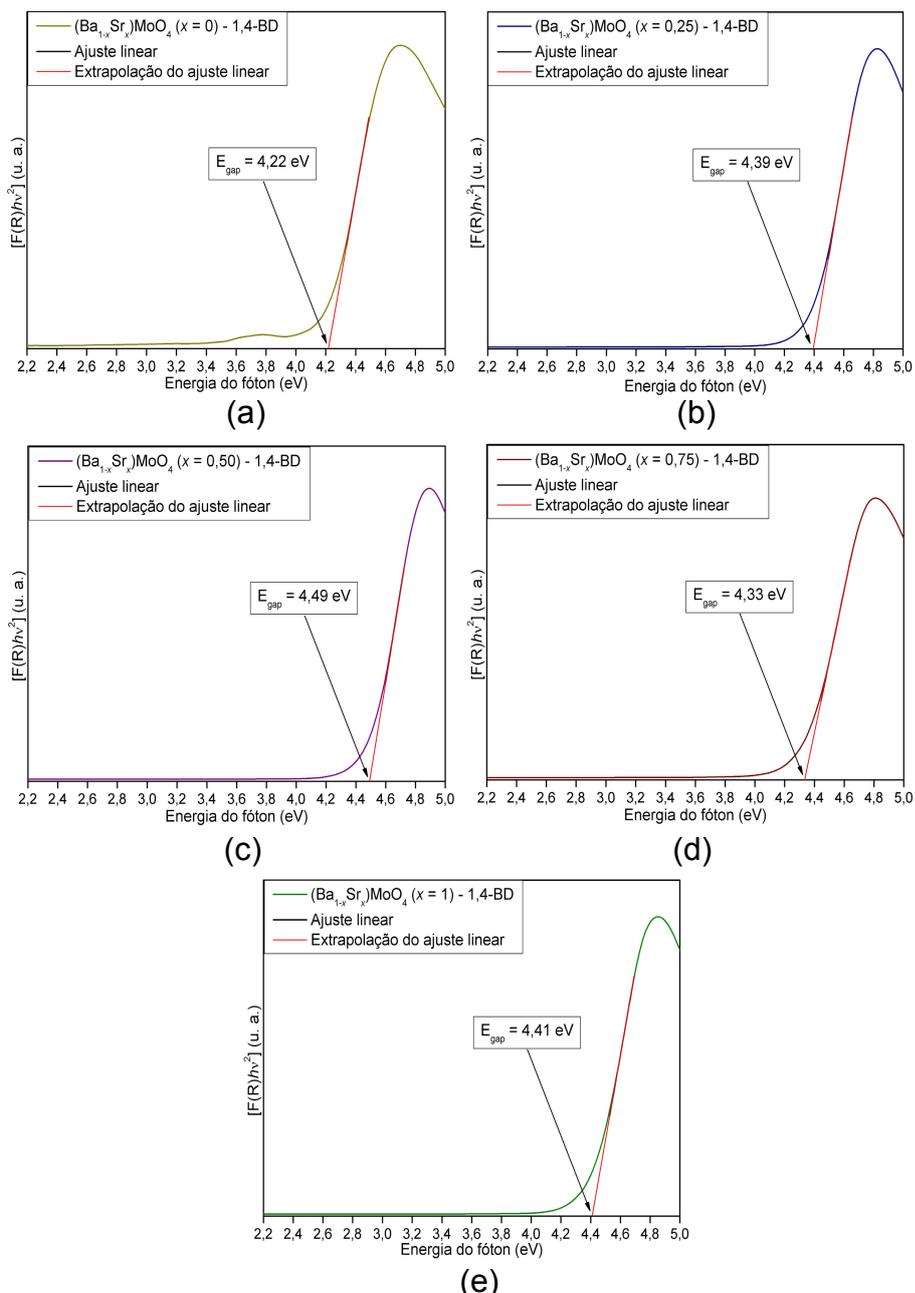


Figura 4.31 Espectro de absorvância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD pelo método de co-precipitação.

