

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

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DOS PÓS DE CaTiO_3 DECORADOS
COM $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$**

Mayara Mondego Teixeira

São Carlos - SP

2016

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

**SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES
FOTOLUMINESCENTES DOS PÓS DE CaTiO_3 DECORADOS
COM $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$**

Mayara Mondego Teixeira*

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

Orientador: Dr. Elson Longo

*** Bolsista CNPq**

São Carlos - SP

2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

T266s Teixeira, Mayara Mondego
Síntese e estudo das propriedades
fotoluminescentes dos pós de CaTiO_3 decorados com
 $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ / Mayara Mondego Teixeira. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
66 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
São Carlos, 2016.

1. Titanato de cálcio. 2. Tungstato de prata. 3.
Fotoluminescência. 4. Decorado. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

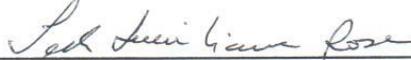
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

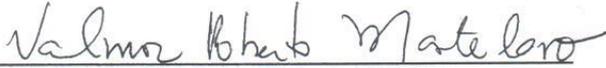
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Mayara Mondego Teixeira, realizada em 24/02/2016:



Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar



Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa
UFSCar



Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
IFSC/USP

AGRADECIMENTOS

A Deus pela vida.

Ao Prof. Dr. Elson Longo pelas ideias e orientações.

Aos técnicos do Liec pelas medidas realizadas em colaboração a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Maximus Siu Li pelas medidas de fotoluminescência.

Aos companheiros de laboratório Liec pelas conversas, sugestões e ideias que contribuíram de forma significativa na realização deste trabalho.

A minha mãe Ilma Célia e ao meu pai Jose Luiz.

Ao meu irmão Rômulo.

Aos amigos maranhenses pelo apoio em São Carlos.

Ao departamento de Química da UFSCar e a PPGQ.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Fator de perda ($\tan \delta$) de diferentes solventes em 2,54 GHz a 20 °C	20
TABELA 3.1 – Reagentes utilizados na obtenção do CaTiO_3 pelo HAM.	23
TABELA 4.1 – Modos Raman ativos para o CaTiO_3 em comparação com a literatura.	33
TABELA 4.2 – Valores de E_{gaps} e λ de absorção das amostras de CT.	35

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Representação esquemática do modelo de banda larga. (I) Configuração de banda com ordem-desordem. (II) Processo de excitação. (III) Processo de decaimento, seta pontilhada transição não radiativa, seta azul transição radiativa.....	14
FIGURA 1.2 – Representação da célula unitária do CT ortorrômbico e dos clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{CaO}_{12}]$	15
FIGURA 1.3 – Representação da célula unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ortorrômbico e dos clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_x]$ ($x = 2, 4, 6$ e 7).....	17
FIGURA 3.1 – Representação esquemática do sistema HAM. (a) Copo reacional, (b) Célula de hidrotermalização e (c) Sistema HAM.	24
FIGURA 4.1 – Difractogramas de raios X dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140°C por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.	29
FIGURA 4.2 – Padrão DRX ampliado para (a) JCPDS (n° . 42-04223) e (b) CaTiO_3 (32 min).	30
FIGURA 4.3 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140°C por (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 16 e (e) 32 min.	31
FIGURA 4.4 – Espectro Raman para os modos vibracionais do CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140°C por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.....	32
FIGURA 4.5 – Espectros DRS dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140°C com variação do tempo (4, 8, 16 e 32 min).	35
FIGURA 4.6 – Padrões de DRX para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pela síntese 1: (a) CaTiO_3 (32 min); (b) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; (c) CTAW1; (d) CTAW2; (e) CTAW3 e (f) CTAW4.....	37
FIGURA 4.7 – Padrão de DRX do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparado por coprecipitação.	38
FIGURA 4.8 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pela síntese 2: (a) CaTiO_3 (32 min); (b) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; (c) CTAW5; (d) CTAW6; (e) CTAW7 e (f) CTAW8.	39
FIGURA 4.9 – Espectro Raman dos pós (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e dos decorados pela síntese 1: (b) CTAW1, (c) CTAW2, (d) CTAW3 e (e) CTAW4.....	40
FIGURA 4.10 – Espectro Raman do decorado pela síntese 2 (a) CTAW5.	42
FIGURA 4.11 – Espectro Raman dos decorados pela síntese 2: (b) CTAW6 (c) CTAW7 e (d) CTAW8.....	42

FIGURA 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pela rota de síntese 1, em (a) pH 7 e (b) pH 4...	43
FIGURA 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos pós decorados pela síntese 1: (a) CTAW1, (b) CTAW2, (c) CTAW3 e (d) CTAW4.....	44
FIGURA 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos pós decorados pela rota de síntese 2: (a) CTAW5, (b) CTAW6, (c) CTAW7 e (d) CTAW8.....	45
FIGURA 4.15 – Microscopia eletrônica de transmissão para o decorado CTAW6 pela rota de síntese 2: (a) baixa resolução e (b) alta resolução.....	46
FIGURA 4.16 – Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140 °C por 4, 8, 16 e 32 min.....	47
FIGURA 4.17 – Crescimento de partícula de CaTiO_3 sintetizados a 140 °C pelo HAM em diferentes tempos (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 16 e (e) 32 min.....	49
FIGURA 4.18 – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores para os pós de CaTiO_3 a 140 °C por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.....	50
FIGURA 4.19 - Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 1.	52
FIGURA 4.20 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 1: (a) CTAW1, (b) CTAW2, (c) CTAW3 e (d) CTAW4.	53
FIGURA 4.21 - Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 2.	54
FIGURA 4.22 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 2: (a) CTAW5, (b) CTAW6, (c) CTAW7 e (d) CTAW8.	56

RESUMO

SÍNTESE E ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DOS PÓS DE CaTiO_3 DECORADOS COM $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. O CaTiO_3 (CT) e o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AW) são conhecidos por possuírem propriedade fotoluminescente, a qual é favorecida pela existência de uma desordem estrutural. A combinação destes dois materiais foi observada por intermédio de uma decoração dos pós de CaTiO_3 com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, a fim de avaliar as propriedades ópticas e morfológicas desta nova estrutura. O CT puro foi sintetizado utilizando o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM) a 140 °C em função do tempo de síntese (4, 8, 16 e 32 min). A formação da fase CT com estrutura ortorrômbica e o aumento da cristalinidade foi confirmada por meio das técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia Raman. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) mostraram o crescimento dos cubos com o aumento do tempo de síntese. Por meio das medidas de absorção na região do ultravioleta visível (Uv-vis) obtiveram-se os valores de E_{gap} das amostras de CT. A emissão fotoluminescente (FL) a temperatura ambiente foi favorecida para o CT que se encontrava desordenado a médio alcance. Este efeito pode ser atribuído à criação de novos níveis na região proibida do *band gap*, resultando numa contribuição de níveis eletrônicos rasos e profundos na zona proibida. Todos os pós de CT sintetizados pelo HAM foram decorados com AW por coprecipitação. A decoração foi realizada por duas rotas de síntese de coprecipitação. Na síntese (1), observou-se a formação de uma fase adicional não prevista (CaWO_4), que foi identificada pelas técnicas de DRX e Raman, tendo forte influência na emissão FL do composto na região do verde e azul. Foi utilizado um diferente método de síntese (2), no qual os pós de CT e AW foram previamente preparados e então dispersados separadamente e depois misturados sobre forte agitação. As técnicas de DRX e Raman identificaram a fase ortorrômbica para os pós, CT e AW, incluídos nos decorados. As imagens de microscopia MEV-FEG e MET mostraram a presença de bastões de AW sobre os cubos de CT. O perfil FL para as amostras decoradas por meio da síntese 2 foi de banda larga, que cobria toda a região do espectro visível, com dois máximos de emissão na região do azul e do vermelho.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STUDY OF PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF CaTiO_3 POWDERS DECORATED WITH $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. The CaTiO_3 (CT) and $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (AW) are known to have photoluminescent properties, which is favored by the existence of a structural disorder. The combination of these two materials was observed through decoration of CaTiO_3 powders with $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ to evaluate the optical and morphological properties of the new structure. The CT pure was synthesized by the microwave-assisted hydrothermal method (MAH) at 140 °C in function to the synthesis time (4, 8, 16 e 32 min). The formation of the CT phase with orthorhombic structure and increasing the crystallinity was confirmed by the X-ray diffraction (XRD) and FT-Raman scattering spectroscopy (Raman) techniques. The scanning electron microscopy (FEG-SEM) images show the growth of CT cubes with increased synthesis time. By means of absorption measurement in ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis) was obtained the E_{gap} values of CT samples. The photoluminescent (PL) emission at room temperature was favored for the disordered CT at medium range. This effect can be attributed to the creation of new levels in the forbidden region of band gap, resulting in a contribution of shallow and deep electronic levels. All the CT powders synthesized by HAM were decorated with AW by coprecipitation. The decoration was performed by two coprecipitation synthetic routes. In synthesis (1), it was observed the formation of a non-desired additional phase (CaWO_4), which was identified by XRD and Raman techniques. It had a strong influence in PL emission of the compound in green and blue region. It was proposed a different method of synthesis (2), in which the CT and AW powders were previously prepared and then dispersed separately and mixed under vigorous stirring. The XRD and Raman techniques identified the orthorhombic phase of the powders, CT and AW, included in the decorated. The FEG-SEM and TEM showed the presence of AW rods on CT cubes. The PL profile of decorated samples by means of the synthesis (2) was broad band, covering all the visible spectrum, with two maximum emissions at blue and red region.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	11
1.1 - Revisão Bibliográfica	12
1.1.1 - Luminescência	12
1.1.2 - A estrutura cristalina do CaTiO_3	14
1.1.3 - A estrutura cristalina do Ag_2WO_4	17
1.1.4 - Métodos de Obtenção das Amostras	19
2 - OBJETIVOS	22
3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	23
3.1 - Síntese de CaTiO_3 pelo HAM	23
3.2 - Síntese dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	24
3.3 - Técnicas de Caracterização	25
3.3.1 - Difração de raios X (DRX)	25
3.3.2 - Espectroscopia Raman	26
3.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	26
3.3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	26
3.3.5 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS)	27
3.3.6 - Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	28
4 - RESULTADO E DISCUSSÃO	29
4.1 - Difração de raios X dos pós de CaTiO_3	29
4.2 - Microscopia eletrônica de varredura	30
4.3 - Espectroscopia Raman dos pós de CaTiO_3	32
4.4 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS)	35
4.5 - Amostras de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	36
4.5.1 - Difração de raios X	36
4.5.2 - Espectroscopia Raman	40
4.5.3 - Microscopia eletrônica	43

4.6 - Fotoluminescência	47
4.6.1 - Fotoluminescência dos pós de CaTiO_3	47
4.6.2 - Fotoluminescência das amostras de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$	51
5 - CONCLUSÃO	57
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58

1 - INTRODUÇÃO

O estudo dos semicondutores visando o uso de suas propriedades para aplicação no meio tecnológico vem ganhando destaque no âmbito acadêmico com o desenvolvimento de novas pesquisas no intuito de melhorar ou adequar estas propriedades a um fim específico ¹⁻⁴. Contudo, o Brasil é um país carente em pesquisas voltadas para o desenvolvimento desses produtos. O custo de importação de componentes eletrônicos é estimado em US\$ 6 bilhões por ano, comprovando a elevada dependência externa do país ⁵.

Os compostos CaTiO_3 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ são semicondutores que apresentam propriedades interessantes, tais como catalítica, sensor e fotoluminescentes, possibilitando suas aplicações em dispositivos eletrônicos ⁶⁻⁹.

Materiais com propriedades fotoluminescentes são de grande interesse, pois envolvem a emissão de fótons quando são fotoexcitados em um determinado comprimento de onda, podendo ser aplicados como LEDs, monitores, lâmpadas, marcadores ópticos, etc. O CaTiO_3 e o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresentam fotoluminescência à temperatura ambiente na região do espectro visível, a qual foi associado a desordem estrutural que favorece o aparecimento de níveis eletrônicos no interior do *band gap* ^{6,10}. As bandas de condução e valência destes materiais são termodinamicamente favoráveis para a transferência de elétrons e buracos excitados.

Neste contexto, deseja-se realizar a combinação destes dois semicondutores, a fim de obter um material avançado, com funcionalidades decorrentes da formação do decorado, e que seja interessante para a aplicação como componentes ópticos e dispositivos eletrônicos, e com características elétricas sobre o efeito da separação dos portadores de carga induzida pela luz ¹¹.

A eficiência da fotoluminescência dependerá da estrutura e morfologia dos materiais, assim como das transições ópticas que acontecem na região da superfície, proveniente dos estados de defeitos superficiais no semicondutor, e da interface entre os dois semicondutores que pode desempenhar um papel importante no transporte de cargas (elétron e buraco) ^{11,12}. Assim, será analisado a influência da ordem-desordem a curto, médio e longo alcance para estes materiais decorados, assim como a influência do processo de decoração nas propriedades ópticas e morfológicas do material formado.

1.1 - Revisão Bibliográfica

1.1.1 - Luminescência

A luminescência é a emissão de uma radiação eletromagnética, comumente na região espectral visível, sendo resultante de uma transição eletrônica no material, podendo também ocorrer na região do ultravioleta e infravermelho. Na natureza ocorrem várias formas de luminescência que depende da fonte de excitação da mesma. Como exemplos, têm-se a eletroluminescência, na qual a excitação é feita por tensões elétricas, catodoluminescência, excitação por feixe de elétrons, bioluminescência por mecanismos biológicos, quimioluminescência por reações químicas e a fotoluminescência, na qual a excitação é por fótons ¹³.

A fotoluminescência (FL) tem despertado grande interesse e corresponde à emissão de radiação eletromagnética, ou seja, o fóton como resposta a uma excitação luminosa. O elétron é excitado através da incidência de luz (fotoexcitação), saindo do seu estado fundamental na banda de valência para a banda de condução. A FL é gerada através de um decaimento radiativo de elétrons que ocorre no “*band gap*” de um semicondutor. O *band gap* corresponde à região proibida de separação da banda de valência (BV) à banda de condução (BC) ^{13,14}.

A energia de excitação pode ser maior que a da região proibida do semicondutor, e desta forma favorece a formação de pares elétron-buraco. Após um curto intervalo, o elétron decai de um estado de maior energia para um estado de menor energia, retornando ao seu estado fundamental, recombinando-se com o buraco gerando um fóton na forma de luz, esta transição é denominada de transição radiativa. Entretanto, este processo também pode ocorrer como decaimento não radiativo, na qual a energia dos elétrons é transformada em vibrações na estrutura cristalina através dos fônons, de forma que o excesso de energia adquirida é cedido à rede cristalina ^{15,16}.

A FL envolve dois fenômenos importantes, a fluorescência e a fosforescência. Na fluorescência a energia responsável pela transição eletrônica não envolve a mudança de *spin* eletrônico, ambos os estados fundamental e excitado são singletes, e ocorre em um curto tempo de vida ($< 10^{-5}$ segundos). Já na fosforescência, na transição eletrônica ocorre mudança no *spin* eletrônico, estado

fundamental singlete para estado excitado triplete, o que ocasiona um tempo maior de vida antes do decaimento ($> 10^{-4}$ segundos) ¹⁶.

Dentre os vários modelos existentes para explicar a fotoluminescência dos materiais ¹⁷⁻¹⁹, neste estudo será abordada a emissão de banda larga para os materiais CaTiO_3 e Ag_2WO_4 , na qual existe a participação de vários níveis de energia dentro do *band gap*, chamados de estados intermediários, que são originados de acordo com o grau de ordem-desordem estrutural a curta, média ou longa distância ²⁰⁻²⁴.

De acordo com o modelo de banda larga, a estrutura de ordem e desordem do sistema cria estados energeticamente localizados e cargas não homogêneas distribuídas no *band gap* da estrutura cristalina, de forma que podem aprisionar elétrons (e^-) e buracos (h^\bullet) (Figura 1.1(I)). Presume-se que antes do processo de excitação são observadas distribuições de cargas de elétrons já excitados nos estados intermediários do *band gap*. No momento em que ocorre a excitação alguns elétrons absorvem fótons ($h\nu$), inclusive aqueles que se encontram próximos da banda de valência, e são promovidos da BV para a BC (Figura 1.1(II)).

O processo de recombinação no decaimento segue os modelos já apresentados na literatura. Assim, o decaimento pode ocorrer de forma radiativa e não radiativa. A recombinação não radiativa, sendo representada pela seta tracejada, ocorre de forma que a energia é dissipada em energia térmica para a rede cristalina via excitação de fônons, nesta o intervalo entre os níveis de maior energia é pequeno. Já no processo de decaimento radiativa, ocorre a liberação parcial da energia eletrônica sob a forma de fótons, na qual um espectro de banda larga abrangendo certa região ou toda a região do espectro eletromagnético visível é observado (Figura 1.1(III)).

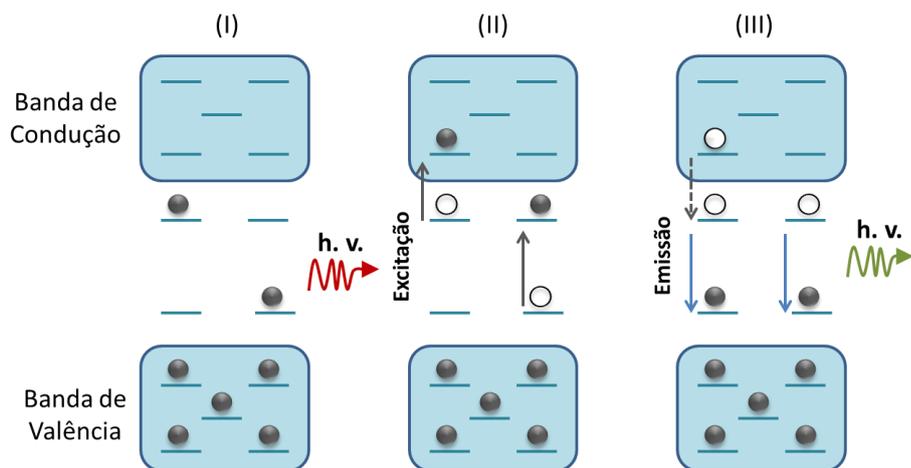


FIGURA 1.1 – Representação esquemática do modelo de banda larga. (I) Configuração de banda com ordem-desordem. (II) Processo de excitação. (III) Processo de decaimento, seta pontilhada transição não radiativa, seta azul transição radiativa.

Compostos que se encontram na forma amorfa ou semi-ordenada com uma desordem estrutural a longa distância, podendo até apresentar uma pequena ordem a curta distância, na coordenação entre átomos vizinhos, geralmente apresentam uma emissão na forma de banda larga, na qual são associados a certo grau de ordem-desordem nos materiais ^{22,23,25,26}.

A estrutura de ordem-desordem de um material pode ter uma importante função nas aplicações tecnológicas, pois altera as propriedades eletrônicas e ópticas de um material ^{27,28}.

Muitos trabalhos preveem através de cálculos estruturais a formação de novos níveis eletrônicos dentro do *band gap*, como consequência da ordem-desordem estrutural em compostos de tungstato e titanato ^{21,29-31}.

1.1.2 - A estrutura cristalina do CaTiO_3

A estrutura do tipo perovskita foi descoberta, em 1830 pelo geólogo Gustav Rose em amostras dos Montes Urais na Rússia. Este termo é uma homenagem ao mineralogista russo Count Lev Aleksevich Von Perovskij que foi secretário no interior russo em 1842. Inicialmente, o termo “Perovskita” era referente apenas ao Titanato de Cálcio (CT), por se tratar do primeiro mineral encontrado com esta estrutura. Mais tarde, essa denominação foi estendida aos materiais que apresentam estrutura semelhante ³²⁻³⁵.

Na família das perovskitas que apresentam fórmula geral ABO_3 , o sítio A pode ser ocupado por cátions dos tipos monovalentes aos trivalentes como os alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras, enquanto o sítio B podendo ser ocupado por átomos de metais de transição³⁶. Estes compostos exibem propriedades, tais como ferro-, piezo- e piroeletricidade, apresentam também efeito eletro-ópticos, podendo, portanto ser aplicados como materiais eletrônicos, magnéticos e refratários^{9,35,37,38}.