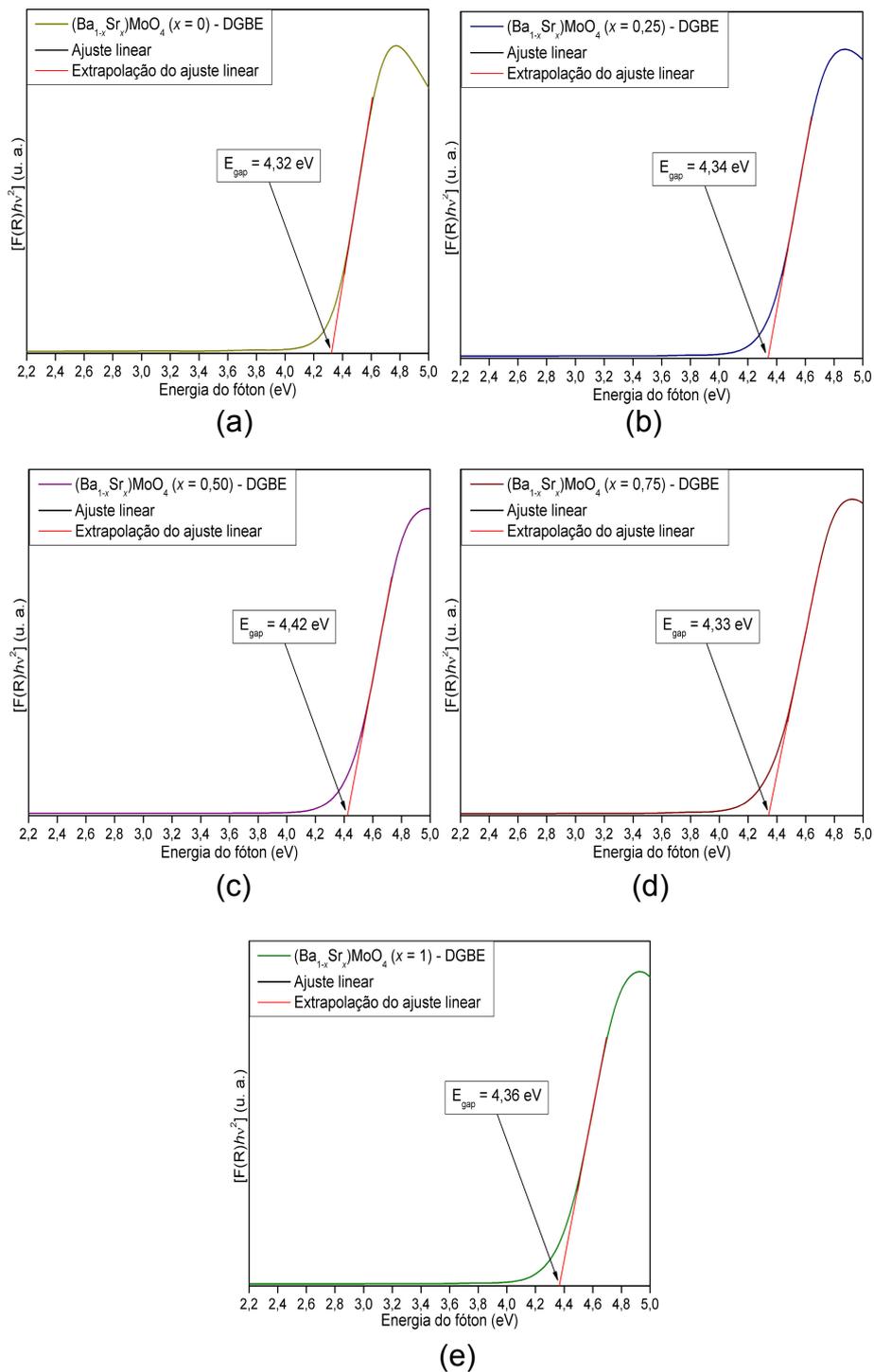


Figura 4.32 Espectro de absorvância UV-Vis dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE pelo método de co-precipitação.

A Tabela 4.14 ilustra os valores de E_{gap} para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados na presença dos solventes 1,4-BD e DGBE. Observa-se que a E_{gap} para esses cristais são maiores que os valores reportados para os cristais sintetizados em meio aquoso. Acredita-se que este comportamento está relacionado à diminuição no tamanho médio dos cristais e diferença nas morfologias conduzindo a redução dos estados eletrônicos intermediários dentro do band gap. Além disso, a variação das distorções nos comprimentos de ligações nos clusters tetraédricos e dodecaédricos favorece esse efeito.

Tabela 4.14 Valores de E_{gap} dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com os solventes 1,4-BD e DGBE pelo método de co-precipitação.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$	E_{gap} (1,4-BD)	E_{gap} (DGBE)
$x = 0$	4,22	4,32
$x = 0,25$	4,39	4,34
$x = 0,50$	4,49	4,42
$x = 0,75$	4,33	4,33
$x = 1$	4,41	4,36

4.4.7 Espectroscopia de fotoluminescência

Para extrair informações sobre a estrutura eletrônica e o grau de organização estrutural a curta e média distância nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com diferentes concentrações em (x) e diferentes solventes, foi utilizada a espectroscopia fotoluminescente.

As Figuras 4.33 e 4.34 ilustram os espectros FL a temperatura ambiente para os pós de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados pelo método de co-precipitação na presença dos solventes 1,4-BD e DGBE, respectivamente.

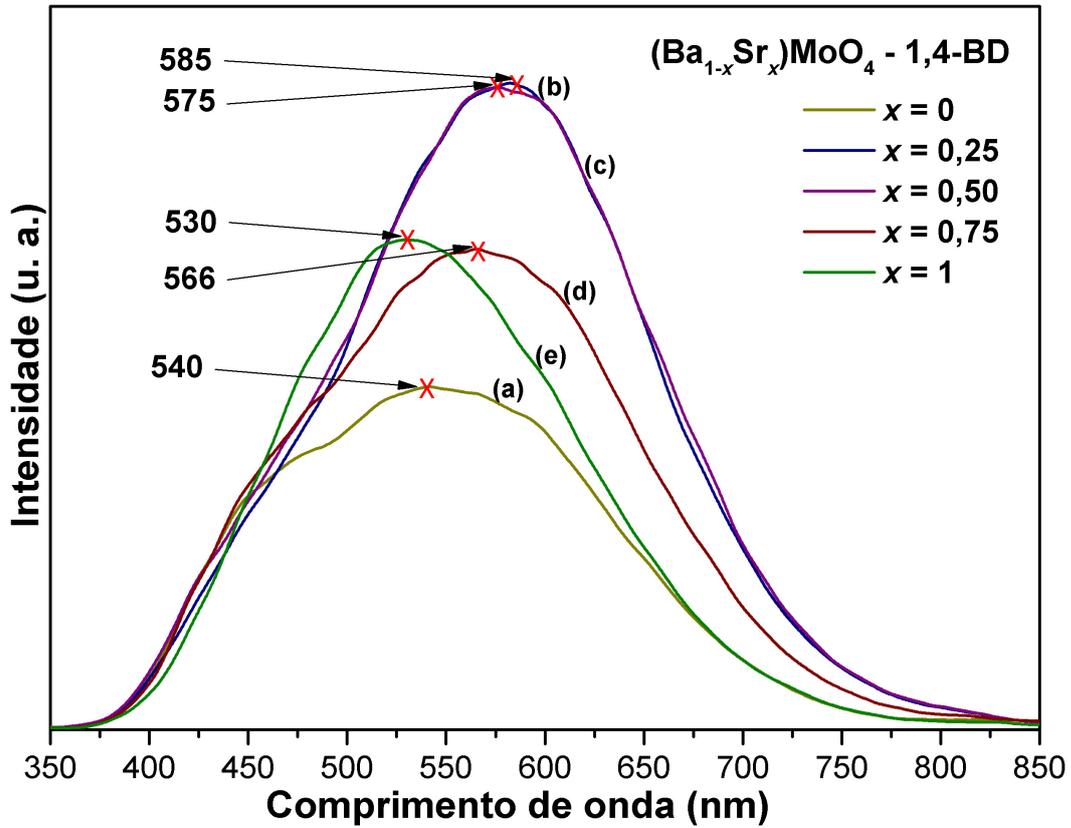


Figura 4.33 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.

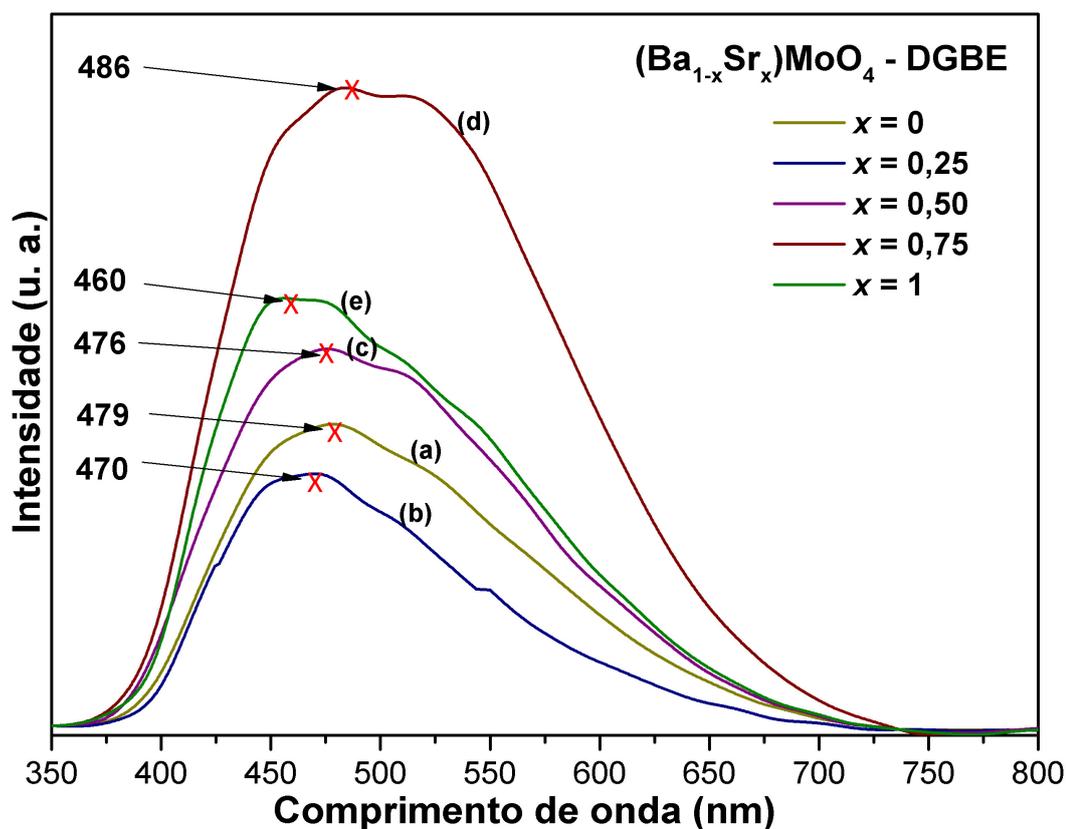


Figura 4.34 Emissão FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4-BD.

Todos os espectros de emissão FL apresentaram um perfil de banda larga. Observou-se nos espectros que à medida que foi modificada a concentração (x) dos íons Sr^{2+} na composição dos pós e do solvente utilizado para sintetizá-los, houve variações na resposta fotoluminescente (intensidade e região de intensidade máxima). Estas variações estão relacionadas com a presença de diversos níveis de energia nos processos de transição eletrônica, originados a partir da presença de distorções nos clusters tetraédricos $[\text{MoO}_4]$ e dodecaédricos $[\text{BaO}_8]$ e $[\text{SrO}_8]$ na rede cristalina dos $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Esta afirmação é baseada nos dados de refinamento estrutural para cada cristal de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ (Tabelas 4.9-4.11), onde a contração da célula unitária com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina produz clusters com

ligações e ângulos diferentes, promovendo distorções. Além disso, essas distorções são capazes de induzir uma quebra de simetria na rede cristalina que leva ao surgimento de novos níveis dentro do band gap (defeitos rasos e profundos). Acredita-se que essas características tem importância fundamental desde que elas promovem a formação de níveis intermediários que são necessários para prováveis processos de recombinação entre os clusters distorcidos\desordenados $[\text{MoO}_4]_d$ e os clusters ordenados $[\text{MoO}_4]_o$. Este fenômeno causa a formação de elétrons (e') e buracos (h') que promove intensa emissão FL no visível à temperatura ambiente nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Também, outros fatores, tais como distribuição não homogênea do tamanho das partículas, processo de agregação entre as partículas, defeitos de superfície e mudanças na morfologia, podem promover um gradiente de carga e polarização nas superfícies dos cristais, causando a formação desses níveis intermediários favorecendo a emissão FL.

Para uma melhor análise do deslocamento das bandas FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com 1,4-BD e DGBE, foi realizada a deconvolução dos espectros de emissão FL como ilustrado nas Figuras 4.35 e 4.36.

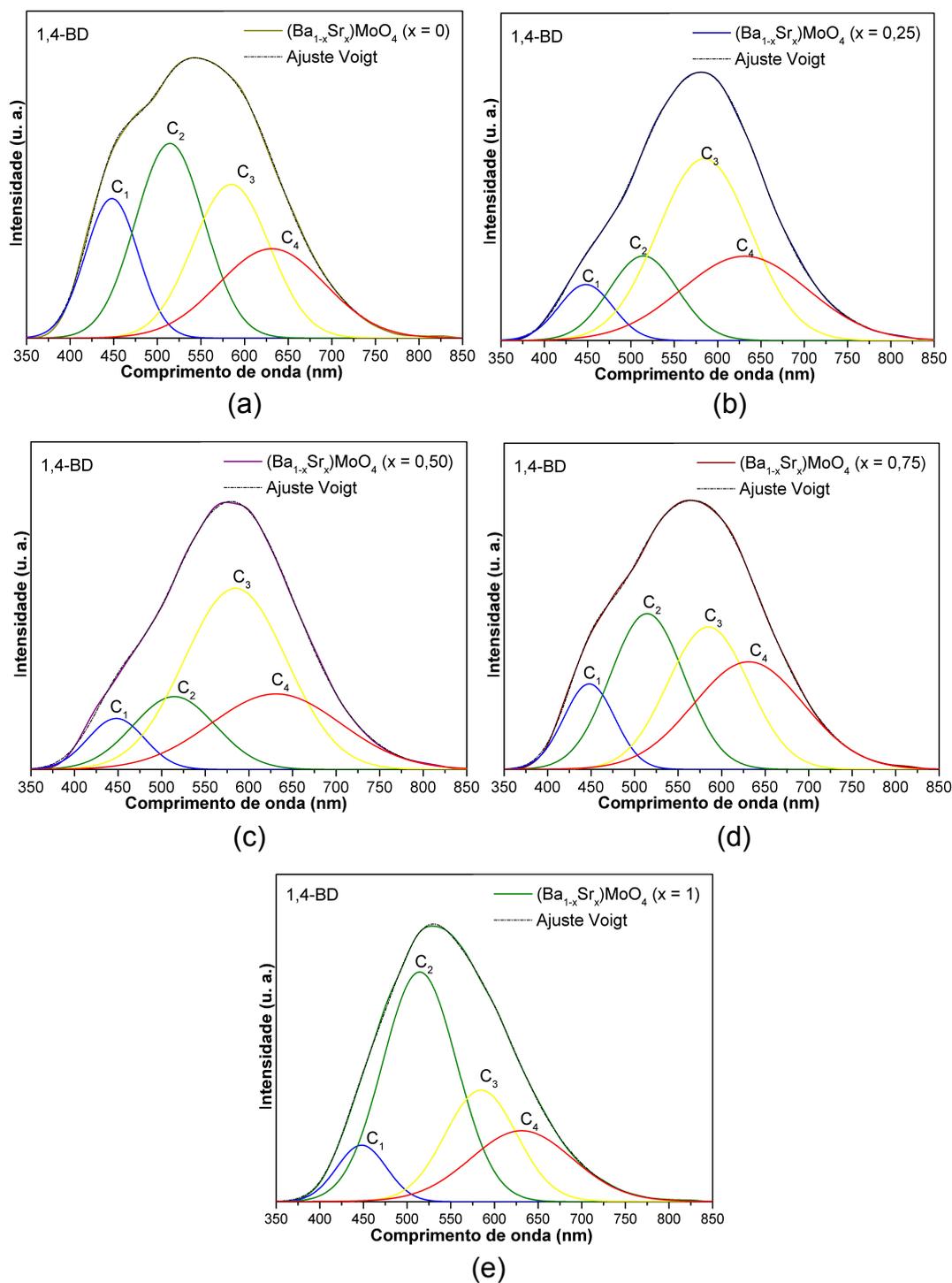


Figura 4.35 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com 1,4 BD.