O CT pode apresentar estrutura na forma cúbica, monoclínica, tetragonal ou ortorrômbica, dependendo das condições da síntese^{39,40}. Entretanto, à temperatura ambiente o CT apresenta-se na forma ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ ^{38,41}. Este apresenta propriedades interessantes e promissoras devido a suas aplicações como ressonadores dielétricos em sistemas de comunicação sem fio “Wireless”.

No CT, os sítios B são ocupados pelos átomos de Ti e se encontram coordenados por seis átomos de O, formando um cluster octaédrico $[TiO_6]$. Este compartilha seus oxigênios com o cluster dodecaédrico $[CaO_{12}]$, que são ocupados pelo átomo de cálcio, que é coordenado por doze átomos de O no sítio A, Figura 1.2^{28,42}.

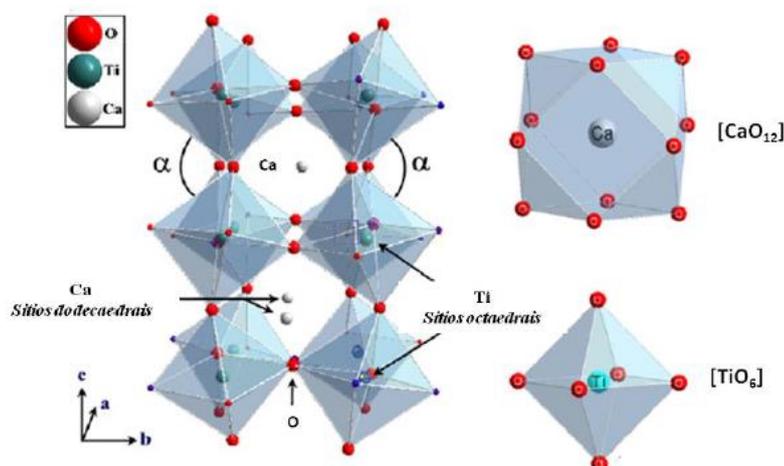


FIGURA 1.2 – Representação da célula unitária do CT ortorrômbico e dos clusters $[TiO_6]$ e $[CaO_{12}]$ ⁴².

Este material tem recebido bastante atenção, devido as suas propriedades dielétricas, catalítica e fotoluminescente, sendo estas muito sensíveis à morfologia e ao tamanho das partículas/ ou cristalito^{40,43}. Apresenta uma importante propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente, que está relacionada ao método de síntese, ao tempo, e à temperatura de tratamento térmico ao qual é

submetido, uma vez que estes parâmetros influenciam na organização estrutural dos pós de CT ^{7,26,39,44}.

Já está bem estabelecido que as propriedades do CT estejam relacionadas aos defeitos da sua composição química, visto que defeitos do tipo vacâncias de oxigênio faz com que os átomos de titânio e cálcio apresentem diferentes formas de coordenação ⁷. Estes defeitos induzem o surgimento de novos estados eletrônicos dentro do *band gap* ²⁶. MILANEZ et al. ²⁶ observaram que a produção de vacâncias de oxigênios nos clusters complexos [TiO₆-TiO₅] e [CaO₁₂-CaO₁₁] em estruturas desordenadas de CT, formam níveis intermediários no *band gap* que são responsáveis pela emissão FL à temperatura ambiente.

LAZARO et al. ⁴⁵ obtiveram o CT pelo método dos precursores poliméricos com tratamentos térmico nas temperaturas de 450, 475, 500, 550 e 600 °C. Observaram por meio dos experimentos XANES que a FL do CT está relacionada aos clusters [TiO₅] e [CaO₁₁] presentes na amostra desordenada, uma vez que estes clusters são associados à desordem que favorecem ao aparecimento de níveis eletrônicos adicionais na região proibida do *band gap*. Segundo estes autores, à medida que é utilizada uma temperatura de síntese de 550 °C, a quantidade de clusters [TiO₅] e [CaO₁₁] diminuiu, enquanto que a quantidade de átomos de Titânio coordenados por seis átomos de oxigênio [TiO₆] e cálcio coordenado por doze átomos de oxigênio [CaO₁₂] aumentam, levando a um aumento da ordem no sistema, e uma diminuição na FL.

O CT possui um valor de *band gap* na ordem de 3,6 eV ⁴², podendo sofrer variações, a depender do seu grau de ordenamento, o qual está relacionado às distorções nos clusters de [TiO₆]-[TiO₅] ^{7,10,28,30,46}. Assim, este material apresenta propriedades ópticas fotoluminescentes à temperatura ambiente, tanto na forma semiordenada quanto na forma amorfa gerando aplicações na luminescência.

Portanto, semicondutores estruturalmente desordenados podem substituir semicondutores cristalinos, visto que, estes possuem potencial para aplicações tecnológicas ^{13,30,47}.

1.1.3 - A estrutura cristalina do Ag_2WO_4

Os tungstatos possuem uma variedade de aplicações em vários campos, tais como a fotoluminescência, fibras óticas, sensor de umidade, bactericida, propriedades magnéticas e catalíticas^{8,48,49}.

O Ag_2WO_4 pertencente à família dos tungstatos com fórmula geral A_2BO_4 , e apresenta várias estruturas, tais como α -ortorrômbica, β -hexagonal e γ -cúbico, as quais são dependentes das condições do meio reacional (temperatura e pH do meio reacional)^{50,51}. A fase mais estável a temperatura ambiente é a α -ortorrômbica com grupo espacial Pn_2n .

Na estrutura α -ortorrômbica o sítio B é ocupado pelo átomo de tungstênio (W) sendo coordenado por seis átomos de oxigênio formando clusters octaédricos $[\text{WO}_6]$ com diferentes graus de distorção. O sítio A é ocupado pelo átomo de prata (Ag) podendo exibir quatro tipo de diferentes coordenações, formando clusters deltahedrais $[\text{AgO}_7]$ distorcidos, cluster octaédrico $[\text{AgO}_6]$ distorcidos, cluster tetraedral $[\text{AgO}_4]$ e cluster angular $[\text{AgO}_2]$ ⁵², figura 1.3.

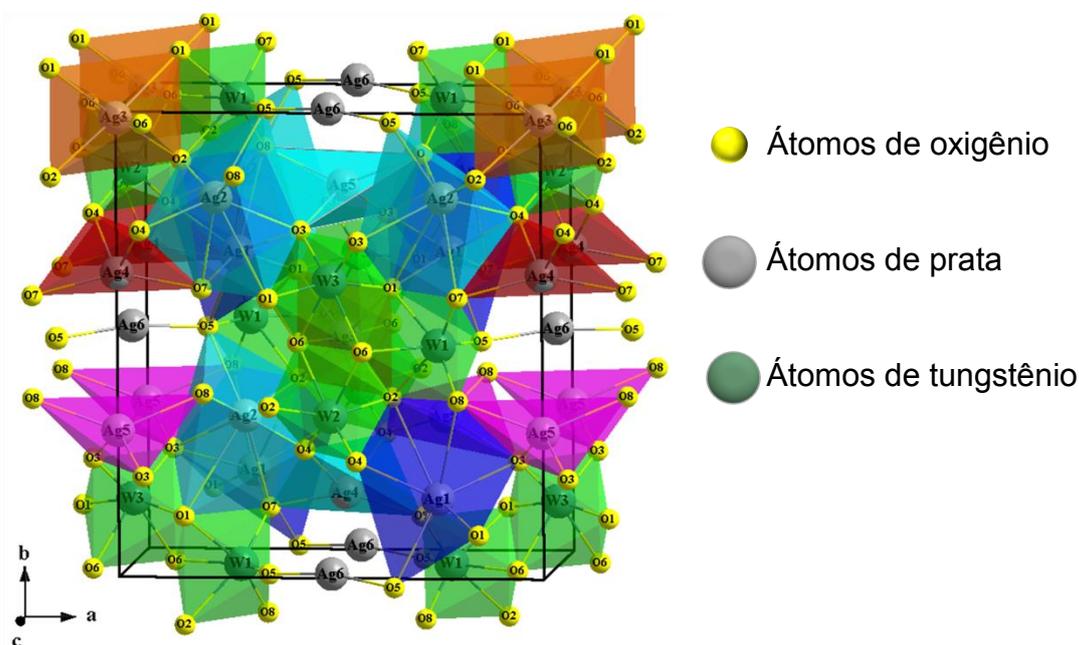


FIGURA 1.3 – Representação da célula unitária do α - Ag_2WO_4 ortorrômbico e dos clusters $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_x]$ ($x = 2, 4, 6$ e 7)⁵⁰.

O α - Ag_2WO_4 (AW) apresenta propriedades que podem estar ligadas às interações entre os octaedros de $[\text{WO}_6]$ e os clusters de $[\text{AgO}_x]$ ($x = 2, 4, 6$ e 7)⁴⁸. Estas propriedades são relacionadas à desordem eletrônica e estrutural, pois a

natureza e a interação entre os clusters de $[WO_6]$ e $[AgO_x]$ ocasiona a formação de um material flexível com estrutura aberta, e as ligações (O-Ag-O e O-W-O) nos clusters possuem uma fraca interação entre as células unitárias podendo ser modificadas quimicamente usando uma irradiação de elétrons ^{48,53}. Podemos observar trabalhos relevantes à FL do α - Ag_2WO_4 previamente publicados.

CAVALCANTE et al. ⁵⁴ observaram a FL no α - Ag_2WO_4 preparado por diferentes métodos, coprecipitação, sonoquímico e hidrotermal convencional. O método sonoquímico apresentou o melhor resultado FL à temperatura ambiente com um máximo de emissão em 575 nm, região amarela do espectro visível. De acordo com estes autores, uma menor dispersão no tamanho médio dos cristais e a presença de níveis de energia intermediários, promoveram a transição eletrônica entre os clusters $[WO_6]_o$ e $[WO_6]_d$ com ordem-desordem estrutural a médio alcance.

RAMEZANI et al. ⁵⁵ sintetizaram a fase hexagonal do tungstato de prata, sendo excitado no comprimento de onda de 320 nm à temperatura ambiente, os quais observaram um pico localizado em 450,5 nm.

LIN et al. ⁵³ observaram na fotocatalise a influência do α - Ag_2WO_4 não-irradiado e irradiado com laser no comprimento de onda de 532 nm. As medidas de fotoluminescência foram realizadas para observar a densidade de defeitos nos materiais. As amostras foram excitadas no comprimento de onda de 325 nm, a qual foi observada uma emissão FL centrada em 469 nm para a amostra de α - Ag_2WO_4 não irradiada e em 485 nm para a irradiada, as emissões FL foram atribuídas à transferência de carga do cluster de $[WO_6]$ distorcido para o não distorcido.

SREEDEVI et al. ⁵¹ observaram um perfil de banda larga para o α - Ag_2WO_4 com um máximo de emissão centrada aproximadamente em 420 nm, região do violeta-azul, sendo excitado em 300 nm à temperatura ambiente. A emissão FL foi relacionada aos defeitos estruturais na rede cristalina do α - Ag_2WO_4 , e deram origem aos níveis intermediários entre a BV e BC, que favoreceram a emissão FL.

O α - Ag_2WO_4 apresenta um *band gap* teórico da ordem de 3,55 eV ^{6,53}, que é favorável para a emissão FL na região do visível do espectro eletromagnético.

1.1.4 - Métodos de Obtenção das Amostras

1.1.4.1 - Sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas (HAM)

Na literatura é possível encontrar a descrição de métodos de síntese utilizados na obtenção do CT, tais como, mecanoquímico⁵⁶⁻⁵⁸, rotas de peróxido⁵⁹, sol-gel^{60,61}, combustão^{62,63}, precursor polimérico^{64,65}. A reação de estado sólido é um dos métodos mais comumente utilizado, entretanto a temperatura de processamento é em torno 1327 °C^{35,66,67}.

Um dos métodos de síntese que tem sido favorável para a obtenção do CT é o sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas, por apresentar vantagens como a obtenção de pós com um melhor ordenamento estrutural em um curto espaço de tempo e com menor gasto energético, quando comparado com outros métodos que necessitam de tratamentos em fornos convencionais^{28,44,68}.

As energias de micro-ondas (MO) são direcionadas ao material por meio da interação entre a molécula e o campo eletromagnético. Este tipo de aquecimento acelera os mecanismos de difusão, melhora as propriedades mecânicas do material, eleva as taxas de aquecimento, reduz o tempo e a temperatura de sinterização^{69,70}.

As micro-ondas podem interagir de duas formas com o líquido gerando aquecimento por meio de polarização, envolvendo os dipolos na mistura reacional, ou por condução iônica, que envolve partículas ou íons carregados na amostra⁷¹⁻⁷³.

A incidência dos MO na amostra resulta no alinhamento de dipolos ou partículas ao campo elétrico aplicado. Na polarização dipolar, quando o campo eletromagnético é aplicado, as moléculas tendem a se alinhar com o campo, devido ao seu dipolo elétrico. Na remoção do campo, as moléculas tendem a se desalinhar retornando ao seu estado inicial por meio de uma relaxação dielétrica, de forma que dissipam a energia que foi absorvida na forma de calor^{71,72,74}. A quantidade de calor gerada é dependente do alinhamento do dipolo com a frequência do campo eletromagnético que é aplicado ao material. O sistema hidrotérmico não será aquecido pelas micro-ondas quando a frequência de radiação é muito alta e os dipolos não conseguem se realinhar ao campo elétrico, ou seja, não acompanham as modificações ocorridas no campo, assim também em baixa frequência, pois o tempo que o campo elétrico muda de sentido é superior ao tempo de reorientação

dos dipolos. Em frequências intermediárias de 2,45 GHz, que se encontra entre esses dois extremos, os dipolos elétricos têm tempo para alinhar-se ao campo, mas não seguem o campo alternado precisamente ^{72,73,75}.

Na condução iônica, quando o material é submetido a um campo elétrico, as partículas ou íons começam a vibrar, podendo colidir com outros íons, átomos ou moléculas vizinhas. As colisões geram calor, que por sua vez é maior do que o gerado pela rotação dipolar ^{73,75}.

O aquecimento de um material por meio das MO vai depender de suas propriedades dielétricas, na qual é determinada pelo fator de perda ($\tan \delta$), que é a habilidade de uma substancia específica para converter a energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura. O fator de perda é expresso pela seguinte fórmula, $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$, sendo ϵ'' a perda dielétrica, que indica a eficiência com que a radiação eletromagnética é convertida em calor, e ϵ' a constante dielétrica que descreve a capacidade da molécula se polarizar ao campo elétrico. Desta forma, o acoplamento dos solventes com as MO são classificadas em três grupos: com alta ($\tan \delta > 0,5$), média ($\tan \delta \approx 0,1-0,5$) ou baixa ($\tan \delta < 0,1$) propriedade de absorção. Para um aquecimento rápido, a absorção deve ser eficiente e o valor de $\tan \delta$ deve ser elevado. A tabela 1.1 mostra a $\tan \delta$ para alguns solventes ^{72,73}.

TABELA 1.1 – Fator de perda ($\tan \delta$) de diferentes solventes em 2,54 GHz a 20 °C ^{72,73}.

Solvente	$\tan \delta$
Etilenoglicol	1,350
Etanol	0,941
2-propanol	0,799
Metanol	0,659
1-butanol	0,571
2-butanol	0,447
Ácido Acético	0,174
Água	0,123
Acetona	0,054
Hexano	0,020

A propriedade dielétrica de muitos solventes e materiais são dependentes da temperatura, variando de acordo com ela. Os solventes aquecidos

por polarização dipolar diminuem a viscosidade com o aumento da temperatura, e como consequência diminui a sua capacidade de absorção devido à redução da fricção molecular, ou seja, o fator de perda ($\tan \delta$) diminui com o aumento da temperatura. Já solventes que aquecem pelo método da condução iônica, a capacidade de absorver micro-ondas aumenta com a temperatura, o fator de perda ($\tan \delta$) aumenta com o aumento da temperatura, de forma que o controle de aquecimento e temperatura se torna mais preciso ⁷³.

1.1.4.2 - O Método de Coprecipitação

O método de coprecipitação apresenta vantagens devido ao seu baixo custo e à sua simplicidade, além de apresentar uma boa homogeneidade, baixa temperatura de reação e uniformidade no tamanho das partículas ⁷⁶. O método consiste na mistura de soluções saturadas de compostos solúveis, reagente precursor, considerando certa temperatura constante, na qual ocorre a formação dos núcleos primários e em seguida ocorre o crescimento dos mesmos até formarem cristais grandes e a formação de um precipitado sólido ^{16,76}.

O sólido formado pode se encontrar cristalino ou amorfo, o qual dependerá das condições utilizadas para a sua formação, pois é necessário certo conhecimento nas variáveis do processo, tais como a temperatura, pH, concentração da solução e a forma como as soluções precursoras serão misturadas, pois estas variáveis afetarão a homogeneidade e o tamanho das partículas ^{76,77}.

2 - OBJETIVOS

- Otimizar a obtenção de CaTiO_3 , $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, combinando os métodos hidrotérmico assistido por micro-ondas e coprecipitação;
- Investigar as propriedades ópticas e morfológicas em função do tempo da síntese dos materiais;
- Avaliar a influência dos parâmetros de síntese nas propriedades estruturais de curto, médio e longo alcance.

3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 - Síntese de CaTiO₃ pelo HAM

A Tabela 3.1 apresenta a relação de reagentes com seus devidos fornecedores e graus de pureza utilizados para a obtenção dos pós de CaTiO₃ pelo método HAM.

TABELA 3.1 – Reagentes utilizados na obtenção do CaTiO₃ pelo HAM.

Reagentes	Fornecedores (Pureza %)
Isopropóxido de titânio (IV) - Ti(OC ₃ H ₇) ₄	Sigma-Aldrich (97%)
Cloreto de cálcio - CaCl ₂ .2H ₂ O	Sigma-Aldrich (99%)
Hidróxido de potássio - KOH	Synth (85%)

A síntese foi realizada em um “*autoclave*” de Teflon (copo reacional) (Figura 3.1(a)), a partir da diluição de 0.01 mol de CaCl₂.2H₂O em 50 mL de água destilada, em temperatura ambiente e sob agitação. Esta solução foi mantida sob fluxo contínuo de N₂, com o objetivo de minimizar a formação de fases secundárias proveniente dos carbonatos. A esta solução foi adicionado 0.01 mol de [Ti(OC₃H₇)₄]. Este sistema foi mantido em agitação por 20 min.

Após este tempo adicionou-se uma solução de KOH 6M, previamente preparada pela dissolução de pastilhas de KOH em água destilada. Foi observada a coprecipitação dos hidróxidos dos metais de titânio [TiO(OH)₂] e cálcio [Ca(OH)₂], conforme é reportado na literatura ⁶⁸. Esta solução permaneceu em agitação por mais 10 min.

Posteriormente, o precipitado formado foi processado no sistema hidrotérmico de micro-ondas a 140 °C nos tempos de 4, 8, 16 e 32 min (Figura 3.1(b)(c)). A pressão no interior do “*autoclave*” foi estabilizada em 4 atm. Após o processamento, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente. O precipitado formado foi coletado e lavado com água destilada até o pH chegar em torno de 7. Em seguida, as amostras foram secas na estufa por 12 h a 60 °C.

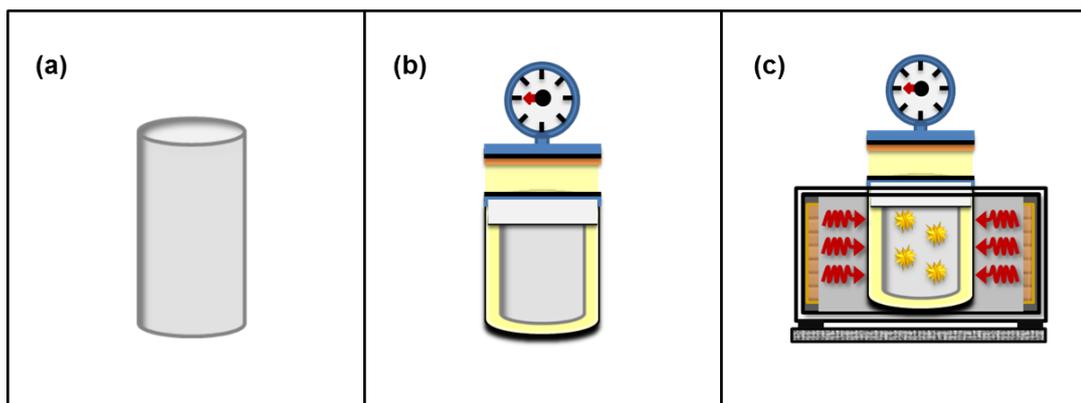


FIGURA 3.1 – Representação esquemática do sistema HAM. (a) Copo reacional, (b) Célula de hidrotermalização e (c) Sistema HAM.

3.2 - Síntese dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

Síntese 1:

Nesta síntese, 0,4 g de CaTiO_3 foram adicionados a 30 mL de uma solução aquosa com pH igual 4 e dispersada em um agitador ultrassônico por 15 min. Em seguida, esta solução foi aquecida a 70 °C sob agitação magnética de 3 rpm.

Foram preparados separadamente uma solução de tungstato de sódio e outra de nitrato de prata. Para isto, sob agitação, 0,5 mmol de tungstato de sódio foram adicionados em um béquer contendo 10 mL de uma solução aquosa, com o pH 4. Em outro béquer, foram adicionados 1 mmol de nitrato de prata nas mesmas condições. Ambas as soluções foram aquecidas até a temperatura de 70 °C.

Em seguida, as soluções de prata e tungstato foram adicionadas à solução contendo o CaTiO_3 , nesta etapa foi observada a formação de um precipitado amarelo. A solução resultante foi mantida por 10 min sob agitação magnética intensa. O precipitado formado foi lavado com água destilada, e seco por 24 h a 35 °C.

Utilizando este método, foi observado a formação de uma fase adicional indesejada de CaWO_4 . Deste modo, foi proposto um outro método de síntese.

As amostras decoradas via síntese 1 foram denominadas CTAW1 (CT sintetizado em 4 min), CTAW2 (CT sintetizado em 8 min), CTAW3 (CT sintetizado em 16 min) e CTAW4 (CT sintetizado em 32 min).

Síntese 2:

Neste outro processo de síntese, o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foi previamente preparado utilizando solução aquosa com pH igual a 4. Primeiramente, 1 mmol de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 2 mmol de AgNO_3 foram dissolvidos respectivamente em 50 mL de solução pH 4. O precipitado formado foi lavado e seco a 60 °C por 24 horas.

Em seguida, 0,2340 g de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram dispersos em 25 mL de água destilada por 15 min, utilizando o banho *ultrasonic* a fim de obter uma completa desagregação das partículas. Em seguida, esta solução foi mantida sob agitação magnética por 10 min, para então fazer a mistura dos materiais CT e AW em solução.

A solução de CT foi preparada, dispersando 0,4386 g de CT (previamente preparado, de acordo com o método descrito no tópico 3.1) em 25 mL de água destilada no *processador ultrassônico* com pulsos alternados por 5 min.

O AW foi adicionado ao CT e mantido sob agitação magnética por 10 min. Finalmente, o material obtido foi lavado com água destilada e seco por 24 h a 35 °C.

As amostras foram denominadas CTAW5 (CT de 4 min), CTAW6 (CT de 8 min), CTAW7 (CT de 16 min) e CTAW8 (CT de 32 min).

3.3 - Técnicas de Caracterização

3.3.1 - Difração de raios X (DRX)

As amostras de CaTiO_3 puro e decorado com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram caracterizados estruturalmente em um Difratorômetro de Raio X de marca Rigaku, modelo DMax2500PC. O equipamento foi operado nas condições de 40 kV e 150 mA, a radiação utilizada para as medidas foi a do $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Foi empregado uma taxa de varredura de 2°/min no intervalo de 2θ de 10 a 80°. Os difratogramas dos pós foram comparados com os padrões de difração segundo as fichas cristalográficas JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

3.3.2 - Espectroscopia Raman

A análise de espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico da luz visível sobre o material, por meio da qual se verifica uma modificação entre as frequências da luz espalhada e incidente, permitindo assim a identificação das estruturas dos materiais através dos modos vibracionais ⁷⁵. As medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas a 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 medidas foram realizadas na região compreendida entre 30 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.3.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os materiais foram caracterizados morfológicamente quanto à sua forma e ao tamanho por intermédio da técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), empregando o equipamento de modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha).

As amostras foram preparadas dispersando 1,0 mg de pó em 10 mL de hexano. Em seguida a mistura foi submetida a 15 min de ultra-som. Uma alíquota de cada suspensão foi depositada sobre um substrato de silício fixado no porta amostra de alumínio, utilizando fita de carbono. Após a evaporação do solvente, foi utilizada tinta de prata como contato elétrico entre a superfície a ser analisada e o porta amostra.

3.3.4 - Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As medidas foram feitas utilizando o equipamento Philips, modelo CM200, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios-X e com aceleração dos elétrons em até 200 KV. As amostras foram dispersas em solventes adequados e uma gota de cada solução foi depositada sobre grades de cobre recobertas com filme fino de carbono.

3.3.5 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS)

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível das amostras na forma de pó foi realizada com um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. Nestas medidas, foi empregado um porta-amostra específico e o óxido de magnésio foi adotado como o material de referência. Com base nos resultados obtidos dos espectros de reflectância, foi possível estimar o valor de energia da “banda de gap óptico” dos materiais. A banda de gap óptico das amostras foi determinada por meio dos espectros de UV-vis utilizando a equação proposta por Wood Tauc ⁷⁸, onde os autores citados propõem que a energia do “gap” óptico está relacionada com a absorvância (α) e com a energia do fóton ($h\nu$).

Relação entre Reflectância (nm) e Absorvância (α):

A energia de um fóton é calculada pela equação: $E = h\nu$. Sabendo que $\nu = \frac{c}{\lambda}$; sendo c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda.

Temos: $E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$, sendo a energia do fóton dada em (eV).

Contudo, ao abordarmos a interação dos fótons com a matéria, é necessário relacionar com a absorvância (α) da amostra.

Para pós cerâmicos a absorvância (α) é dada pela seguinte equação:

$$\alpha = -\log\left(\frac{R}{100}\right)$$

Sendo α a absorvância do pó, R é a reflectância difusa do pó (%). Estes parâmetros são relacionados à equação de Wood e Tauc e assim calculamos os valores de gaps ópticos de energia para os pós ⁷⁵.

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

$$h\nu\alpha = C1(h\nu - E_{gap})$$

Em que:

h = constante de Planck;

ν = frequência;

α = absorvância;

E_{gap} = energia de “banda de gap” óptico;

C_1 = constante de proporcionalidade

n = constante associada a diferentes tipos de transições eletrônicas, sendo $n = \frac{1}{2}$ (direta permitida), $n = 2$ (indireta permitida), $n = \frac{3}{2}$ (direta proibida), $n = 3$ (indireta proibida).

3.3.6 - Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

As medidas de fotoluminescência dos materiais sintetizados foram realizadas por meio de um monocromador (Thermal Jarrel-Ash Monospec-27) acoplado com uma fotomultiplicadora (Hamamatsu-R446) à temperatura ambiente. Também se utilizou um duplo monocromador (Jobin-Yvon-U1000) acoplado a um sistema de contagem de fótons, utilizando-se como fonte de excitação um laser de Criptônio com comprimento de onda de excitação de 350 nm. A potência máxima foi mantida em 40 mW e a abertura das fendas foi ajustada para 100 μm , onde conjuntos de lentes cilíndricas foram usadas para evitar o aquecimento das amostras.

4 - RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 - Difração de raios X dos pós de CaTiO_3

A ordem estrutural de longo alcance ou a periodicidade do material, assim como a fase estrutural da amostra foi avaliada por meio da análise dos picos de difração de raios X.

A Figura 4.1 ilustra os padrões de DRX para as amostras de CT sintetizadas pelo HAM a 140 °C, variando os tempos de reação em 4, 8, 16 e 32 min.

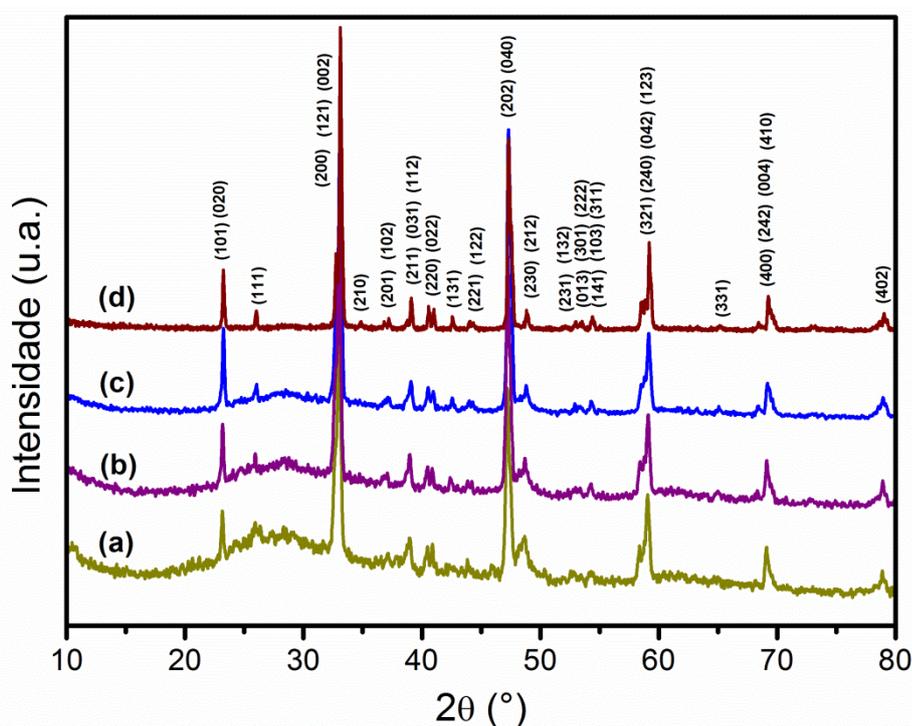


FIGURA 4.1 – Difratoformas de raios X dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140 °C por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.

A partir dos gráficos apresentados na Figura 4.1, para os pós de CT sintetizados em diferentes tempos, observa-se que todas as amostras de CT apresentam picos de difração semelhantes, os quais foram indexados de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS (nº. 42-04223) com simetria ortorrômbica e grupo espacial $Pbnm$ ⁷⁹.

Analisando os difratogramas de raios X verifica-se que, para as amostras sintetizadas em tempos menores de 4, 8 e 16 min, a linha de base apresenta um halo localizado, aproximadamente, entre 20 e 30°. Esta característica

está associada com a fase amorfa presente nas amostras. Porém, pode-se observar que as linhas de base dos difratogramas vão se tornando mais ajustados com o aumento do tempo de síntese, isto é, as amostras vão se tornando mais ordenadas, sendo que no tempo de 32 minutos o CT encontra-se de forma mais ordenada com um aumento da cristalinidade. Contudo, ao observarmos o difratograma de DRX do CT de 32 min de forma mais aproximada (Figura 4.2(b)), os picos estão intensos e estreitos, contudo não definidos, comparando-os com o padrão 420423 (Figura 4.2(a)). Isso mostra que o CT sintetizado no tempo de 32 min ainda não se encontra completamente cristalino e ordenado.

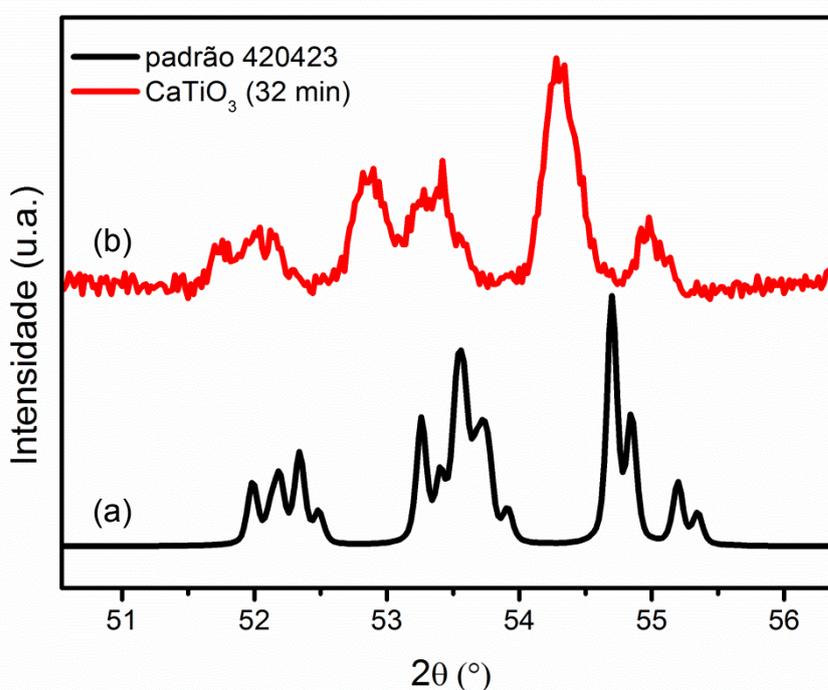


FIGURA 4.2 – Padrão DRX ampliado para (a) JCPDS (nº. 42-04223) e (b) CaTiO₃ (32 min).

4.2 - Microscopia eletrônica de varredura

A Figura 4.3 ilustra as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para os pós de CT sintetizados pelo HAM a 140 °C em diferentes tempos. Por meio das imagens de MEV-FEG foi realizada a avaliação da distribuição do tamanho de partículas através do software ImageJ.

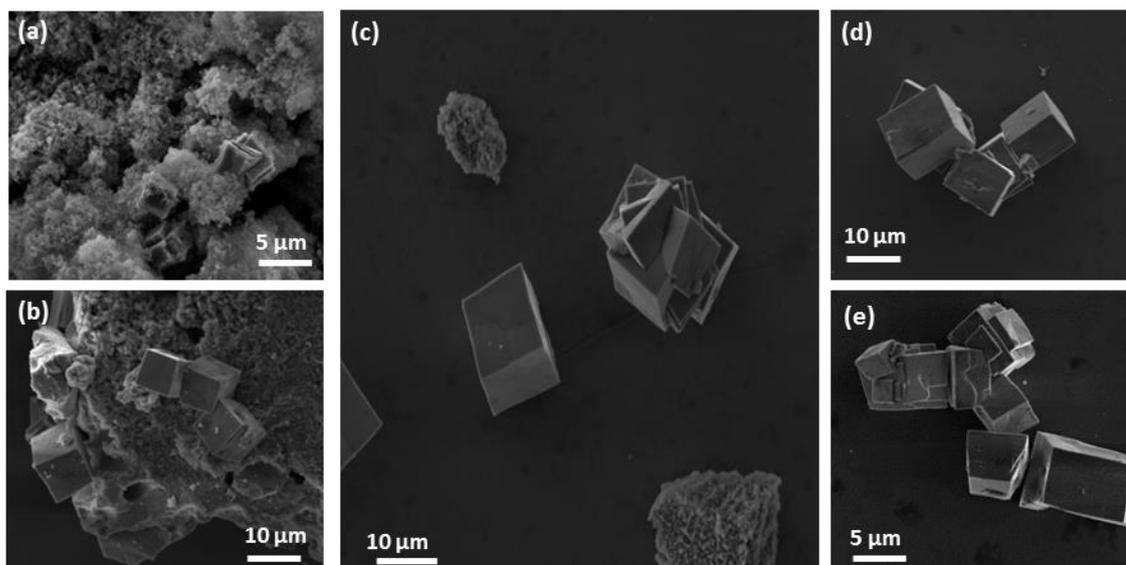


FIGURA 4.3 – Micrografias de MEV-FEG dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 16 e (e) 32 min.

A Figura 4.3(a) mostra que no tempo de 2 min formam-se os primeiros micro-cubos com aresta na ordem de $(2,7\pm 0,2)\text{ }\mu\text{m}$, a partir da organização dos clusters dos átomos de titânio e cálcio. Estes cubos são formados a partir de placas auto-montadas que se auto-organizam. Há uma parte amorfa na amostra que é formada por um agregado de partículas que se encontravam em processo de nucleação e auto-montagem, a qual foi interrompido pelo tempo de síntese de 2 min.

O aumento no tempo de síntese para 4 min (Figura 4.3(b)) a leva a cristalização das partículas, sendo que as placas passam por um processo de sinterização formando partícula policristalina na faixa de $(3,3\pm 0,1)\text{ }\mu\text{m}$. No tempo de 8 min (Fig. 4.3(c)) os micro-cubos formados apresentaram arestas na ordem de $(4,3\pm 0,1)\text{ }\mu\text{m}$, junto com partículas de CT amorfo.

Na Figura 4.3(d) há uma maior quantidade de micro-cubos na ordem de $(5,0\pm 0,8)\text{ }\mu\text{m}$ na forma de barras retangulares com a superfície externa lisa sendo formados no tempo de 16 min, entretanto esta amostra ainda encontra-se levemente desordenada à longa distância, como foi possível observar pelo DRX (Figura 4.1(c)). Quando o tempo de síntese é aumentado para 32 min (Figura 4.3(e)) não se observou uma grande variação no tamanho dos cubos $(5\pm 1)\text{ }\mu\text{m}$, contudo foi observado por meio de DRX (Figura 4.1(d)) que estes microcubos encontram-se numa maior cristalinidade. Podendo concluir, portanto, que o aumento no tempo de tratamento no HAM favorece o crescimento das partículas e a organização das

partículas primárias, de forma que estas se tornam mais organizadas a longo alcance.

4.3 - Espectroscopia Raman dos pós de CaTiO_3

A Figura 4.4 ilustra os espectros Raman para os pós de CT sintetizados pelo HAM a 140°C em diferentes tempos (4, 8, 16 e 32 min).

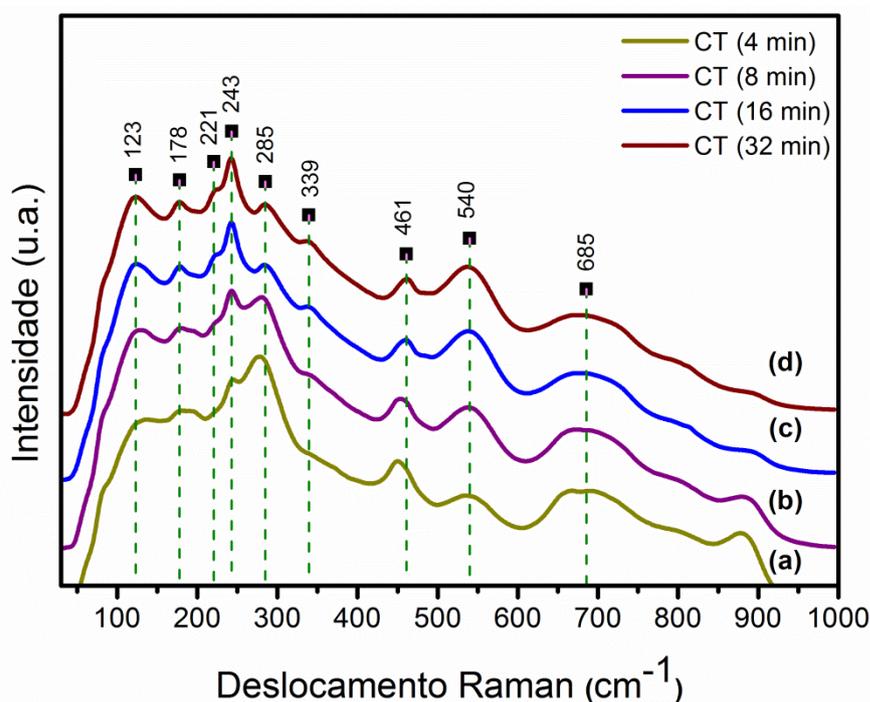


FIGURA 4.4 – Espectro Raman para os modos vibracionais do CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140°C por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.