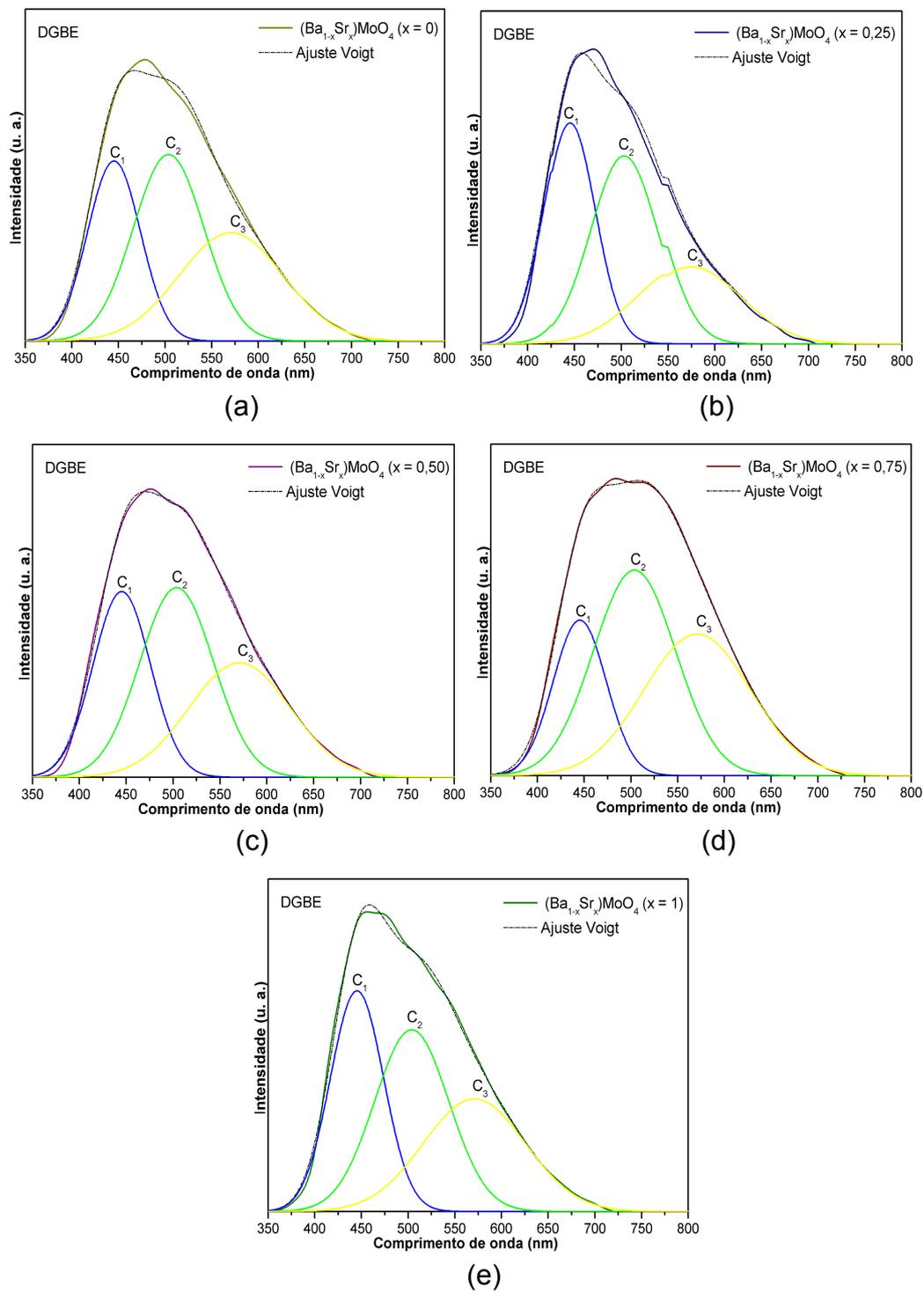


Figura 4.36 Deconvolução dos espectros de FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,25$; (c) $x = 0,50$; (d) $x = 0,75$ e (e) $x = 1$ sintetizados com DGBE.

A Figura 4.35 ilustra a deconvolução dos espectros FL para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com 1,4-BD. O perfil da curva foi bem ajustado com 4 bandas, fixadas em 448 nm (azul), 514 nm (verde), 585 (amarelo) e 631 nm (vermelho), como é mostrado na Tabela 4.15. Uma análise dos resultados da deconvolução revelou uma maior percentagem da área verde para os cristais de BaMoO_4 e SrMoO_4 . Já para as soluções sólidas, $\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{MoO}_4$, $\text{Ba}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{MoO}_4$ e $\text{Ba}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{MoO}_4$, observa-se uma redução em valor para a percentagem da área no verde e no azul com um aumento da percentagem da área no amarelo e vermelho. Este comportamento indica que as soluções sólidas, tem uma maior quantidade de defeitos de níveis profundos, favorecendo uma maior desordem estrutural nestes cristais.

Tabela 4.15 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com 1,4-BD.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ 1,4-BD	C ₁ (Azul)		C ₂ (Verde)		C ₃ (Amarelo)		C ₄ (Vermelho)	
	Centr	Áre	Centr	Área	Centr	Área	Centr	Áre
	o	a	o	(%)	o	(%)	o	a
	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)	(nm)	(%)
$x = 0$	448	17,6	514	31,8	585	28,0	631	22,7
$x = 0,25$	448	8,3	514	15,9	585	46,5	631	29,3
$x = 0,50$	448	7,8	514	16,1	585	49,7	631	26,4
$x = 0,75$	448	11,1	514	29,2	585	29,4	631	30,4
$x = 1$	448	7,9	514	48,1	585	22,9	631	21,0

A Figura 4.36 ilustra a deconvolução dos espectros FL para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados com o solvente DGBE em três bandas distintas fixadas em: 445 nm (azul), 504 nm (verde) e 571 nm (amarelo). A percentagem em área para cada uma dessas bandas é mostrado na Tabela

4.16. Para o BaMoO_4 , há uma maior contribuição dos níveis energéticos que propiciam as emissões verdes. A contribuição significativa dessa banda se mantém para as demais composições (x) dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. Supõe-se que as distribuições dos níveis energéticos nos cristais sintetizados na presença do solvente DGBE sejam semelhantes. Acredita-se que o controle na distribuição de tamanho das partículas e a homogeneidade da morfologia das mesmas podem contribuir para esse efeito.