A espectroscopia Raman é sensível à ordem local de curto alcance através das vibrações nas ligações dos átomos, podendo assim ser observado o grau de ordem-desordem estrutural local nos materiais.

Na Figura 4.4 é possível identificar experimentalmente nove modos vibracionais ativos no Raman para as amostras de CaTiO_3 estando de acordo com a literatura, com uma mínima diferença em todas as amostras.

A representação dos modos previstos no ponto Γ da zona de Brillouin é dada pela equação^{39,40,44,68}.

$$\Gamma_{\text{Raman-Pbnm}} = 7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$$

Os modos Raman ativos nas amostras de CT puro em diferentes tempos de síntese são apresentados na tabela 4.1.

TABELA 4.1 – Modos Raman ativos para o CaTiO_3 em comparação com a literatura.

Tipo de Vibração	Ref ⁴¹	Ref ³⁹	Ref ²⁸	Ref ⁴⁰	Ref ⁶⁸	Deslocamento Raman (cm^{-1}) experimental
Ca- TiO_3	154	158	134	155	134	123
Modo da Rede						
	181	184	181	180	181	178
O-Ti-O	225	228	224	226	224	221
Modo de Flexão	246	249	244	247	244	243
	286	287	287	286	287	285
	335	340	339	337	340	339
Ti- O_3	470	471	464	471	461	461
Modos de Torção	494	497	537	495 e 537	539	540
Ti-O						
Modo de Estiramento Simétrico	600-750	637	669	677	670	685

Todos os pós CT apresentaram um modo ativo em 123 cm^{-1} . De acordo com MOREIRA et al. ²⁸, pode estar relacionado à perturbação da simetria do cristal por contorno de grãos, ou com um aumento nos parâmetros de rede a, b e c do cristal.

O pico em 178 cm^{-1} , presente em todas as amostras, está relacionado ao modo A_g , que corresponde à fase ortorrômbica ²⁸. Desta forma pode-se concluir que todas as amostras apresentaram uma única fase para o CT.

Os espectros para as amostras sintetizadas a 4 e 8 min apresentaram modos vibracionais pouco definidos, indicando uma desordem estrutural de curto

alcance para essas amostras, o que também foi indicado nas medidas de DRX e nas imagens de MEV.

Alguns modos Raman não estão bem definidos para os pós de CT sintetizados nos tempos de 4 e 8 min, isto acontece para o modo em 221 cm^{-1} , o qual está evidente para as amostras sintetizadas em 16 e 32 min. De acordo com a literatura, este modo pode estar relacionado com o aparecimento da flexão na ligação O-Ti-O^{28,39}. O mesmo ocorre para o modo em 243 cm^{-1} , que corresponde à rotação do octaedro de oxigênio.

Os modos em 285 e 339 cm^{-1} também correspondem às vibrações de flexão nas ligações O-Ti-O no interior do octaedro de titânio. Para a amostra sintetizada no tempo de 4 min, este pico em 285 cm^{-1} é mais intenso, contudo na região de 339 cm^{-1} que também corresponde a esta vibração, não é tão evidente para esta amostra. Entretanto, com o aumento do tempo este pico torna-se bem evidente, resultado da ordenação a curta distância.

O modo de torção foi deslocado para a região de 540 cm^{-1} , região de mais alta frequência em comparação com o modo teórico calculado que é observado em 495 cm^{-1} , sendo atribuído a uma estrutura desordenada, devido a um aumento na inclinação no cluster dos octaedros de titânio^{28,80}.

Na região entre $600\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ observamos a formação de um modo largo, sendo que na amostra de 4 min é possível observar dois ombros, que foram atribuídos à presença de dois clusters de titânio, $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_5]$, na amostra⁴⁴. Conforme se aumenta o tempo de síntese a formação da ligação Ti-O é observada em 685 cm^{-1} , com o aparecimento de um pico largo e de baixa intensidade na região de mais alta frequência, estando relacionado ao octaedro TiO_6 distorcido por um estiramento na ligação Ti-O²⁸.

O modo presente na região de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ pode estar possivelmente relacionado a uma distribuição aleatória de íons no sítio B⁸¹, ou de acordo com alguns autores, com a característica vibração simétrica e assimétrica do octaedro de oxigênio $[\text{BO}_6]$ dos materiais do tipo perovskitas^{82,83}. Este pico largo também foi relacionado com a desordem no sítio B, provenientes da perda de simetria de translação⁸⁴.

A partir do espectro Raman foi possível observar distorções locais na estrutura dos pós de CT. As amostras que foram sintetizadas nos tempos de 16 e 32 min apresentaram os modos vibracionais de MR mais definidos, indicando uma

possível diminuição de defeitos e um aumento de cristalinidade. As amostras sintetizadas no tempo de 4 e 8 min apresentaram um maior grau de desordem a curta distância, devido ao curto tempo de síntese estas amostras apresentam menor cristalinidade com a presença de partes amorfas, como foi observado pelo DRX (Figura 4.1(a)(b)).

4.4 - Espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis (DRS)

As energias de *gaps* (E_{gaps}) das amostras de CT obtidas por meio do sistema HAM a 140 °C com diferentes tempos de síntese são apresentadas na figura 4.5 e listados na tabela 4.2.

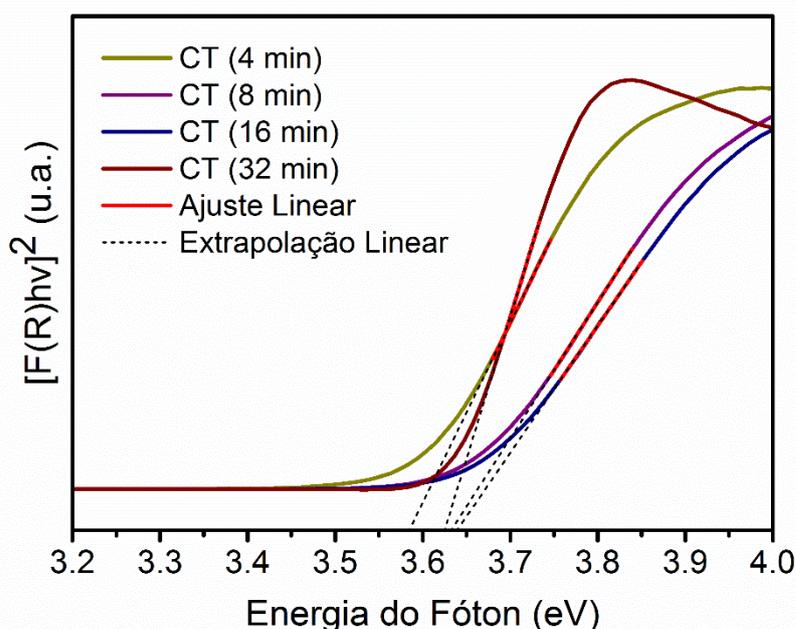


FIGURA 4.5 – Espectros DRS dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140 °C com variação do tempo (4, 8, 16 e 32 min).

TABELA 4.2 – Valores de E_{gaps} e λ de absorção das amostras de CT.

Amostra	E_{gap} (eV)	λ (nm) de absorção
CT (4 min)	3,61	343,5
CT (8 min)	3,67	337,9
CT (16 min)	3,68	336,9
CT (32 min)	3,64	340,6

A literatura mostra que a transição eletrônica que ocorre no CT é direta permitida ^{10,28,35}, sendo $n = \frac{1}{2}$. Quando a radiação eletromagnética foi incidida sobre a amostra, os elétrons absorveram os fótons no comprimento de onda que varia entre 336 – 340,6 nm, que foi atribuído ao gap ótico dos pós de CT. Entretanto, não houve variação significativa nos valores de E_{gaps} das amostras obtidas em diferentes tempos pelo HAM. Contudo, podemos observar que os valores de E_{gaps} foram menores que o valor teórico encontrado para o CT na literatura, obtido pelo método HAM, como sendo de 3,98 eV ²⁸. A variação nos valores de E_{gaps} , em comparação com o valor teórico, é atribuída à ordem-desordem estrutural no material, como consequência, o tempo de síntese.

4.5 - Amostras de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

4.5.1 - Difração de raios X

As Figuras 4.6 e 4.8 apresenta os padrões de DRX dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, variando o tempo de síntese do CT em 4, 8, 16 e 32 min, utilizando as rotas de síntese 1 e 2, respectivamente. Foram adicionados aos espectros os padrões de CaTiO_3 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ como forma de comparação.

Os espectros de DRX revelaram que, para as amostras obtidas por meio da rota de síntese 2, é possível obter pós decorados sem fase adicional, conforme o CT vai se ordenando.

Entretanto, para a rota de síntese 1 (Figura 4.6) há o aparecimento de picos referentes ao CaWO_4 com estrutura tetragonal na fase Scheelita, os quais foram indexados de acordo com a ficha JCPDS (nº. 41-1431), com grupo espacial $(I4_1/a)$ ⁸⁵.

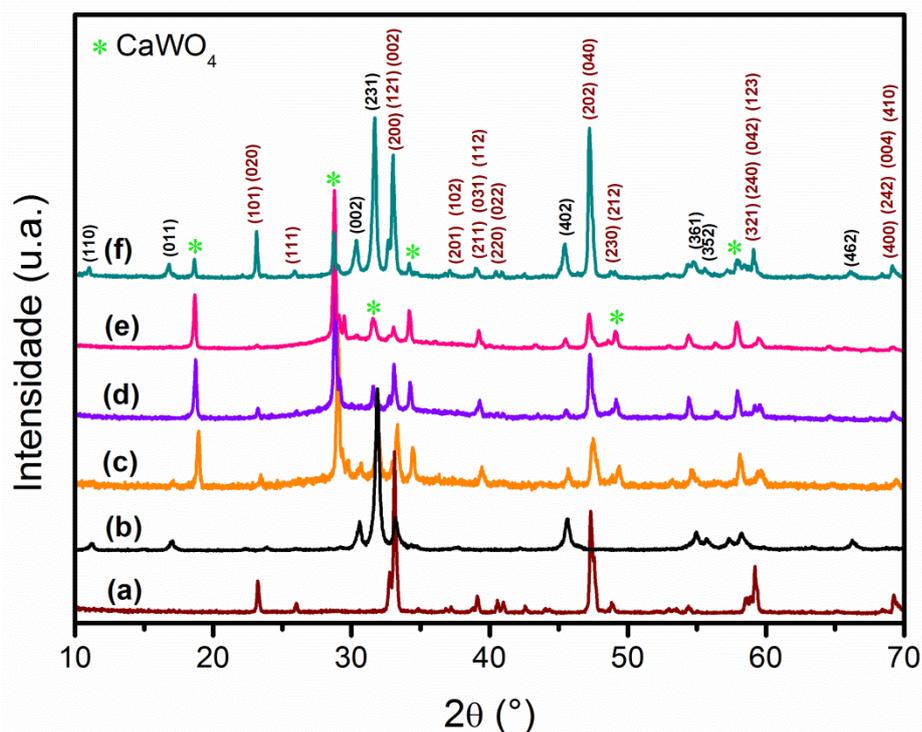


FIGURA 4.6 – Padrões de DRX para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pela síntese 1: (a) CaTiO_3 (32 min); (b) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; (c) CTAW1; (d) CTAW2; (e) CTAW3 e (f) CTAW4.

A formação da fase secundária pode ser justificada pela presença de CaTiO_3 amorfo. Deste modo, ao adicionar os reagentes precursores do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, com as condições reacionais de forte agitação, aquecimento ($70\text{ }^\circ\text{C}$), em pH 4, torna-se favorável para a reação de formação do CaWO_4 . O íon WO_4^{2-} sendo proveniente dos precursores do AW, e o íon Ca^{2+} possivelmente proveniente do CT amorfo.

O difratograma do decorado CTAW4, na qual se encontra o CT em maior cristalinidade (CT de 32 min) como foi observado no DRX (Figura 4.1), mostra de forma mais evidente os picos correspondentes às fases CaTiO_3 e $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, de acordo com as fichas JCPDS (nº. 42-04223) e JCPDS (nº. 34-61), respectivamente. Contudo, ainda é possível observar picos referentes à fase CaWO_4 . Por meio da rota de síntese 1 é necessário que o material esteja totalmente cristalino e ordenado para então evitar a formação da fase CaWO_4 .

Com o objetivo de retirar ou reduzir a presença da fase indesejada CaWO_4 nas amostras decoradas, foi proposta uma diferente metodologia de síntese. Nesta rota, os pós de CT e AW foram sintetizados separadamente, e em seguida misturados sob forte agitação magnética, a fim de criar interação entre eles.

A Figura 4.7 ilustra o difratograma de raios X para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizado separadamente.

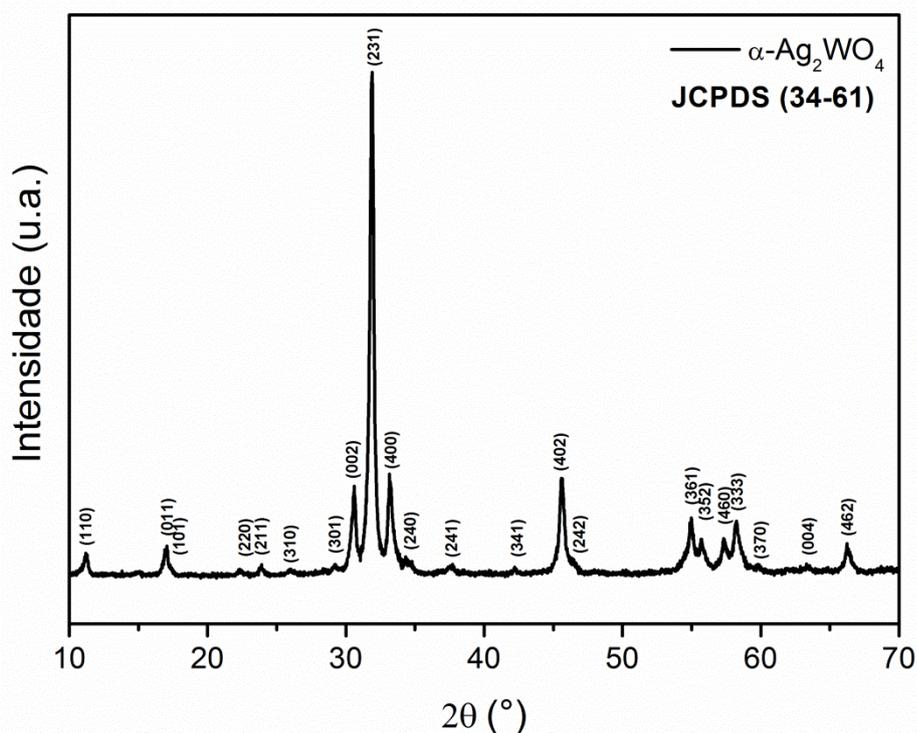


FIGURA 4.7 – Padrão de DRX do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ preparado por coprecipitação.

No $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido pelo método de coprecipitação todos os picos de difração encontram-se intensos e bem definidos, indicando cristalinidade e ordem estrutural a longo alcance.

Todos os picos de difração do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ puro correspondem à estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pn2n$, com uma simetria C_{2v}^{10} de acordo com a ficha JCPDS (nº. 34-61)⁸⁶.

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios X para os pós de CaTiO_3 decorados com o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, por meio da síntese 2, variando o tempo de síntese dos CT em 32, 16, 8 e 4 minutos.

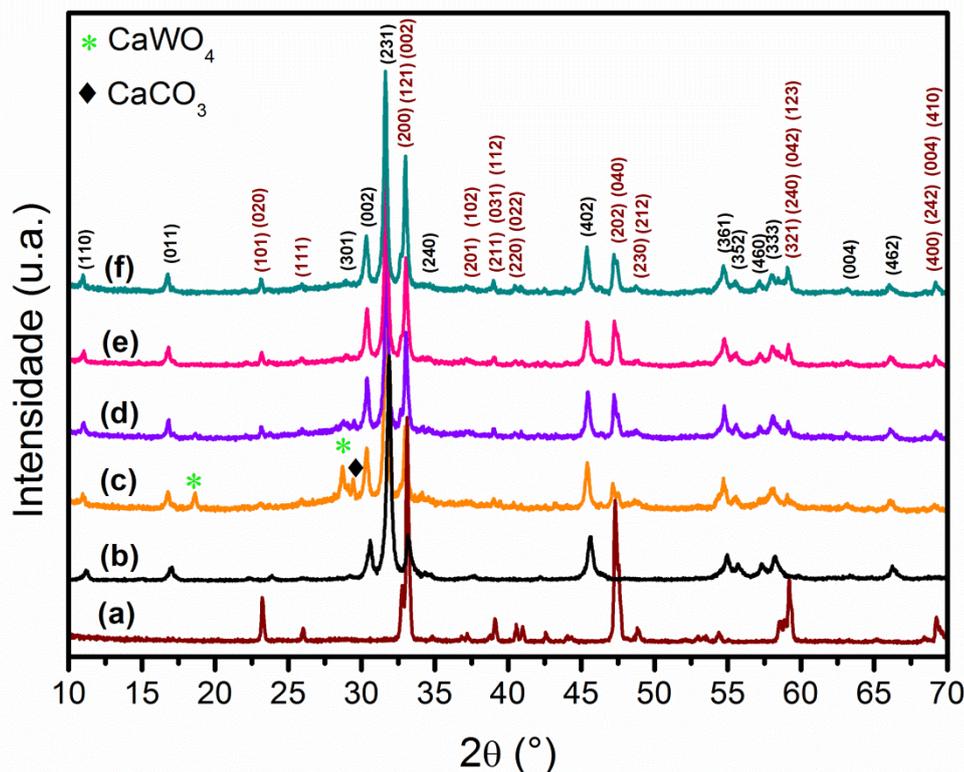


FIGURA 4.8 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos pela síntese 2: (a) CaTiO_3 (32 min); (b) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$; (c) CTAW5; (d) CTAW6; (e) CTAW7 e (f) CTAW8.

As correspondentes fases (CT e AW) coexistem nos cristais decorados CTAW5, CTAW6, CTAW7 e CTAW8, como podem ser observados nos perfis dos difratogramas de cada pó, com a sobreposição dos padrões dos dois componentes.

Entretanto, nas amostras decoradas CTAW5 e CTAW6 apresentaram picos, em $2\theta = 18.6^\circ$ e 28.7° , sendo indexados ao CaWO_4 Scheelite ficha JCPDS (nº. 41-1431) e em $2\theta = 29.5^\circ$ que corresponde ao CaCO_3 ficha JCPDS (nº 5-586). Nestas amostras a quantidade de CT amorfo é maior, devido ao pequeno tempo de síntese (4 e 8 min), o qual impediu a completa cristalização dos cubos de CT. Deste modo, ao adicionar o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sobre o CT, o Ca^{2+} , por ser um forte ácido de Lewis reage com o WO_4^{2-} , que estava ligado ao íon de Ag^+ , sendo então possivelmente umas das rotas de formação dos CaWO_4 . Além disso, o CaWO_4 é obtido facilmente em temperatura ambiente através da mistura de seus precursores, como foi mencionado na literatura⁸⁷⁻⁸⁹.

Por meio desse método de síntese é possível obter pós de CT decorados com AW sem fase adicional. Os difratogramas para as amostras CTAW7 e 8, encontram-se em perfeito acordo com as fases de CT e AW incluídos nos decorados.

4.5.2 - Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman fornece informações com respeito à composição, à identificação estrutural das amostras, ao grau de cristalinidade e à organização local.

A Figura 4.9 ilustra os espectros Raman do pó de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por meio da rota da síntese 1.

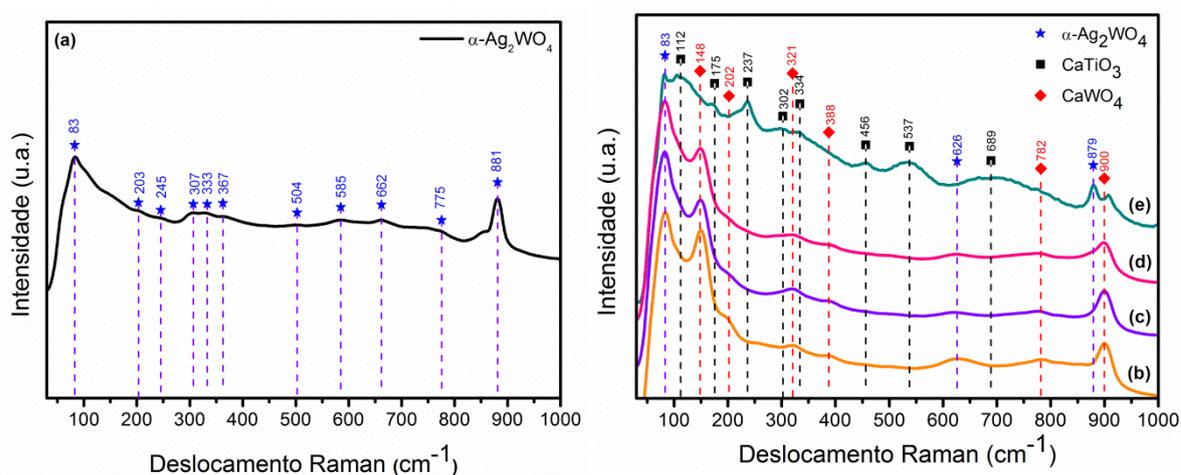


FIGURA 4.9 – Espectro Raman dos pós (a) $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e dos decorados pela síntese 1: (b) CTAW1, (c) CTAW2, (d) CTAW3 e (e) CTAW4.

Primeiramente foram analisados os modos referentes à amostra pura de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ (Figura 4.9(a)), na qual se observou que os modos encontram-se largos e menos definidos. Isto pode estar relacionado ao método de preparação (coprecipitação), o qual não utilizou nenhum tipo de tratamento térmico posterior à síntese, o que poderia ter aumentado o grau de ordenamento. Sendo assim, espera-se que a amostra esteja mais desordenada a curta distância.

De acordo com a literatura, as vibrações internas do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ estão associadas aos movimentos de distorções no interior do cluster $[\text{WO}_6]$, a qual está relacionada aos modos A_{1g} , B_{1g} , A_{2g} e B_{2g} . Os espectros Raman mostram a presença de dois modos intensos, em 83 cm^{-1} que podem ser associados a vibração no cluster da prata e o modo em 881 cm^{-1} correspondente às vibrações de estiramento simétrico ($\leftarrow \text{O} \leftarrow \text{W} \rightarrow \text{O} \rightarrow$) nas ligações dos clusters de $[\text{WO}_6]$, o que está em concordância com a literatura^{6,50,90}.

As amostras decoradas CTAW1, 2 e 3 (Figura 4.9(b-d)) apresentaram um perfil bem semelhante ao espectro Raman do CaWO_4 , conforme mostra a

literatura ^{89,91,92}. Podendo ser observados seis modos do CaWO_4 , sendo dois modos de vibração externa do cluster de $[\text{CaO}_8]$, em 148 cm^{-1} modo de flexão (E_g), e em 202 cm^{-1} modo de alongamento (B_g). E quatro modos correspondentes às vibrações no cluster $[\text{WO}_4]$, em 321 cm^{-1} modo de flexão ($A_g + B_g$), em 388 cm^{-1} modo de flexão (B_g), 782 cm^{-1} modo de alongamento (E_g) e em 900 cm^{-1} modo de alongamento (A_g) ^{87,93,94}. Contudo, também é possível observar na região 83 cm^{-1} correspondente ao modo B_{1g} de vibração externa do modificador de rede $[\text{AgO}_y]$ sendo $y = 2, 4, 6$ e 7 no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ⁶, os quais também são encontrados na Figura 4.9(a).

No espectro Raman da amostra CTAW4 (Figura 4.9(e)), a qual foi obtida a partir do CT sintetizado no HAM por 32 min, é possível observar a presença dos modos referentes ao cluster de titânio, que também foram identificados no espectro do CT (32 min) puro, apresentado na Figura 4.4(d). Pode-se observar também a presença de um modo referente ao CaWO_4 para esta amostra, por volta de 900 cm^{-1} , em menor quantidade. Também é possível observar os modos de vibração referentes ao $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ em 83 cm^{-1} (B_{1g}) nos clusters da prata e em 879 cm^{-1} correspondente ao estiramento simétrico do grupo molecular $[\text{WO}_6]$.

Para os CT decorados por meio da síntese 2, a amostra CTAW5, cujo CT foi sintetizado pelo HAM por 4 min, apresentou todos os modos correspondentes à fase CaWO_4 (Figura 4.10), na qual foram observados nas amostras obtidas pelo método de síntese 1. Por meio das técnicas de DRX, MEV e Raman (Figura 4.1, 4.3 e 4.4), foi possível observar que o CT (4 min) encontra-se amorfo e desordenado. Acredita-se que este seja o motivo do aparecimento da fase CaWO_4 na amostra.

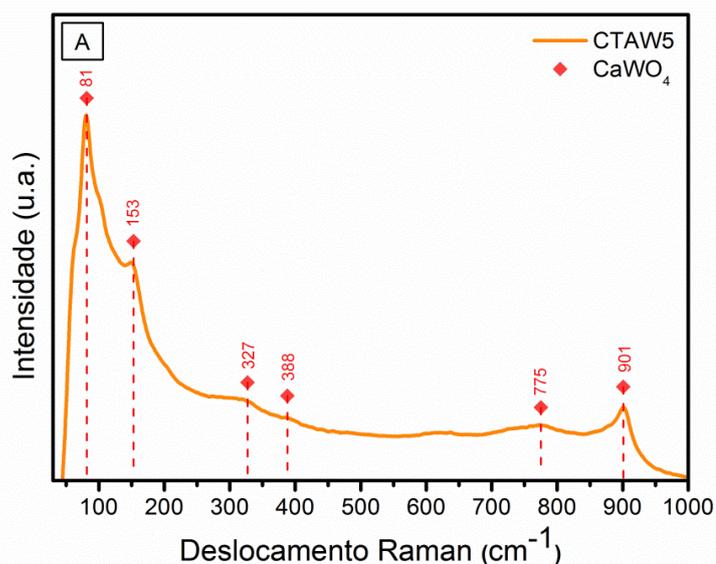


FIGURA 4.10 – Espectro Raman do decorado pela síntese 2 (a) CTAW5.

As amostras decoradas CTAW6, 7 e 8 encontram-se em acordo com os respectivos modos dos CT que as constituem (Figura 4.11). Com o aumento do tempo de síntese dos pós de CT, ocorre um ordenamento nos clusters, podendo ser observado uma maior definição dos modos referentes ao mesmo nas amostras decoradas.

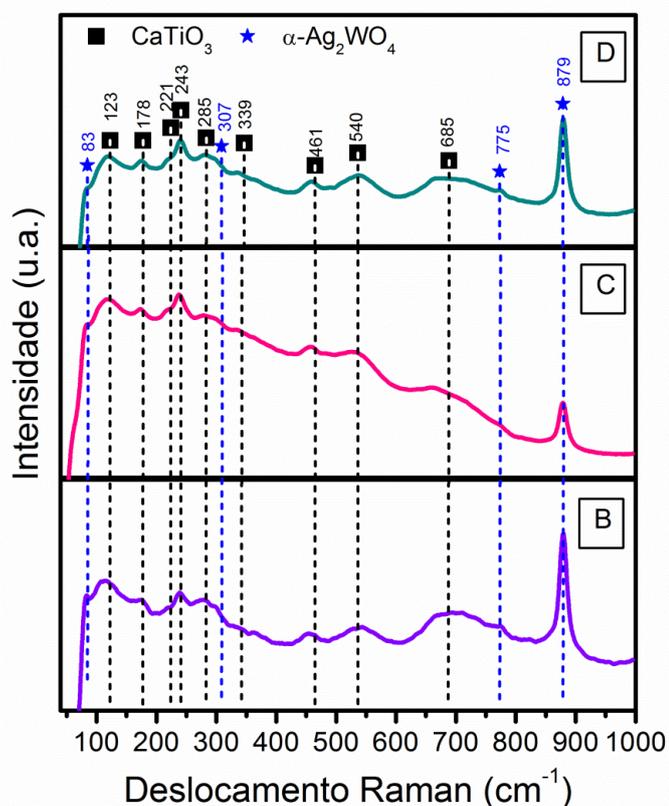


FIGURA 4.11 – Espectro Raman dos decorados pela síntese 2: (b) CTAW6 (c) CTAW7 e (d) CTAW8.

Alguns modos vibracionais do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ não podem ser observados para as amostras decoradas podendo estar relacionado à baixa intensidade dos mesmos. Além disto, os modos do CT podem estar sobrepostos aos modos do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, não podendo ser observado no espectro Raman. Contudo, é possível observar os picos em 83 e 307 cm^{-1} correspondentes aos modos B_{1g} e A_{2g} e o modo mais evidente em 879 cm^{-1} sendo atribuído ao grupo molecular $[\text{WO}_6]$, correspondente ao estiramento simétrico ($\leftarrow\text{O}\leftarrow\text{W}\rightarrow\text{O}\rightarrow$) nas ligações dos clusters de $[\text{WO}_6]$ presentes no $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ⁶.

4.5.3 - Microscopia eletrônica

A Figura 4.12 apresenta as imagens de MEV-FEG para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, sintetizados pelo método de coprecipitação variando o pH da solução pela obtenção da síntese 1.

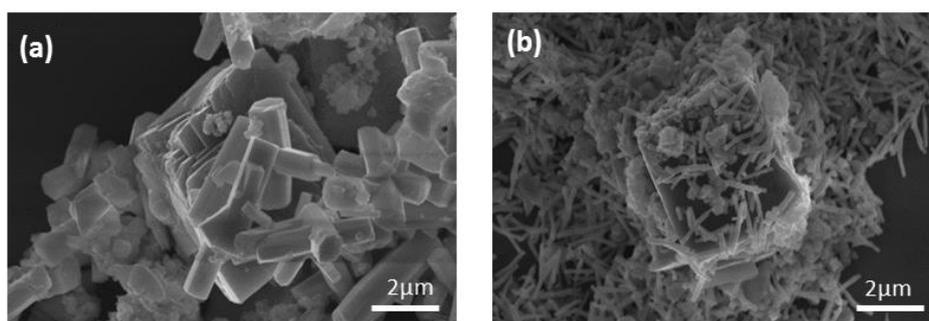


FIGURA 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pela rota de síntese 1, em (a) pH 7 e (b) pH 4.

As imagens de MEV-FEG mostram a formação de alguns bastões de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na superfície dos cubos de CaTiO_3 . Com o intuito de reduzir o tamanho das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, variou-se o pH da solução de 7 para 4.

Para as amostras sintetizadas em pH 7, figura 4.12(a), os bastões cresceram de forma anisotrópica, com diâmetro médio de $(1,0\pm 0,2)\ \mu\text{m}$, e comprimento médio de $(3,6\pm 0,2)\ \mu\text{m}$. Já para as amostras obtidas em pH 4, os bastões apresentaram diâmetro médio de $(0,14\pm 0,2)\ \mu\text{m}$ e comprimento médio de $(1,0\pm 0,2)\ \mu\text{m}$. Também se observou uma variação no comprimento dos bastões devido à falta de homogeneidade de tamanho das partículas (Figura 4.12(b)). Portanto, pode-se concluir que o pH influenciou no tamanho das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$.

Ag_2WO_4 , sendo o recobrimento dos cubos mais eficazes com pH 4 com menores tamanhos de partículas.

A seguir são apresentadas as imagens de MEV-FEG das amostras decoradas, obtidas por meio do método de síntese 1, no qual foi realizada a coprecipitação do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sobre os pós de CT.

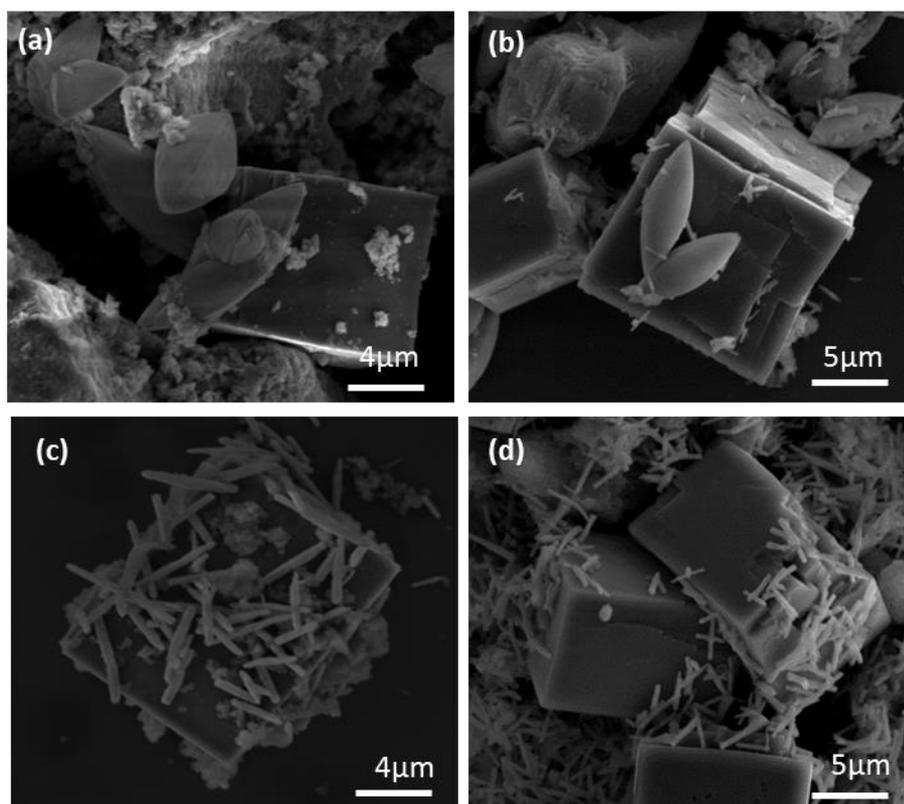


FIGURA 4.13 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos pós decorados pela síntese 1: (a) CTAW1, (b) CTAW2, (c) CTAW3 e (d) CTAW4.

De acordo com a figura 4.13(a), observa-se que a amostra CTAW1 (CT no tempo de 4 min) apresenta dois tipos de morfologia, sendo uma na forma de cubos e sobre estes se encontram partículas com formas morfológicas semelhantes à de um “grão de arroz”, com diâmetro médio de $(1,3 \pm 0,1) \mu\text{m}$ e comprimento médio de $(3,6 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Ambas as partículas estão envoltas por um aglomerado amorfo.

Acredita-se que partículas com morfologias semelhantes à de um “grão de arroz”, referem-se à fase secundária CaWO_4 , que foi observada por meio das técnicas de DRX (Figura 10) e Raman (Figura 4.13(b)). Entretanto, seria necessária uma análise elementar de EDX (Espectroscopia de Raios X por Dispersão) para uma caracterização química da amostra, a fim de identificar a composição da partícula com morfologia semelhante ao “grão de arroz”.

Na amostra CTAW2 é possível observar três tipos de formas morfológicas diferenciadas (Figura 4.13(b)), em forma de cubos, “grãos de arroz” e bastões na presença do aglomerado amorfo. Os cubos e os bastões são semelhantes aos apresentados na figura 4.12(b). Os “grãos de arroz” são semelhantes aos apresentados na imagem da amostra CTAW1, sendo possivelmente formados pelas mesmas condições possuindo, portanto, a mesma composição e fase.

As amostras CTAW3 e CTAW4 (Figura 4.13(c) e (d), respectivamente) possuem partículas na forma de bastões e de cubos, e de um aglomerado amorfo. Os bastões apresentam tamanhos polidispersos, sendo o diâmetro médio de $(0,15 \pm 0,03) \mu\text{m}$ e comprimento médio de $(0,9 \pm 0,1) \mu\text{m}$, nas duas amostras.

As imagens de MEV-FEG das amostras decoradas por meio da rota de síntese 2 estão apresentadas na figura 4.14.

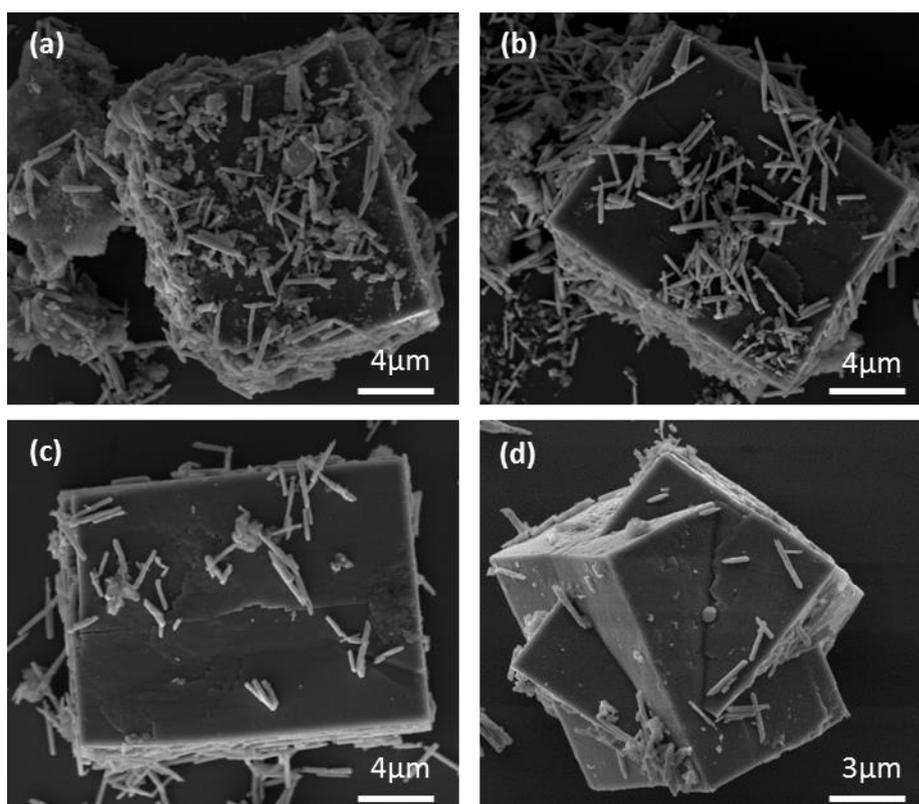


FIGURA 4.14 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG) dos pós decorados pela rota de síntese 2: (a) CTAW5, (b) CTAW6, (c) CTAW7 e (d) CTAW8.

A amostra CTAW5 apresenta três diferentes tipos de formas morfológicas, quando comparados com a amostra CTAW1 obtida pela rota de síntese 1, uma vez que ambos foram obtidos por meio do CT de 4 min. É possível

observar também que as partículas na forma morfológica semelhante a “grãos de arroz” aparecem em menor quantidade, enquanto que os cubos e bastões predominam (Figura 4.14(a)). As amostras CTAW6, 7 e 8 apresentaram duas formas morfológicas correspondentes ao CT e ao AW. Contudo, os bastões de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ aderiram de forma mais eficiente na superfície dos cubos os quais foram sintetizados nos tempos de 4 e 8 min. Conforme a superfície dos cubos tornam-se lisas e definidas, há uma menor adesão das partículas. A dispersão das partículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sobre os cubos de CT não ocorreram de forma homogênea, sendo possível observar pontos com maior aglomeração de bastões.

Para uma melhor visualização do contato entre o CT e o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtido por meio da rota de síntese 2, a seguir são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de transmissão com diferentes ampliações.