Tabela 4.16 Resultados da deconvolução da FL dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) sintetizados com DGBE.

$(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ DGBE	C ₁ (Azul)		C ₂ (Verde)		C ₃ (Amarelo)	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
$x = 0$	445	27,9	504	38,8	571	33,2
$x = 0,25$	445	35,6	504	39,9	571	24,4
$x = 0,50$	445	29,3	504	38,6	571	32,02
$x = 0,75$	445	20,5	504	42,1	571	37,4
$x = 1$	445	31,9	504	36,8	571	31,3

Assim, as regiões de intensidade máxima de emissão fotoluminescente estão relacionadas com o grau de ordem-desordem que o material apresenta, resultando em diferentes processos de transferência eletrônica, devido as diferentes distribuições dos níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução. Para os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ sintetizados neste trabalho, essa relação de ordem-desordem é resultante do tipo de agente polimérico utilizado na síntese, assim como também, estão relacionadas com a concentração de íons Sr^{2+} na rede cristalina. Para cada composto formado, as interações dos agentes poliméricos com os íons, definem ângulos e comprimentos de ligações diferentes nos clusters promovendo a formação de diferentes distorções\desordem, e

consequentemente mudanças na densidade de níveis de energia do band gap dos materiais.

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho centrou-se na síntese bem sucedida de cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ com concentrações ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) por meio do método de co-precipitação. Ressalta-se a grande importância do procedimento de adição dos precursores, na obtenção de cristais monofásicos. O processo mais promissor foi adição lenta dos precursores, denominada adição gota a gota.

Os padrões de difração de DRX e os espectros Raman mostraram que os cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ estão ordenados a longa e curta distância, com estrutura tetragonal do tipo scheelita e grupo espacial $I4_1/a$ independente do solvente utilizado.

Os dados obtidos pelo refinamento de Rietveld indicam que o aumento na concentração dos íons Sr^{2+} na rede cristalina, reduz o volume da célula unitária. Este efeito produz mudanças nos ângulos e comprimentos de ligações dos clusters MoO_4 , BaO_8 e SrO_8 , induzindo distorções\desordem na estrutura da rede.

Como foi verificado por meio das imagens de FEG-SEM, as distintas composições e solventes modificaram a forma e tamanho médio das partículas de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$. É provável que a mobilidade iônica e a natureza química dos solventes atuem diferentemente entre os íons Ba^{2+} , Sr^{2+} e MoO_4^{2-} em solução, influenciando no processo de formação e crescimento dos cristais.

Os cristais formados em meio aquoso, apresentaram partículas micrométricas com variadas formas e tamanho polidisperso. Com o aumento da concentração de íons Sr^{2+} houve redução de tamanho das partículas.

A adição de solventes 1,4-BD e DGBE no meio reacional induz à mudança de morfologia e formação de nanocristais, sendo que os molibdatos sintetizados na presença do solvente DGBE apresentaram-se com forma menos irregular, tamanho mais reduzido, e menos polidisperso. Neste caso, a viscosidade, bem como a adsorção das moléculas DGBE nas superfícies das

partículas inibiram ainda mais crescimento e reduziram a interação partícula-partícula neste meio.

Os resultados de absorvância no UV-Vis combinados com as análises FL demonstrou que a ordem-desordem estrutural e eletrônica a curta e média distancia estão presentes nos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$.

As emissões fotoluminescentes a temperatura ambiente exibidas pelos cristais com diferentes composições e sintetizados com diferentes solventes, mostraram variações na intensidade e na região de emissão máxima. Este comportamento foi atribuído a diferentes arranjos de níveis de energia intermediários dentro do band gap proibido, como uma consequência de defeitos estruturais na rede cristalina e defeitos nas superfícies e interfaces dos cristais.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Estudar o efeito da temperatura na síntese dos cristais de $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MoO}_4$ e nas suas propriedades morfológicas e ópticas.

Variar o volume dos solventes utilizados e analisar a sua influência sobre a formação e controle do crescimento das partículas.

Analisar a influência de outros solventes com cadeias poliméricas maiores na forma e tamanho médio das partículas.

Baseado nos resultados experimentais, construir um modelo teórico, por meio de cálculos mecânico quânticos para facilitar a compreensão dos efeitos de deformação estrutural na estrutura eletrônica e no perfil fotoluminescente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LEI, F.; YAN, B. Hydrothermal synthesis and luminescence of $\text{CaMoO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($M = \text{W}, \text{Mo}$; $\text{RE} = \text{Eu}, \text{Tb}$) submicro-phosphors. **J. Solid State Chem.**, v. 181, p. 855–862, 2008.
- [2] CHEN, L. P. et al. Fabrication and luminescence of molybdate films prepared by cell electrochemical method at room temperature. **Ferroelectrics**, v. 357, p. 48-52, 2007.
- [3] CUI, C. et al. Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction. **Mater. Lett.**, v. 61, p. 4525 – 4527, 2007.
- [4] LIU, J. et al. A general route to thickness-tunable multilayered sheets of scheelite-type metal molybdate and their self-assembled films. **J. Mater. Chem.**, v. 17, p. 2754–2758, 2007.
- [5] RYU, J. H.; YOON, J. W.; SHIM, K. B. Blue-luminescence of nanocrystalline MWO_4 ($M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}$) phosphors synthesized via a citrate complex route assisted by microwave irradiation. **Electrochem. Solid-State Lett.**, v. 8, p. D15–D18, 2005.
- [6] RYU, E. K.; HUH, Y. D. Synthesis of hierarchical self-assembled BaMoO_4 microcrystals. **Bull. Korean Chem. Soc.**, v. 29, p. 503–506, 2008.
- [7] MI, Y.; et al. Room-temperature synthesis and luminescent properties of single-crystalline SrMoO_4 nanoplates. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 49, p. 20795-20799, 2009.
- [8] SCZANCOSKI, J. C. et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO_4 . **Curr. Appl. Phys.**, v. 10, p. 614-624, 2010.
- [9] PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, T.; THONGTEM, S. Synthesis of nanocrystalline metal molybdates using cyclic microwave radiation. **Mater. Sci.-Poland**, v. 28, n. 2, p. 557-563, 2010.