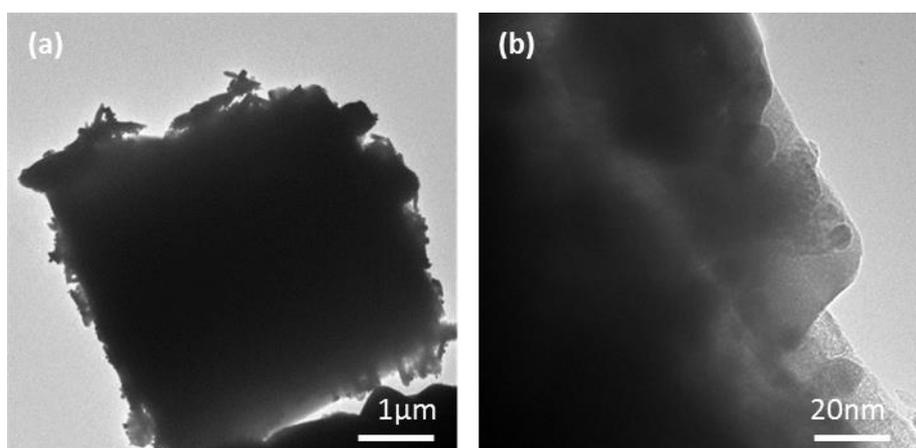


FIGURA 4.15 – Microscopia eletrônica de transmissão para o decorado CTAW6 pela rota de síntese 2: (a) baixa resolução e (b) alta resolução.

A figura 4.15(a) de baixa magnificação mostra o cubo de CT envolto por um aglomerado de bastões. Devido à alta magnificação da figura 4.15(b) é possível observar nitidamente o contato entre o bastão de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e o cubo de CT, indicando que este interage fortemente com a superfície do CT.

A imagem mostra que os bastões encontram-se de forma estável sobre os cubos de CT, uma vez que mesmo submetidos ao tratamento de ultrassom, permaneceram em contato.

4.6 - Fotoluminescência

4.6.1 - Fotoluminescência dos pós de CaTiO_3

Por meio da técnica de fotoluminescência é possível obter informações sobre a estrutura eletrônica do material e a organização estrutural de médio alcance.

A Figura 4.16 ilustra os espectros de fotoluminescência para os pós de CaTiO_3 , sintetizados em diferentes tempos pelo HAM (4, 8, 16 e 32 min) a 140 °C.

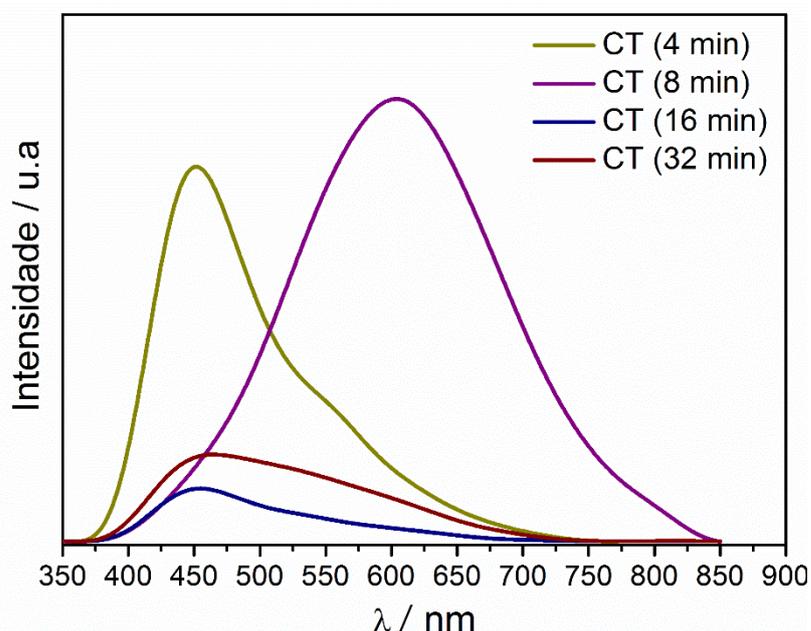


FIGURA 4.16 – Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 sintetizados pelo HAM a 140 °C por 4, 8, 16 e 32 min.

Todos os pós de CT apresentaram um perfil FL característico de banda larga, a qual está relacionada a um processo multifotônico, com a participação de vários estados eletrônicos formados dentro do *band gap*, entre a BV e BC, ocasionando vários processos de relaxação²⁸.

O material sintetizado no tempo de 4 min apresenta uma intensa fotoluminescência, com o máximo na região do azul (441 nm). Este material encontra-se altamente desordenado em relação aos sintetizados em maior tempo, isto porque, grande parte do pó ainda encontrava-se em processo de nucleação.

Observa-se também que a FL para o CT sintetizado no tempo de 8 min, o qual ainda contém partes amorfas, como pode ser observado nas medidas de DRX (Figura 4.1), MEV (Figura 4.3) e Raman (Figura 4.4), distingue-se da FL dos

outros pós, por apresentar uma fotoluminescência intensa, com o máximo em 606 nm, na região do laranja. De acordo com a literatura, a emissão verde do material é característica de praticamente todas as perovskitas do tipo ABO_3 , podendo estar relacionada a vacâncias nos clusters TiO_5 e CaO_{11} presentes no CT ²⁷.

Uma vez que não foi observada a emissão FL banda-banda, correspondente ao comprimento de onda da E_{gap} dos pós de CT, a FL pode estar associada à formação de níveis eletrônicos não homogêneos, localizados dentro da banda proibida, os quais podem favorecer a recombinação entre pares de elétrons e buracos. Os níveis eletrônicos deslocalizados dentro do *band gap* podem ter sido gerados por defeitos como vacâncias de oxigênio, desordem na célula unitária da estrutura, pendência nas ligações entre átomos, centros de defeitos intrínsecos, ou a presença de diferentes clusters complexos ^{10,26,46}.

Nos pós sintetizados nos tempos de 16 e 32 min é possível observar uma diminuição na intensidade da fotoluminescência, sendo que estes possuem o seu máximo de emissão na região do azul. A baixa intensidade de emissão destes materiais pode estar relacionada com o aumento da ordem estrutural, como consequência uma diminuição na concentração de defeitos e de níveis de energia na região proibida do *band gap*, diminuindo assim o número de portadores de carga.

De acordo com a literatura quando o $CaTiO_3$ encontra-se totalmente ordenado, no qual o átomo de titânio está coordenado por seis átomos de oxigênio, em um octaedro regular, este não apresenta emissão FL ^{26,27,45}. O que está de acordo com o resultado observado neste trabalho, uma vez que, com o aumento do tempo de síntese aumenta-se a ordem estrutural a longo alcance, e ocorre uma diminuição na intensidade FL dos materiais. Contudo estes não se encontram totalmente ordenados uma vez que apresentaram emissão FL.

De acordo com a literatura, uma FL mais intensa é observada quando a estrutura do material está semiordenada, isto é nem totalmente desordenada (4 min), nem completamente ordenada (32 min) ²⁶. Como foi possível observar na amostra de CT sintetizado no tempo de 8 min, o qual apresenta certa ordem-desordem no sistema, o que favoreceu a uma FL mais intensa, abrangendo a maior parte do espectro visível.

Neste trabalho, foi observado que o aumento no tempo de síntese influenciou no espectro FL dos pós de CT, e este pode ser relacionado com a

alteração tanto no tamanho quanto na morfologia dos pós de CT, sendo também um dos fatores que possivelmente influenciou na FL.

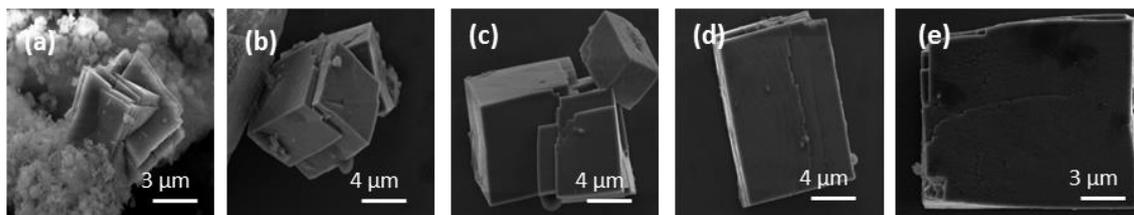


FIGURA 4.17 – Crescimento de partícula de CaTiO_3 sintetizados a $140\text{ }^\circ\text{C}$ pelo HAM em diferentes tempos (a) 2, (b) 4, (c) 8, (d) 16 e (e) 32 min.

Por meio das imagens de MEV-FEG (Figura 4.3) apresentadas no tópico 4.2, observou-se que, o aumento no tempo de síntese, favorece no crescimento do tamanho das partículas de CT.

A figura 4.17 ilustra o processo de crescimento do CT conforme aumenta o tempo de síntese. Nesta figura já é possível observar a formação dos primeiros cubos facetados no tempo de 2 min (Figura 4.17(a)). Com o aumento no tempo de síntese para 4 e 8 min, é possível observar a formação de cubos maiores, com faces mais lisas, junto com cubos facetados (Figura 4.17(b)(c)). Estas amostras apresentaram uma intensa fotoluminescência na região do azul e verde, respectivamente. O aumento no tempo de síntese para 16 e 32 min, favorece a formação de cubos grandes (Figura 4.17(d)(e)), com faces lisas e arestas perfeitas, entretanto, não contribuíram de forma eficaz para a fotoluminescência, sendo que a intensidade da emissão diminuiu.

Acredita-se que o comportamento FL das amostras de CT não seja justificado somente pela desordem a curta e média distância, mas também com respeito à morfologia e ao tamanho das partículas. É possível que a auto-organização das placas criem defeitos na superfície dos cubos de forma que estes contribuem com a FL. Entretanto, nos tempos maiores de síntese os defeitos superficiais e as vacâncias de oxigênio foram reduzidos, e, como consequência, foi observada uma redução na intensidade da FL, ou seja, a intensidade FL diminuiu à medida que o tamanho das partículas de CT aumenta.

Contudo outros fatores podem favorecer a emissão FL, tais como grau de agregação e orientação entre as partículas, preparo da amostra durante a medida e outros tipos de defeitos que podem ser encontrados na superfície do material como defeitos pontuais, discordâncias, maclas, contorno de grãos, etc⁹⁵.

Por meio do programa PeakFit versão 4 foi realizada a deconvolução dos espectros de FL dos pós de CT. Usando a função Voigt Area G/L. Os espectros foram deconvoluídos em quatro Pseudo-Voigt fixados nas posições 444,7 nm (azul), 493,5 nm (verde), 567,2 nm (amarelo) e 644,9 nm (vermelho). Isto indica que as amostras de CT exibem diferentes tipos de transições eletrônicas.

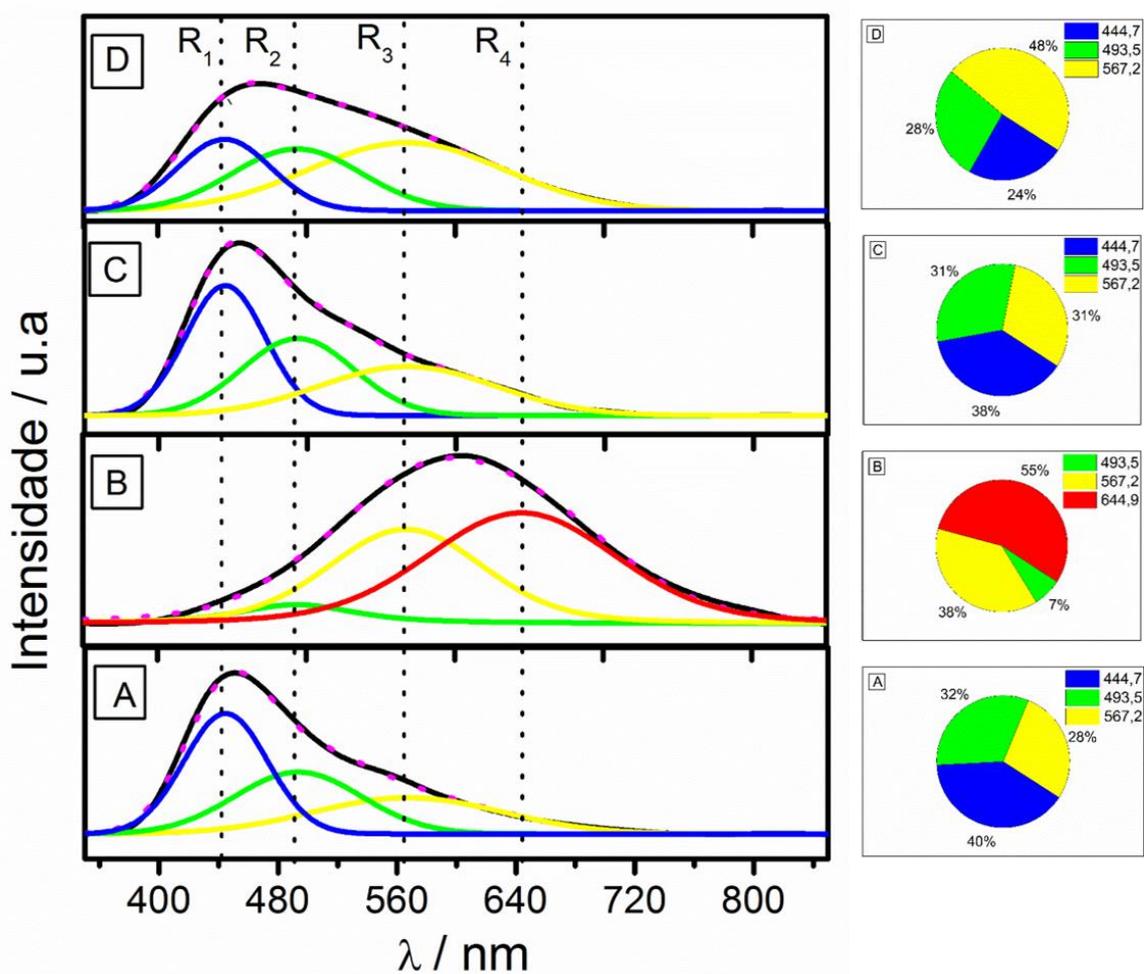


FIGURA 4.18 – Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores para os pós de CaTiO_3 a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por (a) 4, (b) 8, (c) 16 e (d) 32 min.

A figura 4.18 ilustra que os pós de CT obtidos em diferentes tempos apresentaram distintas contribuições dos centros de cores (R_1 a R_4). Para as amostras de CT (4, 16 e 32 min) a excitação em 350 nm, levou a um favorecimento do armadilhamento de elétrons correspondentes à emissão na região do azul, região dos defeitos rasos, situados próximos às bandas de condução e valência^{7,96}. Entretanto, na amostra de CT de 32 min também é possível observar a forte contribuição do centro de emissão na região do amarelo, na qual podemos inferir a presença de níveis de energia correspondentes a defeitos profundos⁹⁶.

Para o CT sintetizado no tempo de 8 min desapareceu a componente R_1 , referente à região do azul, e apareceu uma nova componente (R_4), na região do vermelho, causando o deslocamento do espectro para a região de menor energia, correspondentes aos defeitos profundos encontrados no interior do *band gap* da amostra.

Por meio da deconvolução é possível observar as diversas transições que ocorreram no interior do *band gap*, para as amostras CT de 4, 16 e 32 min (Figura 4.18(a)(c)(d)), nas regiões 444,7 nm (2,79 eV), 493,5 nm (2,51 eV) e em 567,2 nm (2,19 eV) e para amostra CT sintetizada no tempo 8 min (Figura 4.18(b)) com uma nova contribuição em 644,9 nm (1,92 eV).

O comprimento de onda de excitação em 350 nm (3,54 eV) é menor que o valor dos E_{gaps} das amostra de CT (Tabela 4.2), desta forma, não ocorrerá uma excitação direta dos elétrons da BV para a BC, como consequência, não foram observadas as emissões banda-banda dos pós. As emissões FL com energia menor que o *band gap* mostra que o material apresenta níveis de energia intermediários dentro do *band gap*, e desordem no sistema.

Neste trabalho, pode-se observar que, com o aumento no tempo de síntese do CT, foi possível obter amostras com diferentes perfis de FL, favorecendo emissões na região do azul, verde, amarelo e vermelho, correspondentes aos defeitos rasos e profundos.

4.6.2 - Fotoluminescência das amostras de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$

A figura 4.19 ilustra os espectros de fotoluminescência para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por meio da rota de síntese 1.

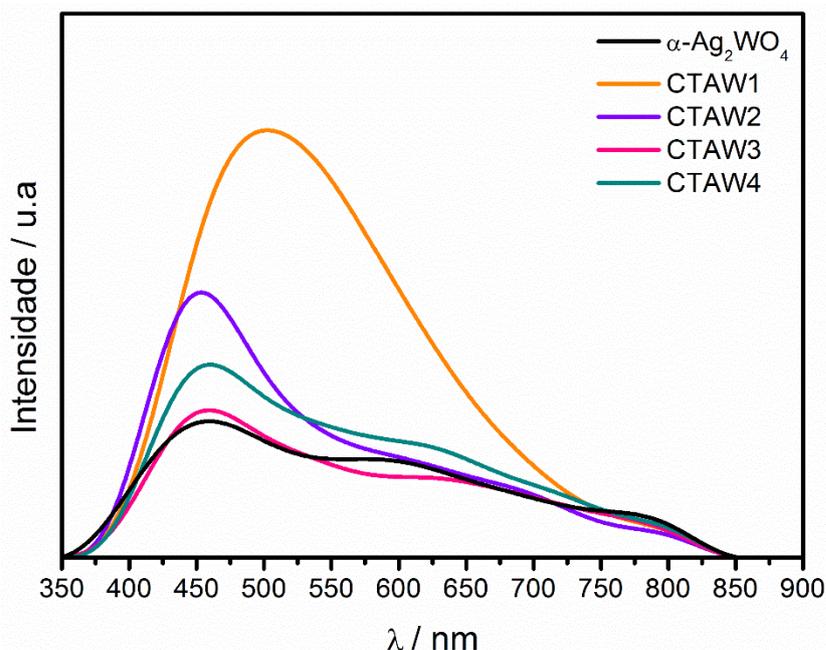


FIGURA 4.19 - Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 1.

Por meio da figura 4.19, é possível observar que as amostras apresentaram um perfil de banda larga que corresponde a uma FL com característica multifóton e multinível, sendo observada a emissão em toda a região do espectro visível, envolvendo vários níveis dentro do gap.

A amostra CTAW1 apresentou uma alta intensidade fotoluminescente, quando comparada com as demais amostras obtidas por meio da rota de síntese 1, com o máximo de emissão na região entre o azul e o verde. De acordo com a literatura, este perfil de FL pode estar associado à presença do CaWO_4 ^{88,91,94,97}, que foi identificado por meio das técnicas de DRX (Figura 4.6) e Raman (Figura 4.9(b)), estando este em maior quantidade nesta amostra. Contudo, também foi possível observar no espectro de DRX a presença de picos correspondentes à fase da perovskita, que apresenta uma FL na região do azul (444,7 nm), portanto, está também pode estar contribuindo na fotoluminescência.

A amostra CTAW2 apresentou um perfil de banda larga, entretanto com um máximo bem definido na região do azul, o que possivelmente pode estar sendo influenciado pela diminuição da fase CaWO_4 com maior presença do CT que emite nesta região. As amostras CTAW3 e 4 apresentaram um perfil de FL bem semelhante ao perfil de FL do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, indexado no espectro, com o máximo de emissão na região do azul, que é atribuído às distorções nos cluster de $[\text{WO}_6]$, ou devido a vacâncias nos clusters, e/ou modificações na rede⁶.

A Figura 4.20 ilustra a deconvolução dos espectros FL dos pós de CT decorados com AW por meio da rota de síntese 1. Os espectros foram deconvoluídos usando a função Voigt Area G/L em quatro Pseudo-Voigt fixadas na região do azul (440 nm), ciano (480,35 nm), verde (555 nm) e vermelho (675,6 nm).