-
- [10] SCZANCOSKI, J. C. et al. SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chem. Eng. Journal**, v. 140, p. 632–637, 2008.
- [11] PÔRTO, S. L., A. et al. Synthesis of Ca_xSr_{1-x}WO₄ by the polymeric precursor method. **J. Thermal Anal. Calor.**, v. 79, p. 401–406, 2005.
- [12] ZHANG, F. et al. Room-temperature preparation, characterization, and photoluminescence measurements of solid solutions of various compositionally-defined single-crystalline alkaline-earth-metal tungstate nanorods. **Chem. Mater.**, v. 20, p. 5500–5512, 2008.
- [13] RANGAPPA, D. et al. Preparation of Ba_{1-x}Sr_xWO₄ and Ba_{1-x}Ca_xWO₄ films on tungsten plate by mechanically assisted solution reaction at room temperature. **Mater. Chem. Phys.**, v. 109, p. 217–223, 2008.
- [14] PÔRTO, S. L. et al. Photoluminescence in the Ca_xSr_{1-x}WO₄ system at room temperature. **J. Solid State Chem.** v. 181, p. 1876–1881, 2008.
- [15] SAHU, M. et al. Characterization and thermo physical property investigations on Ba_{1-x}Sr_xMoO₄ (x = 0, 0.18, 0.38, 0.60, 0.81, 1) solid-solutions **J. Nuclear Mater.** v. 427, p. 323–332, 2012.
- [16] YOSHIMURA, M. et al. Preparation and luminescence of crystallized Ba_{1-x}Sr_xMoO₄ by an electrochemical method at room temperature. **J. Appl. Phys.**, v. 36, p. L 1229-L 1231, 1997.
- [17] CAVALCANTE, L. S. et al. Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: Experimental observations and computational modeling. **Particuology**, v. 7, p. 353–362, 2009.
- [18] AFANASIEV, P. Molten salt synthesis of barium molybdate and tungstate microcrystals. **Mater. Lett.** v. 91, p. 4622–4626, 2007.
- [19] MA, L. et al. Controlled synthesis and photoluminescence properties of hierarchical BaXO₄ (X = Mo, W) nanostructures at room temperature. **Mater. Lett.**, v. 64, p. 1235–1237, 2010.
- [20] THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Microwave-assisted synthesis and characterization of SrMoO₄ and SrWO₄ nanocrystals. **J. Nanopart. Res.**, v. 12, p. 2287–2294, 2010.

-
- [21] ZHANG, Y.; HOLZWATH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . **Phys. Rev. B.**, v. 57, p. 12738-12750, 1998.
- [22] SCHOFIELD, P. F.; KNIGHT, K. S.; CRESSEY, G. Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO_4 . **J. Mater. Sci.**, v. 31, p. 2873-2877, 1996.
- [23] CAVALCANTE, L. S. et al. β - ZnMoO_4 microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 396, p. 346-351, 2012.
- [24] CAMPOS, A. B. **Preparação e caracterização de pós cerâmicos de $\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$ obtidos pelo método dos precursores poliméricos.** 2008, 121 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Estadual de São Paulo. Araraquara, 2008.
- [25] ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX_4 scintillating crystal. **Prog. Mater. Sci.**, v. 53, p. 711-773, 2008.
- [26] SLEIGH, A. W. Accurate cell dimension for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Cryst.**, v. 28, n.10, p. 2899-2892, 1972.
- [27] HAHN T.; Paufler, P. International Tables for Crystallography, Vol A. space-group symmetry. **Cryst. Res. Technol.** v. 19, n. 10, p. 1306-1984, 1984.
- [28] SCHOFIELD, P. F.; KNIGHT, K. S.; Cressey, G. Neutron powder diffraction study of the scintillator material ZnWO_4 . **J. Mater. Sci.**, n. 31, p. 2873-2877, 1996.
- [29] FERREIRA, J. M. **Fotoluminescência dos tungstatos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$.** 2008, 137 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2008.
- [30] TRANQUILIN, R. L. **Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO_4 processado em hidrotermal assistido por microondas.**

2009, 76 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia dos Materiais) – Universidade Estadual de São Paulo. Araraquara, 2009.

[31] ERRANDONEA, D. High-pressure X-ray diffraction study of SrMoO₄ and pressure-induced structural changes. **J. Solid State Chem.**, v.181, p. 355-364, 2008.

[32] ERRANDONEA, D; MANJÓN, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals. **Prog. Mater. Sci.**, v. 53, p. 711-773, 2008.

[33] ERRANDONEA, D.; MANJÓN, F. J. On the ferroelastic nature of the scheelite-to-fergunosite phase transition in orthotungstates and orthomolybdates. **Mater. Res. Bull.** v. 44, p. 807-811, 2009.

[34] PANCHAL, V.; GARG, N.; SHARMA, M. S. Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures. **J. Phys.: Condens. Mat.**, v. 18, p. 3917-3929, 2006.

[35] SEGAL, D. J. Chemical synthesis of ceramic materials. **Mater. Chem.**, v. 7, p. 1297-1305, 1997.

[36] KAKIHANA, M. "Sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 6, p. 7-55, 1996.

[37] SANTOS, L. P. S. **Estratégias de síntese para obtenção de niobatos e perovskitas a base de chumbo.** 2006, 87f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2006.

[38] CASALI, G. P. **Pigmentos de TiO₂ dopado com os metais de transição cromo e manganês.** 2001. 86 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2001.

[39] SENGUL, H.; THEIS, T. L.; GHOSH, S. Toward sustainable nanoproducts: an overview of nanomanufacturing methods. **J. Ind. Eco.**, v. 12, n. 3 p. 329-359, 2008.

[40] LI, X. A new yellowish Green luminescent material SrMoO₄:Tb³⁺. **Mater. Lett.**, v. 63, p. 1096-1098, 2009.

[41] XIA, Z.; CHEN, D. Synthesis and luminescence properties of BaMoO₄:Sm³⁺ phosphors. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 93, n. 5, p. 1397-1401, 2010.

-
- [42] SLEIGHT, A. W. Accurate cell dimensions for ABO_4 molybdates and tungstates. **Acta Crystallogr. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.**, v. B28, 2899-902, 1972.
- [43] PUPP, C.; YAMDAGNI, R.; PORTER, J. Mass spectrometric study of the evaporation of $BaMoO_4$ and $BaWO_4$. **J. Inorg. Nucl. Chem.**, v. 31, n. 7, p. 2021-2029, 1969.
- [44] SCHUBERT, U.; HUSING, N. **Synthesis of inorganic materials**. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2005. 429 p.
- [45] THONGTEM, T. Luminescence and absorbance of highly $CoMoO_4$, $SrMoO_4$, $CaWO_4$ and $SrWO_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. **J. Alloys Comp.**, v. 506, p. 475-481, 2010.
- [46] PHURUANGRAT, A.; THONGTEMB, T.; THONGTEM, S. Precipitate synthesis of $BaMoO_4$ and $BaWO_4$ nanoparticles at room temperature and their photoluminescence properties. **Superlattices and Microstruc.**, v. 52, p. 78-83, 2012.
- [47] YIN, Y. Controlled synthesis and photoluminescence properties of $BaXO_4$ ($X = W, Mo$) hierarchical nanostructures via a facile solution route. **Mater. Lett.**, v. 64, p. 789-792, 2010.
- [48] RYU, E. K.; HUH, Y. d. Syntheses of hierarchical self-assembled $BaMoO_4$ microcrystals. **Bull Korean Chem. Soc.**, v. 29, n. 2 p. 503-506, 2008.
- [49] BRANDLE, C. D. Czochralski growth of oxides. **J. Cryst. Growth.**, v. 264, p. 593-604, 2004.
- [50] MIKHAILIK, V. B. Luminescence of $CaWO_4$, $CaMoO_4$, and $ZnWO_4$ scintillating crystals under different excitations. **J. Appl. Phys.**, v. 97, p. 083523, 2005.
- [51] SPASSKY, D. et al. Optical and luminescent properties of a series of molybdate single crystals of scheelite crystal structure. **Phys. Stat. Sol. (c)**, v. 2, n. 1, p. 65-68, 2005.

-
- [52] LIU, Y. MIKHAILIK, H. et al. Surfactant-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaMoO₄ hierarchical self-assemblies and enhanced photoluminescence properties. **J. Colloid. Interface Sci.** v. 381, p. 2-29, 2012.
- [53] LONGO, V. M. et al. Hierarchical Assembly of CaMoO₄ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 52075219, 2011.
- [54] BOMIO, M. R. D. et al. Structural refinement, growth mechanism, infrared/Raman and photoluminescence properties of PbMoO₄ crystals. **Polyhedron**, v. 50, 532-545, 2013.
- [55] LUO, Y.-S. et al. Facile synthesis and luminescent properties of novel flowerlike BaMoO₄ nanostructures by a simple hydrothermal route. **J. Phys Chem. C**, v. 113, p. 4856-4861, 1009.
- [56] ZHANG, C. et al. One-step solvothermal synthesis of high ordered BaWO₄ and BaMoO₄ nanostructures. **Mater. Chem. Phys.**, v. 96, p. 240-243, 2006.
- [57] YANG, P. Uniform AMoO₄:Ln (A = Sr²⁺, Ba²⁺; Ln = Eu³⁺, Tb³⁺) submicron particle: Solvothermal synthesis and luminescent properties. **J. Solid State Chem.**, v. 182, n. 9, p. 2510-2520, 2009.
- [58] BI, J. Solvothermal preparation, electronic structure and photocatalytic properties of PbMoO₄ and SrMoO₄. **Appl. Catal. B: Environmental**, v. 91. P. 135-143, 2009.
- [59] MARQUES, A. P. A. Photoluminescence properties of BaMoO₄ amorphous thin films. **J. Solid State Chem.**, v. 178, p. 2346-2353, 2005.
- [60] MARQUES, A. P. A. Effect of variations in annealing temperature and metallic cations on nanostructured molybdate thin films. **Nanoscale Res. Lett.**, v. 3, p. 152-157, 2008.
- [61] ZHURAVLEV, V. D. Analysis of solid solutions stability in scheelite-type molybdates and tungstates. **J. Solid State Chem.**, v. 184, p.2785-2789, 2011.
- [62] PORFIRIO, T. C. **Influência do cálcio e do lítio na sinterização e na condutividade elétrica do óxido contendo gadolínio.** 2011, 88 f. Dissertação (Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 2011.

-
- [63] SKOOG, A. D.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**, 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.
- [64] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. 1. ed. Berlin: Springer, 1994. 234 p.
- [65] SILVA, I. F. **Espectroscopia de fotoluminescência**. IE 607 A – medidas de caracterização e análise de materiais. Disponível em: <<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/PI.PDF>>. Acesso em: 20 ago. 2010.
- [66] **Fotoluminescência**. <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/>>, acesso em 18/10/2010.
- [67] CANHAM, L. T. Silicon Quantum Wire Array Fabrication by Electrochemical and Chemical Dissolution of Wafers. **Appl. Phys. Lett.**, v. 57, p. 1046-1048, 1990.
- [68] LEITE, E. R. et al. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Adv. Mater. Opt. Electron**, v. 10, p. 235-240, 2000.
- [69] ORHAN, E. et al. Origin of photo luminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. **J. Solid. State Chem.**, v. 177, p. 3879-3885, 2004.
- [70] FREITAS, G. F. G. et al. Photoluminescence in amorphous zirconium titanate. **Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process**, v. 78, p. 355-358, 2004.
- [71] FREITAS, G. F. G. et al. Luminescence in semi-crystalline zirconium titanate doped with lanthanum. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 434, p. 19-22, 2006.
- [72] CAVALCANTE, L. S. et al. Synthesis, Characterization, Anisotropic Growth and Photoluminescence of BaWO₄. **Crystal growth & design**, v. 9, n. 2, p. 1002-1012, 2009.
- [73] ZHANG, Y.; HOLZWATH, N. A. W.; WILLIAMS, R. T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO₄, CaWO₄, PbMoO₄, and PbWO₄. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 12738-12750, 1998.

-
- [74] KELLENDONK, F.; BLASSE, G. Luminescence and Energy-Transfer in $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. **J. Chem. Phys.**, v. 75, p. 561-571, 1981.
- [75] KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals. **Phys. Status Solidi A**, v. 154, p. 779-788, 1996.
- [76] LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-Resolved Spectroscopy of the Visible Emission Band in Strontium-Titanate. **Phys. Rev. B**, v. 33, p. 8649-8656, 1986.
- [77] PINHEIRO, C. D. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO_3 . **Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process**, v. 77, p. 81-85, 2003.
- [78] LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder. **Phys. Rev. B**, v. 69, n. 12, p. 125115-125115-7, 2004.
- [79] ORHAN, E. et al. Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO_4 thin films: the role of disorder. **Chem. Phys.**, v. 312, p. 1-9, 2005.
- [80] LONGO, V. M. et al. Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders. **Appl. Phys. Lett.**, v. 90, p. 091906-091906-3, 2007.
- [81] ANICETE-SANTOS et al. Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 . **Phys. Rev. B: Condens. Matter.**, v. 75, p. 165105-165115, 2007.
- [82] MARQUES, A. P. A. et al. Photoluminescent BaMoO_4 nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). **J. Solid State Chem.**, v. 179, p. 671-678, 2006.
- [83] YIN, Y. One-step fabrication of BaMoO_4 microstructures with controlled morphologies via a simple EDTA-mediated route. **Superlatt and Microstruc.**, v. 55, p. 109-117, 2013.
- [84] THONGTEM, T. et al. Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-

precipitation method at room temperature. **J. Alloys Comp.**, v. 506, p. 475–481, 2010.

[85] SCZANCOSKI, J. C. et al. E. Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 330, p. 227–236, 2009.

[86] MAO, C.-J. et al. Selective synthesis and luminescence properties of self-assembled SrMoO₄ superstructures via a facile sonochemical route. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 5, p.1982-1988, 2010.

[87] MARQUES, V. S. et al. Effect of different solvent rations (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. **Cryst. Growth Des.**, v. 10, p. 4752-4768, 2010.