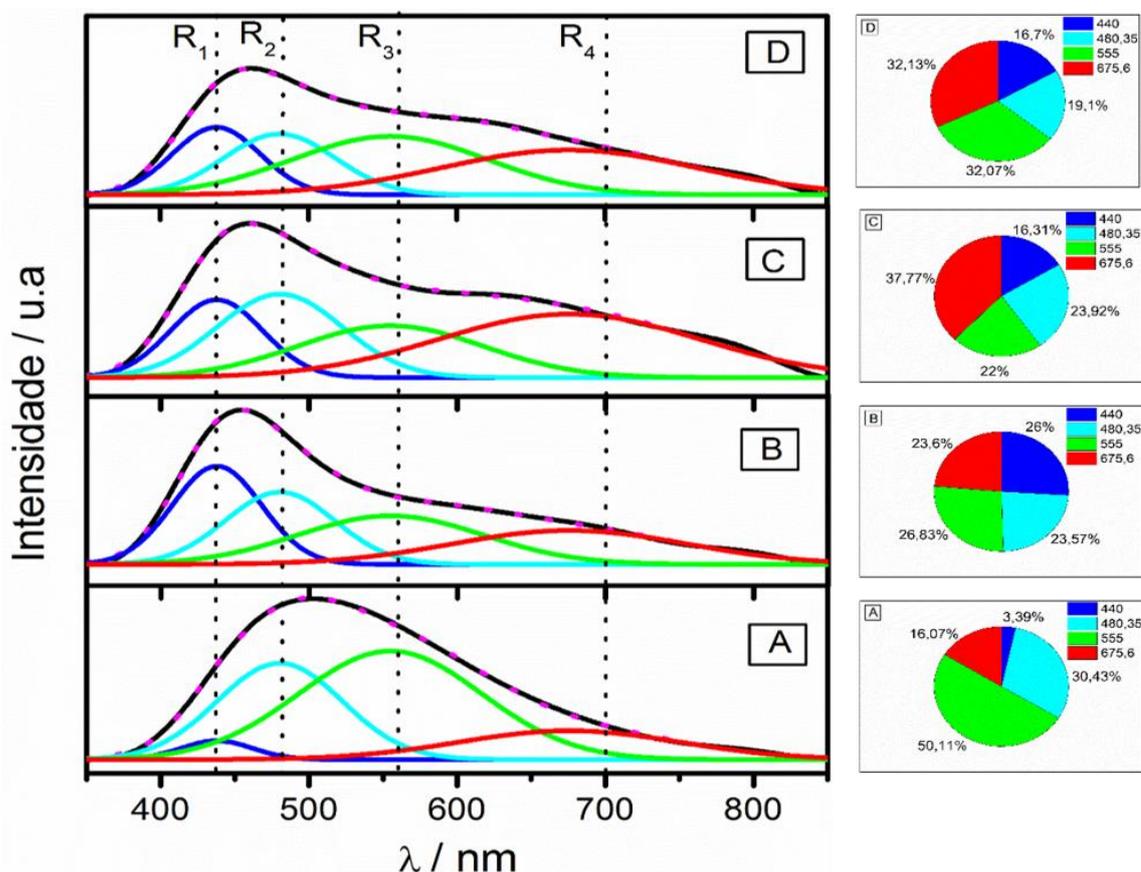


FIGURA 4.20 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 1: (a) CTAW1, (b) CTAW2, (c) CTAW3 e (d) CTAW4.

Por meio da deconvolução observamos que a amostra CTAW1 apresentou uma maior porcentagem de área na região da componente verde, correspondente a defeitos profundos. Para as amostras decoradas CTAW2, 3 e 4, houve um aumento na contribuição dos centros de emissão no azul e ciano, com duas transições em 440 nm (2,82 eV) e 480,35 nm (2,58 eV). Contudo é possível observar que as amostras CTAW3 e 4, apresentaram uma porcentagem de área significativa na região do vermelho em 675,6 nm (1,84 eV), que pode ser atribuída aos clusters de prata $[\text{AgO}_y]$ do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ⁶, uma vez que esta contribuição também está presente no espectro FL do AW sintetizada neste trabalho.

A Figura 4.21 ilustra os espectros de fotoluminescência para os pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ obtidos por meio da rota de síntese 2.

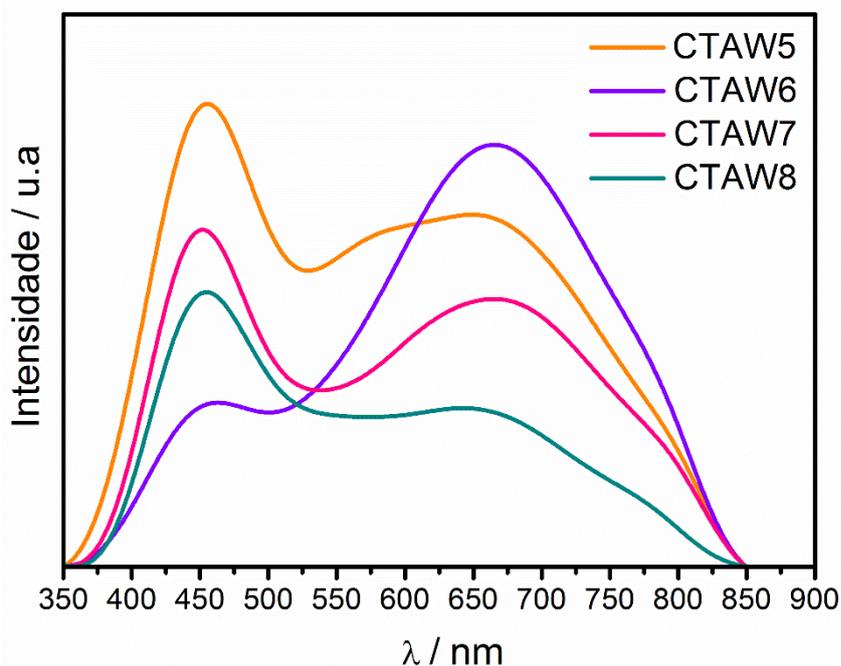


FIGURA 4.21 - Espectros de fotoluminescência dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 2.

As amostras apresentaram um aspecto de FL de banda larga, que cobre toda a região do espectro visível. É possível observar dois máximos de emissão, em 450 nm (emissão no azul) e 700 nm (emissão no vermelho), que podem ser atribuídos à presença de dois centros diferentes de recombinação de elétron-buraco nas amostras decoradas.

A banda por volta de 450 nm, na região do azul, é observada em tungstatos, que é atribuída a transições radiativas de transferências de carga dentro do cluster de $[\text{WO}_6]$, a vacâncias nos clusters complexos, ou a modificações na estrutura^{6,98}. Nas amostras de CT decoradas com tungstato de prata, pode-se atribuir a banda nesta região como sendo proveniente do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, uma vez que, na amostra pura é possível observar a sua forte contribuição na região do azul.

No entanto, a contribuição da FL na região do vermelho pode ser favorecida pela soma da emissão dos dois materiais presentes na amostra. É possível observar bandas nesta região para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, que é atribuída aos clusters de prata $[\text{AgO}_y]$, que ocasionaram desordem na estrutura através da formação de defeitos profundos na zona proibida do *band gap*⁶. Este tipo de defeito pode ter sido intensificado com a presença do CT, tendo sido observada a emissão

nesta região por meio da deconvolução da banda (Figura 4.21), pois a intensidade da emissão no vermelho para o decorado é maior que a apresentada no AW puro.

A contribuição do CT à FL pode ser atribuída ao deslocamento da banda de emissão na região do verde, através do contato entre os dois materiais. A região do contato entre os dois materiais pode ocasionar perturbações que favorecem a formação de estados eletrônicos dentro do *band gap* dos semicondutores CT e AW. Na literatura, podemos observar emissão na região do azul, verde e vermelho para o CT, como é relatado a seguir.

MOREIRA et al.²⁸ sintetizou CT pelo método HAM variando o tempo de 10 a 160 min. A FL dos pós obtidos foram medidas em temperatura ambiente, utilizando um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm. Foi observado um perfil de banda larga, que cobria o espectro no intervalo de 350-580 nm, com a presença de um pico definido em 614 nm.

MILANEZ et al.²⁶ obteve o CT pelo método dos precursores poliméricos, tratados termicamente em diferentes temperaturas. Os autores realizaram medidas de FL em temperatura ambiente, utilizando um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm, estes observaram que os pós de CT exibiram uma banda larga nas regiões de 360-800 nm, correspondentes às cores azul, verde e vermelho do espectro visível.

A amostra CTAW2 apresentou uma forte intensidade FL na região 675 nm que pode estar relacionada à contribuição de emissão do CT sintetizado no tempo de 8 min com possível deslocamento da banda de emissão (Figura 4.21).

Estas amostras decoradas pela rota de síntese 2 apresentaram um perfil de FL característico para a utilização de emissão da luz branca, uma vez que cobrem todo o espectro eletromagnético visível.

A figura 4.22 mostra a deconvolução dos espectros FL dos pós de CT decorados com AW por meio da rota de síntese 2. Os espectros foram deconvoluídos usando a função Voigt Area G/L em três Pseudo-Voigt fixados em 450,3 nm (azul), 559,4 nm (verde) e 672,8 nm (vermelho).

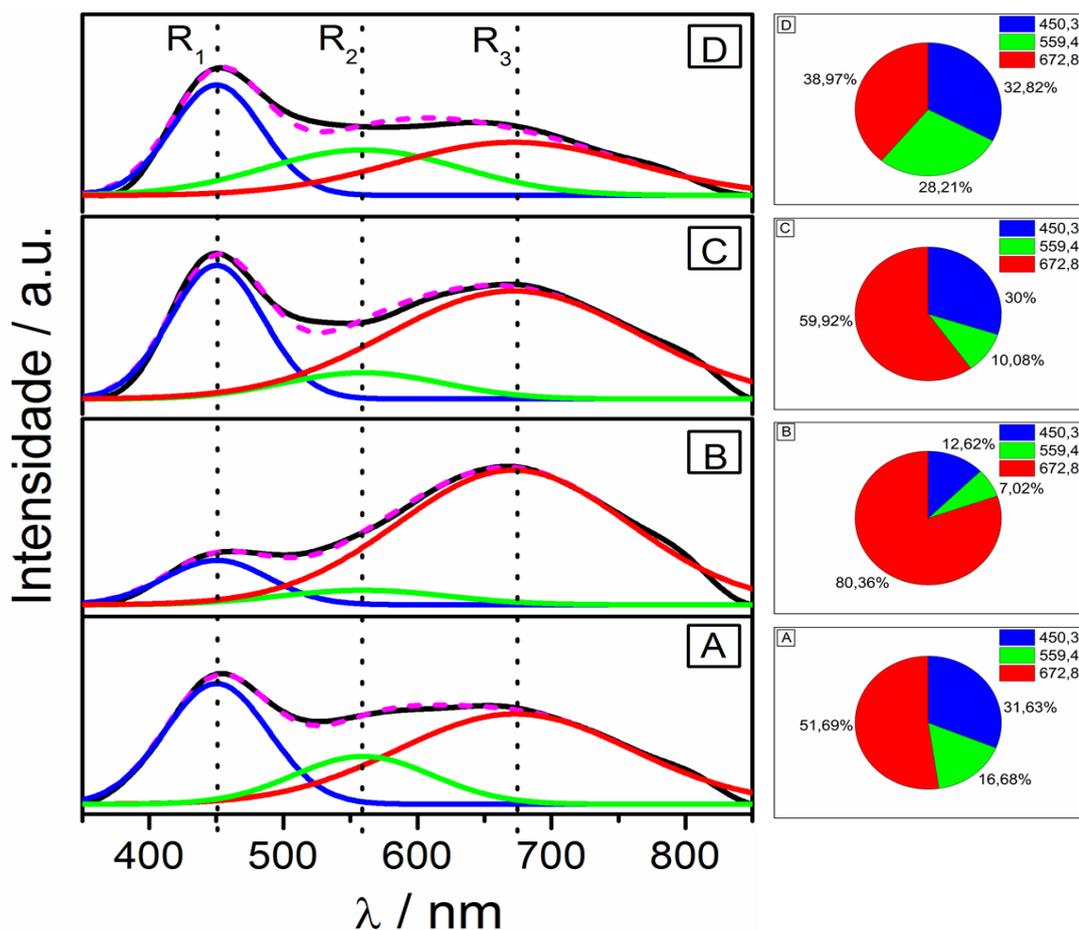


FIGURA 4.22 - Deconvolução dos espectros de fotoluminescência com as áreas (%) das cores dos pós de CaTiO_3 decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por meio da síntese 2: (a) CTAW5, (b) CTAW6, (c) CTAW7 e (d) CTAW8.

Por meio da deconvolução é possível observar que todas as amostras apresentaram uma forte contribuição dos níveis energéticos que emitem na região do vermelho, 672,8 nm (1,84 eV), que podem ter sido gerados por meio do contato entre os dois materiais, uma vez que as amostras puras de CT e AW não apresentaram forte emissão nesta região.

As amostras decoradas CTAW5, 7 e 8 apresentaram também uma forte contribuição no azul, 450,3 nm (2,75 eV), região de emissão do AW. Já para a amostra CTAW6 a porcentagem de área da componente azul diminuiu, com a maior contribuição na região do vermelho, podendo ser justificada como sendo a sobreposição das contribuições fotoluminescentes do AW e do CT.

Por meio da deconvolução observamos que a amostra decorada CTAW8 apresentou porcentagens de áreas equivalentes para as componentes azul (32,82%), verde (28,21%) e vermelha (38,97%), que podem possivelmente contribuir para a emissão de luz branca.

5 - CONCLUSÃO

Os pós de CaTiO_3 foram obtidos pelo método HAM com variação de tempo (4, 8, 16 e 32 min) e em seguida, foram decorados com $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ pelo método de coprecipitação. A mistura dos dois pós previamente preparados foi mais eficiente para a obtenção de decorados sem a presença de fase secundária.

As técnicas de DRX e Raman mostraram que os pós de CaTiO_3 puro e decorados se encontravam em maior desordem quando foram sintetizados nos tempos de 4 e 8 min. O aumento do tempo para 16 e 32 min ocasionou o aumento da cristalinidade dos materiais. Também foi possível observar que o CT e AW apresentaram uma estrutura ortorrômbica com grupos espaciais $Pbnm$ e $Pn2n$, respectivamente.

As imagens de MEV-FEG e MET mostraram a deposição de alguns bastões de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ na superfície dos cubos de CaTiO_3 . Conforme a superfície dos cubos tornam-se lisas e definidas, ocorre uma menor adesão das partículas. Os cristais apresentaram partículas de tamanho micrométrico.

A emissão FL para os pós de CT puro foi favorecida para os materiais que apresentaram certa desordem a curto, médio e longo alcance. Acredita-se que o comportamento FL das amostras de CT também esteja relacionado com a morfologia e o tamanho das partículas, uma vez que partículas menores contribuíram mais eficientemente para a FL, sendo justificado por defeitos na superfície dos cubos. Partículas maiores com a superfície externa lisa apresentaram uma diminuição da emissão fotoluminescente.

As amostras decoradas apresentaram um aspecto de FL de banda larga, que cobre toda região do espectro visível, com dois máximos de emissão, em 450 nm (emissão no azul) e 700 nm (emissão no vermelho), que foram atribuídos à presença de dois centros de recombinação diferentes, que podem ser favorecidos pela soma de emissão dos dois materiais presentes na amostra ou por meio da interação entre eles. Entretanto, é necessário um estudo mais aprofundado para propor um mecanismo de FL para os pós decorados, uma vez que existem vários fatores que interferem na emissão fotoluminescente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GAUTAM, R., SINGH, P., SHARMA, S., KUMARI, S., VERMA, A. S. "Structural, electronic, optical, elastic and thermal properties of CdGeP₂ with the application in solar cell devices". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **40**: 2015.
2. JIN, C.-Y., and WADA, O. "Photonic switching devices based on semiconductor nano-structures". *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47 (13): 2014.
3. SCHMIEDER, K. J., GERGER, A., DIAZ, M., PULWIN, Z., CURTIN, M., WANG, L., EBERT, C., LOCHTEFELD, A., OPILA, R. L., BARNETT, A. "GaAsP on SiGe/Si material quality improvements with in-situ stress sensor and resulting tandem device performance". *Materials Science in Semiconductor Processing*, **39**: 2015.
4. CHAKRABARTI, S., and DUTTA, B. K. "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst". *Journal of hazardous materials*, 112 (3): 2004.
5. BOECHAT, L. Fabricantes de Semicondutores no Brasil. Disponível em: <<https://techinbrazil.com.br/fabricantes-de-semicondutores-no-brasil>>. Acesso em: 14 de dezembro de 2015.
6. LONGO, E., VOLANTI, D. P., LONGO, V. M., GRACIA, L., NOGUEIRA, I. C., ALMEIDA, M. A. P., PINHEIRO, A. N., FERRER, M. M., CAVALCANTE, L. S., ANDRÉS, J. "Toward an understanding of the growth of ag filaments on α -Ag₂WO₄ and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study". *The Journal of Physical Chemistry C*, 118 (2): 2014.
7. NAG BHARGAVI, G., and KHARE, A. "Luminescence studies of perovskite structured titanates: A review". *Optics and Spectroscopy*, 118 (6): 2015.
8. PAN, L., LI, L., CHEN, Y. "Synthesis and electrocatalytic properties of microsized Ag₂WO₄ and nanoscaled MWO₄ (M=Co, Mn)". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66 (2): 2013.
9. MONDAL, O., PAL, M., SINGH, R., SEN, D., MAZUMDER, S., PAL, M. "Influence of doping on crystal growth, structure and optical properties of nanocrystalline CaTiO₃: a case study using small-angle neutron scattering". *Journal of Applied Crystallography*, 48 (3): 2015.
10. PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., LEITE, E. R., DE LAZARO, S. R., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., BOSCHI, T. M., LANCIOTTI, F. "The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃". *Materials Chemistry and Physics*, **78**: 2002.
11. BANIN, U., BEN-SHAHAR, Y., VINOKUROV, K. "Hybrid Semiconductor–Metal Nanoparticles: From Architecture to Function". *Chemistry of Materials*, 26 (1): 2014.
12. SANTOS, L. P. S., CAVALCANTE, L. S., FABBRO, M. T., BELTRÁN MIR, H., CORDONCILLO, E., ANDRÉS, J., LONGO, E. "Structural and optical properties of ZnS/MgNb₂O₆ heterostructures". *Superlattices and Microstructures*, **79**: 2015.

13. LUCENA, P. R., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., PIZANI, P. S., LÁZARO, S., SOUZA, A. G., DOS SANTOS, I. M. G. "Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural". *Cerâmica*, **50**: 2004.
14. LAURETO, E., DIAS, I. F. L., DUARTE, J. L., TOGINHO FILHO, D. O., LOURENÇO, S. A., MENESES, E. A. "A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores". *Semina: Ciências Exatas e Tecnológica*, Londrina, 26 (1): 2005.
15. LIQIANG, J., YICHUN, Q., BAIQI, W., SHUDAN, L., BAOJIANG, J., LIBIN, Y., WEI, F., HONGGANG, F., JIAZHONG, S. "Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90 (12): 2006.
16. SKOOG, A. D., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: 2006. p. 1026.
17. BLASSE, G., and GRABMAIER, B. C. *Luminescent Materials*. Berlin: 1994
18. KORZHIK, M. V., PAVLENKO, V. B., TIMOSCHENKO, T. N., KATCHANOV, V. A., SINGOVSKII, A. V., ANNENKOV, A. N., LIGUN, V. A., SOLSKII, I. M., PEIGNEUX, J. P. "Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO_4 single crystals". *Physica Status Solidi A*, **154**: 1996.
19. LEONELLI, R., and BREBNER, J. L. "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate". *Physical Review B*, 33 (12): 1986.
20. ANICETE-SANTOS, M., ORHAN, E., DE MAURERA, M. A. M. A., SIMÕES, L. G. P., SOUZA, A. G., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A., LONGO, E. "Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 ". *Physical Review B*, 75 (16): 2007.
21. LONGO, E., ORHAN, E., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LEITE, E. R., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., BOSCHI, T. M., LANCIOTTI, F., BELTRÁN, A., ANDRÉS, J. "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". *Physical Review B*, 69 (12): 2004.
22. LONGO, V. M., CAVALCANTE, L. S., DE FIGUEIREDO, A. T., SANTOS, L. P. S., LONGO, E., VARELA, J. A., SAMBRANO, J. R., PASKOCIMAS, C. A., DE VICENTE, F. S., HERNANDES, A. C. "Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders". *Applied Physics Letters*, 90 (9): 2007.
23. CAVALCANTE, L. S., GURGEL, M. F. C., SIMÕES, A. Z., LONGO, E., VARELA, J. A., JOYA, M. R., PIZANI, P. S. "Intense visible photoluminescence in $\text{Ba}[\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}]\text{O}_3$ thin films". *Applied Physics Letters*, 90 (1): 2007.
24. CAVALCANTE, L. S., SIMÕES, A. Z., ESPINOSA, J. W. M., SANTOS, L. P. S., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. S. "Study of structural evolution and photoluminescent properties at room temperature of $\text{Ca}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ powders". *Journal of Alloys and Compounds*, 464 (1-2): 2008.