[88] SUN, Y. et al. Photoluminescent improvement of SrMoO₄ by the electrochemical formation of Ca²⁺ -doped solid solutions. **Inorg. Chem. Commun.**, v. 14, p. 1221-1223, 2011.

[89] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 65–71, 1969.

[90] LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (1994). Disponível em: <<http://www.ccp14.ac.uk/solution/gsas/>>. Acesso em: 15 abr. 2010.

[91] TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS, **J. Appl. Cryst.** (2001). 34, 210-213.

[92] THOMPSON, P., COX, D. E.; HASTINGS, J. B. A Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence **J. Appl. Cryst.**, v. 2, p. 79–83, 1987.

[93] FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. Correction for Powder Diffraction Peak Asymmetry due to Axial Divergence. **J. Appl. Cryst.** v. 27, p. 892–900, 1994.

-
- [94] STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **J. Appl. Cryst.**, v. 32, p. 281–289, 1999.
- [95] NASSIF, V.; CARBONIO, R. E.; ALONSO, J. A. Neutron diffraction study of the crystal structure of BaMoO₄: a suitable precursor for metallic BaMoO₃ perovskite. **J. Sol. State Chem.**, v. 146, p. 266–270, 1999.
- [96] BERNUY-LOPEZ, C. et al. Structure, phase stability, and cation site order control of reduction **J. Chem. Mater.**, v. 19, p. 1035–1043, 1989.
- [97] DEAN, J. H. **Lange's handbook of chemistry**. 15 ed. United States of America: McGraw-Hill, 1972. p. 8.6-8.17. Disponível em: <<http://fptl.ru/biblioteka/spravo4niki/dean.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2011.
- [98] WAWER, J., WARMINSKA, D. & GRZYBKOWSKI, W. J. Solvation of multivalent cations in methanol – Apparent molar volumes, expansibilities, and isentropic compressibilities. **Chem. Thermodynamics**, v. 43, p. 1731-1737, 2011.
- [99] CAVALCANTE, L. S. et al. Eletronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO₄. **CrystEngComm.**, v. 14, p. 853–868, 2012.
- [100] BRANDENBURG, K.; PUTZ, H. (2011). **Diamond**. Version 3.2g. University of Bonn, Mechernich, Germany, Disponível em: <<http://www.crystalimpact.com/diamond>>. Acesso em: 10 de jan. 2012.
- [101] PANCHAL, V., GARG, N. & SHARMA, S. M. Raman and X-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures. **J. Phys. Cond. Mater.**, v. 18, p. 3917–3929, 2006.
- [102] CAVALCANTE, L. S. et al. Growth mechanism and photocatalytic properties of SrWO₄ microcrystals synthesized by injection of ions into a hot aqueous solution. *Adv. Powder Technol.*, v. 24, n.1, p. 344–353, 2013.
- [103] BASIEV, T. T et al. Spontaneous Raman spectroscopy of tungstate and molybdate crystals for Raman lasers. **Opt. Mater.**, v. 15, p. 205–216, 2000.
- [104] LING, Z. C. Et al. Lattice vibration spectra and thermal properties of SrWO₄ single crystal. **Chem. Phys. Lett.**, v. 426, p. 85–90, 2006

-
- [105] SCZANCOSKI, J. C. et al. SrMoO₄ powders processed in microwave hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties. **Chem. Eng. J.** v. 140, p. 632–637, 2008.
- [106] KANAMORI, H., HAYASHI, S., IKEDA, Y. External lattice vibration modes in scheelites. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 36, p. 511–516, 1964.
- [107] MARQUES, A. P. A. et al. Effect of the Order and Disorder of BaMoO₄ Powders in Photoluminescent Properties. **J. Fluoresc.** v. 18, p. 51–59, 2008.
- [108] MI, Y., HUANG, Z., HU, F. & LI, X. Room temperature reverse-microemulsion synthesis and photoluminescence properties of uniform BaMoO₄ submicro-octahedra. **Mater. Lett.**, v. 63, p. 742–744, 2009.
- [109] Thirumalai, J. et al. Pr³⁺ doped BaMoO₄ octahedron to shuttle-like microcrystals: synthesis and luminescence properties. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.**, v. 23, n. 1, p. 325–333, 2012.
- [110] KADAM, S. S., KRAMER, H. J. M. & TER HORST. J. H. Combination of a Single Primary Nucleation Event and Secondary Nucleation in Crystallization Processes. **Cryst. Growth Des.**, v. 11, n. 4, p. 1271–1277, 2011.
- [111] SALEEMI, A., RIELLY, C. & NAGY, Z.K. Automated direct nucleation control for *in situ* dynamic fines removal in batch cooling crystallization. **Cryst. Eng. Comm.**, v. 14, n. 6, p. 2196–2203, 2012.
- [112] KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein beitrag zur optik der farbanstriche. **Zeit. Fur. Tech. Physik.**, v. 12, p. 593–601, 1931.
- [113] WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Phys. Rev. B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [114] SCZANCOSKI, J. C. et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Curr. Appl. Phys.** v. 10, p. 614–624, 2010.
- [115] VALI, R. Electronic properties and phonon spectra of SrMoO₄. **Comp. Mater. Sci.**, v. 50, n. 9, p. 2683–2687, 2011.

-
- [116] URBACH, F. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Phys. Rev.**, v. 92, p. 1324-1324, 1952.
- [117] LACOMBA-PERALES, R. A combined high-pressure experimental and theoretical study of the electronic band-structure of scheelite-type AWO_4 (A = Ca, Sr, Ba, Pb) compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 110, n. 9, p. 043703–043711, 2011.
- [118] LACOMBA-PERALES, R. et al. Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. **Eur. Phys. Lett.**, v. 83, p. 37002–37006, 2008.
- [119] LONGO, V.M. Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: An experimental and first-principles study. **Chem. Phys.**, v. 334, p. 180–188, 2007.
- [120] LIU, Y. F. Et al. Microwave heating synthesis and luminescence property of Eu^{3+} doped SrMoO_4 micro-octahedrons. **Powder Technol.**, v. 221, p. 412–418, 2012.
- [121] LIU, J. et al. Room temperature synthesis and optical properties of SrMoO_4 crystallites by w/o microemulsion. **Ceram. Inter.**, v. 34, n. 6, p. 1557–1560, 2008.
- [122] SUN, Y. et al. Synthesis of BaMoO_4 high photoluminescent whiskers by an electrochemical method. **Cer. Intern.**, v. 37, n. 2, p. 683–686, 2011.
- [123] PHURUANGRAT, A., THONGTEM, T. & THONGTEM, S. Barium molybdate and barium tungstate nanocrystals synthesized by a cyclic microwave irradiation. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 70, n. 6, p.955–959, 2009.
- [124] OH, W.-C. et al. Solid-state metathetic synthesis of strontium molybdate particles assisted by microwave irradiation. **Asian J. Chem.**, v. 24, n. 7, p. 2839–2842, 2012.