25. LEITE, E. R., PONTES, F. M., PARIS, E. C., PASKOCIMAS, C. A., LEE, E. J. H., LONGO, E., PIZANI, P. S., VARELA, J. A., MASTELARO, V. "Amorphous Lead Titanate: a New Wide-band Gap Semiconductor with Photoluminescence at Room Temperature". *Advanced Materials for Optics and Eletronics*, **10**: 2000.
26. MILANEZ, J., DE FIGUEIREDO, A. T., DE LAZARO, S., LONGO, V. M., ERLO, R., MASTELARO, V. R., FRANCO, R. W. A., LONGO, E., VARELA, J. A. "The role of oxygen vacancy in the photoluminescence property at room temperature of the CaTiO_3 ". *Journal of Applied Physics*, 106 (4): 2009.
27. MOURA, F., SIMÕES, A. Z., DEUS, R. C., SILVA, M. R., VARELA, J. A., LONGO, E. "Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders". *Ceramics International*, 39 (4): 2013.
28. MOREIRA, M. L., PARIS, E. C., DO NASCIMENTO, G. S., LONGO, V. M., SAMBRANO, J. R., MASTELARO, V. R., BERNARDI, M. I. B., ANDRÉS, J., VARELA, J. A., LONGO, E. "Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight". *Acta Materialia*, 57 (17): 2009.
29. LONGO, V. M., DE FIGUEIREDO, A. T., DE LÁZARO, S., GURGEL, M. F., COSTA, M. G. S., PAIVA-SANTOS, C. O., VARELA, J. A., LONGO, E., MASTELARO, V. R., DE VICENTE, F. S., HERNANDES, A. C., FRANCO, R. W. A. "Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : An experimental and theoretical approach". *Journal of Applied Physics*, 104 (2): 2008.
30. LIMA, R. C., ANICETE-SANTOS, M., ORHAN, E., MAURERA, M. A. M. A., SOUZA, A. G., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., LONGO, E. "Photoluminescent property of mechanically milled BaWO_4 powder". *Journal of Luminescence*, 126 (2): 2007.
31. ORHAN, E., ANICETE-SANTOS, M., MAURERA, M. A. M. A., PONTES, F. M., SOUZA, A. G., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., TAFT, C. A., LONGO, E. "Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis". *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (4): 2005.
32. RAVEAU, B. "The perovskite history: More than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high TC superconductivity". *Progress in Solid State Chemistry*, 35 (2-4): 2007.
33. LEMANOV, V. V., SOTNIKOV, A. V., SMIRNOVA, E. P., WEIHNACHT, M., KUNZE, R. "Perovskite CaTiO_3 as an incipient ferroelectric". *Solid State Communications*, **110**: 1999.
34. KAY, H. F., and BAILEY, P. C. "Structure and Properties of CaTiO_3 ". *Acta Crystallographica*, **10**: 1957.
35. ZHUANG, J., TIAN, Q., LIN, S., YANG, W., CHEN, L., LIU, P. "Precursor morphology-controlled formation of perovskites CaTiO_3 and their photo-activity for As(III) removal". *Applied Catalysis B: Environmental*, **156-157**: 2014.

36. WATANABE, R., SAITO, Y., FUKUHARA, C. "Enhancement of ethylbenzene dehydrogenation of perovskite-type BaZrO₃ catalyst by a small amount of Fe substitution in the B-site". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **404-405**: 2015.
37. LEE, S. W., LOZANO-SANCHEZ, L. M., RODRIGUEZ-GONZALEZ, V. "Green tide deactivation with layered-structure cuboids of Ag/CaTiO₃ under UV light". *Journal of hazardous materials*, **263 Pt 1**: 2013.
38. SINDHU, M., AHLAWAT, N., SANGHI, S., AGARWAL, A., DAHIYA, R., AHLAWAT, N. "Rietveld refinement and impedance spectroscopy of calcium titanate". *Current Applied Physics*, 12 (6): 2012.
39. CAVALCANTE, L. S., MARQUES, V. S., SCZANCOSKI, J. C., ESCOTE, M. T., JOYA, M. R., VARELA, J. A., SANTOS, M. R. M. C., PIZANI, P. S., LONGO, E. "Synthesis, structural refinement and optical behavior of CaTiO₃ powders: A comparative study of processing in different furnaces". *Chemical Engineering Journal*, 143 (1-3): 2008.
40. SINGH, J. P., GAUTAM, S., KUMAR, P., TRIPATHI, A., CHEN, J.-M., CHAE, K. H., ASOKAN, K. "Correlation between the dielectric properties and local electronic structure of copper doped calcium titanate". *Journal of Alloys and Compounds*, **572**: 2013.
41. LI, Y., QIN, S., SEIFERT, F. "Phase transitions in A-site substituted perovskite compounds: The (Ca_{1-2x}Na_xLa_x)TiO₃ (0≤x≤0.5) solid solution". *Journal of Solid State Chemistry*, 180 (3): 2007.
42. MAZZO, T. M. "Propriedade Fotoluminescente Dos Materiais CaTiO₃ e Ca_{1-x}Eu_xTiO₃". São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 121.
43. ZHAO, H., DUAN, Y., SUN, X. "Synthesis and characterization of CaTiO₃ particles with controlled shape and size". *New Journal of Chemistry*, 37 (4): 2013.
44. MARQUES, V. S., CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J. C., VOLANTI, D. P., ESPINOSA, J. W. M., JOYA, M. R., SANTOS, M. R. M. C., PIZANI, P. S., VARELA, J. A., LONGO, E. "Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders". *Solid State Sciences*, 10 (8): 2008.
45. LAZARO, S., MILANEZ, J., DE FIGUEIREDO, A. T., LONGO, V. R. M., MASTELARO, V. R., DE VICENTE, F. S., HERNANDES, A., NIO, C., VARELA, J. A., LONGO, E. "Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier". *Applied Physics Letters*, 90 (11): 2007.
46. FREITAS, G. F. G., NASAR, R. S., CERQUEIRA, M., MELO, D. M. A., LONGO, E., PIZANI, P. S., VARELA, J. A. "Luminescence effect in amorphous PLT". *Journal of the European Ceramic Society*, 25 (7): 2005.
47. FREITAS, G. F. G., NASAR, R. S., CERQUEIRA, M., MELO, D. M. A., LONGO, E., VARELA, J. A. "Luminescence in semi-crystalline zirconium titanate doped with lanthanum". *Materials Science and Engineering: A*, 434 (1-2): 2006.

48. ANDRES, J., GRACIA, L., GONZALEZ-NAVARRETE, P., LONGO, V. M., AVANSI, W., JR., VOLANTI, D. P., FERRER, M. M., LEMOS, P. S., LA PORTA, F. A., HERNANDES, A. C., LONGO, E. "Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α - Ag_2WO_4 induced by electron irradiation". *Scientific reports*, **4**: 2014.
49. YOU, B. S. H., LIU, B., MO, M. S., HUANG, J. H., LIU, X. M., QIAN, Y. T. "General Synthesis of Single-Crystal Tungstate Nanorods/Nanowires: A Facile, Low-Temperature Solution Approach". *Advanced Functional Materials*, **2003** (8): 2003.
50. LONGO, V. M., DE FOGGI, C. C., FERRER, M. M., GOUVEIA, A. F., ANDRE, R. S., AVANSI, W., VERGANI, C. E., MACHADO, A. L., ANDRES, J., CAVALCANTE, L. S., HERNANDES, A. C., LONGO, E. "Potentiated electron transference in α - Ag_2WO_4 microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent". *The journal of physical chemistry. A*, **118** (31): 2014.
51. SREEDEVI, A., PRIYANKA, K. P., BABITHA, K. K., ALOYSIUS SABU, N., ANU, T. S., VARGHESE, T. "Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase α - Ag_2WO_4 ". *Indian Journal of Physics*, **89** (9): 2015.
52. ROCA, R. A., SCZANCOSKI, J. C., NOGUEIRA, I. C., FABBRO, M. T., ALVES, H. C., GRACIA, L., SANTOS, L. P. S., DE SOUSA, C. P., ANDRÉS, J., LUZ, G. E., LONGO, E., CAVALCANTE, L. S. "Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α - Ag_2WO_4 crystals: combining experimental data and theoretical insights". *Catal. Sci. Technol.*, **5** (8): 2015.
53. LIN, Z., LI, J., ZHENG, Z., YAN, J., LIU, P., WANG, C., YANG, G. "Electronic Reconstruction of α - Ag_2WO_4 Nanorods for Visible-Light Photocatalysis". *ACS NANO*, **9** (7): 2015.
54. CAVALCANTE, L. S., ALMEIDA, M. A., AVANSI, W., JR., TRANQUILIN, R. L., LONGO, E., BATISTA, N. C., MASTELARO, V. R., LI, M. S. "Cluster coordination and photoluminescence properties of α - Ag_2WO_4 microcrystals". *Inorganic chemistry*, **51** (20): 2012.
55. RAMEZANI, M., POURMORTAZAVI, S. M., SADEGHPUR, M., YAZDANI, A., KOHSARI, I. "Silver tungstate nanostructures: electrochemical synthesis and its statistical optimization". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **26** (6): 2015.
56. MI, G., MURAKAMI, Y., SHINDO, D., SAITO, F. "Mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from a CaO-TiO_2 mixture and its HR-TEM observation". *Powder Technology*, **105**: 1999.
57. MI, G., MURAKAMI, Y., SHINDO, D., SAITO, F. "Microstructural investigation of CaTiO_3 formed mechanochemically by dry grinding of a CaO-TiO_2 mixture". *Powder Technology*, **104**: 1999.
58. BRANKOVIĆ, G., VUKOTIĆ, V., BRANKOVIĆ, Z., VARELA, J. A. "Investigation on possibility of mechanochemical synthesis of CaTiO_3 from different precursors". *Journal of the European Ceramic Society*, **27** (2-3): 2007.

59. WANJUN, T., KUN, W., XUHUI, B., DONGHUA, C. "Synthesis of $\text{CaTiO}_3:\text{Pr,Al}$ phosphors by a peroxide-based route and their photoluminescence properties". *Journal of Materials Science*, 42 (24): 2007.
60. HOLLIDAY, S., and STANISHEVSKY, A. "Crystallization of CaTiO_3 by sol-gel synthesis and rapid thermal processing". *Surface and Coatings Technology*, **188-189**: 2004.
61. MALLIK, P. K., BISWAL, G., PATNAIK, S. C., SENAPATI, S. K. "Characterisation of sol-gel synthesis of phase pure CaTiO_3 nano powders after drying". *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **75**: 2015.
62. YIN, S., CHEN, D., TANG, W. "Combustion synthesis and luminescent properties of $\text{CaTiO}_3: \text{Pr, Al}$ persistent phosphors". *Journal of Alloys and Compounds*, 441 (1-2): 2007.
63. MUTHURAMAN, M., PATIL, K. C., SENBAGARAMAN, S., UMARJI, A. M. "Sintering, microstructural and dilatometric studies of combustion synthesized synroc phases". *Materials Research Bulletin*, 31 (11): 1996.
64. MAZZO, T. M., MENDONÇA DA ROCHA OLIVEIRA, L., MACARIO, L. R., AVANSI, W., SILVEIRA ANDRÉ, R. D., VIANA ROSA, I. L., VARELA, J. A., LONGO, E. "Photoluminescence properties of $\text{CaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanophosphor obtained by the polymeric precursor method". *Materials Chemistry and Physics*, 145 (1-2): 2014.
65. PAN, Y., SU, Q., XU, H., CHEN, T., GE, W., YANG, C., WU, M. "Synthesis and red luminescence of Pr^{3+} -doped CaTiO_3 nanophosphor from polymer precursor". *Journal of Solid State Chemistry*, 174 (1): 2003.
66. WONG, Y. J., HASSAN, J., HASHIM, M. "Dielectric properties, impedance analysis and modulus behavior of CaTiO_3 ceramic prepared by solid state reaction". *Journal of Alloys and Compounds*, **571**: 2013.
67. REDFERN, S. A. T. "High-temperature structural phase transitions in perovskite (CaTiO_3)". *Journal of Physics-Condensed Matter*, 8 (43): 1996.
68. MAZZO, T. M., PINATTI, I. M., MACARIO, L. R., AVANSI, W., MOREIRA, M. L., ROSA, I. L. V., MASTELARO, V. R., VARELA, J. A., LONGO, E. "Europium-doped calcium titanate: Optical and structural evaluations". *Journal of Alloys and Compounds*, **585**: 2014.
69. AGRAWAL, D. K. "Microwave processing of ceramics". *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 3 (5): 1998.
70. OGHBAEI, M., and MIRZAEI, O. "Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications". *Journal of Alloys and Compounds*, 494 (1-2): 2010.
71. SOUZA, R. O. M. A., and MIRANDA, L. S. M. "IRRADIAÇÃO DE MICRO-ONDAS APLICADA À SÍNTESE ORGÂNICA: UMA HISTÓRIA DE SUCESSO NO BRASIL". *Química Nova*, 34 (3): 2011.

72. KAPPE, C. O. "Controlled microwave heating in modern organic synthesis". *Angewandte Chemie*, 43 (46): 2004.
73. BAGHBANZADEH, M., CARBONE, L., COZZOLI, P. D., KAPPE, C. O. "Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals". *Angewandte Chemie*, 50 (48): 2011.
74. BARBOZA, A. C. R. N., CRUZ, C. V. M. S., GRAZIANI, M. B., LORENZETTI, M. C. F., SABADINI, E. "Aquecimento em forno de microondas / desenvolvimento de alguns conceitos fundamentais". *Química Nova*, 24 (6): 2001.
75. SCZANCOSKI, J. C. Estudo Das Propriedades Ópticas e Morfológicas De Pós De SrMnO_4 Processados Em Sistemas Hidrotérmicos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2011. Tese de doutorado, 213.
76. CHEN, Y. F., and SHEEN, S. R. "Coprecipitation Synthesis of a Superconductor Via Multi-precipitants". *Journal of the Chinese Chemical Society*, 47 (2): 2000.
77. CREPALDI, E. L., and VALIM, J. B. "Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações". *Química Nova*, 21 (3): 1998.
78. WOOD, D. L., and TAUC, J. "Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors". *Physical Review B*, 5 (8): 1972.
79. SASAKI, S., PREWITT, C. T., BASS, J. D., SCHULZE, W. A. "Orthorhombic Perovskite CaTiO_3 and CdTiO_3 : Structure and Space Group". *Acta Crystallographica Section C - Structural Chemistry*, 43: 1987.
80. HIRATA, T., ISHIOKA, K., KITAJIMA, M. "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ (M = Ca, Mg; $0 \leq x \leq 1$)". *Journal of Solid State Chemistry*, 124: 1996.
81. ZHENG, H., REANEY, I. M., CSETE DE GYORGYFALVA, G. D. C. "Raman spectroscopy of CaTiO_3 -based perovskite solid solutions". *Journal of Materials Research*, 19 (2): 2004.
82. LEVIN, I., CHAN, J. Y., MASLAR, J. E., VANDERAH, T. A., BELL, S. M. "Phase transitions and microwave dielectric properties in the perovskite-like $\text{Ca}(\text{Al}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ - CaTiO_3 system". *Journal of Applied Physics*, 90 (2): 2001.
83. MA, P. P., LIU, X. Q., ZHANG, F. Q., XING, J. J., CHEN, X. M., ALFORD, N. " $\text{Sr}(\text{Ga}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ Low-Loss Microwave Dielectric Ceramics with Medium Dielectric Constant". *Journal of the American Ceramic Society*, 98 (8): 2015.
84. ZHENG, H., CSETE DE GYÖRGYFALVA, G. D. C., QUIMBY, R., BAGSHAW, H., UBIC, R., REANEY, I. M., YARWOOD, J. "Raman spectroscopy of B-site order-disorder in CaTiO_3 -based microwave ceramics". *Journal of the European Ceramic Society*, 23 (14): 2003.
85. KAY, M. I., FRAZER, B. C., ALMODOVAR, I. "Neutron Diffraction Refinement of CaWO_4 ". *The Journal of Chemical Physics*, 40 (2): 1964.

86. SKARSTAD, P. M., and GELLER, S. " $(W_4O_{16})^{8-}$ Polyion in high temperature modification of silver tungstate". *Materials Research Bulletin*, 10 (8): 1975.
87. TAOUFYQ, A., GUINETON, F., VALMALETTE, J.-C., ARAB, M., BENLHACHEMI, A., BAKIZ, B., VILLAIN, S., LYOUSSI, A., NOLIBE, G., GAVARRI, J.-R. "Structural, vibrational and luminescence properties of the $(1-x)CaWO_4 - xCdWO_4$ system". *Journal of Solid State Chemistry*, **219**: 2014.
88. SHIVAKUMARA, C., SARAF, R., BEHERA, S., DHANANJAYA, N., NAGABHUSHANA, H. "Scheelite-type MWO_4 ($M=Ca, Sr, \text{ and } Ba$) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties". *Materials Research Bulletin*, **61**: 2015.
89. VIEIRA, E. G., SOUSA, P. A. A., MATOS, J. M. E., SANTOS, M. R. M. C. "Síntese pelo método da coprecipitação e caracterização estrutural do tungstato de cálcio com estrutura tipo scheelita". *Cerâmica*, **59**: 2013.
90. TURKOVIC, A., FOX, D. L., SCOTT, J. F., GELLER, S., RUSE, G. F. "High-Temperature Raman-Spectroscopy of Silver Tetra-Tungstate, $Ag_8W_4O_{16}$ ". *Materials Research Bulletin*, **12**: 1977.
91. GONÇALVES, R. F., GODINHO, M. J., MARQUES, A. P. A., SANTOS, M. R. C., ROSA, I. L. V., LONGO, E., LI, M. S., SA, J. L. S., CAVALCANTE, L. S. "Structure, morphology, and optical properties of $(Ca_{1-3x}Eu_{2x})WO_4$ microcrystals". *Electronic Materials Letters*, 11 (2): 2015.
92. PETER, A. J., and SHAMEEM BANU, I. B. "Synthesis and luminescent properties of Tb^{3+} activated AWO_4 based ($A = Ca \text{ and } Sr$) efficient green emitting phosphors". *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (6): 2014.
93. CAVALCANTE, L. S., LONGO, V. M., SCZANCOSKI, J. C., ALMEIDA, M. A. P., BATISTA, A. A., VARELA, J. A., ORLANDI, M. O., LONGO, E., LI, M. S. "Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of $CaWO_4$ crystals". *CrystEngComm*, 14 (3): 2012.
94. GRACIA, L., LONGO, V. R. M., CAVALCANTE, L. C. S., BELTRÁN, A., AVANSI, W., LI, M. X. S., MASTELARO, V. R., VARELA, J. A., LONGO, E., ANDRÉS, J. "Presence of excited electronic state in $CaWO_4$ crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation". *Journal of Applied Physics*, 110 (4): 2011.
95. CALLISTER, W. D., and RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering an Introduction*. United States of America: 2012. p. 1000.
96. CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J. C., DE VICENTE, F. S., FRABBRO, M. T., LI, M. S., VARELA, J. A., LONGO, E. "Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of $Ba[Zr_{0.25}Ti_{0.75}]O_3$ thin films". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 49 (1): 2008.
97. VIDYA, S., SOLOMON, S., THOMAS, J. K. "Synthesis of nanocrystalline $CaWO_4$ as low-temperature co-fired ceramic material: Processing, structural and physical properties". *Journal of Electronic Materials*, 42 (1): 2012.

98. TYAGI, M., SANGEETA, SABHARWAL, S. C. "Luminescence properties of BaWO₄ single crystal". Journal of Luminescence, 128 (9): 2008.