

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

EFEITO DOS ÍONS Ni^{2+} NAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DO
TUNGSTATO DE PRATA

*Wyllamanney da Silva Pereira**

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

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo da Silva

*Bolsista CAPES

São Carlos - SP
2015

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

P436ei Pereira, Wyllamanney da Silva.
Efeito dos íons Ni^{2+} nas propriedades estruturais, ópticas e morfológicas do tungstato de prata / Wyllamanney da Silva Pereira. -- São Carlos : UFSCar, 2015.
94 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2015.

1. Fotoluminescência. 2. Níquel. 3. Solução sólida. 4. Tungstato de prata. I. Título.

CDD: 535.35 (20ª)

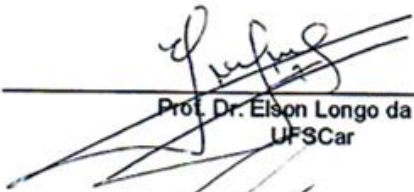


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

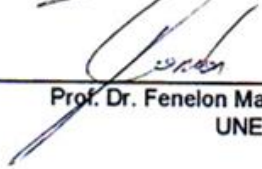
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

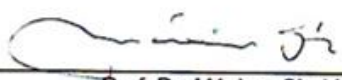
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Wyllamanny da Silva Pereira, realizada em 17/07/2015:



Prof. Dr. Elson Longo da Silva
UFSCar



Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes
UNESP



Prof. Dr. Máximo Siu Li
USP

*À minha mãe Jomara,
aos meus irmãos Washinomara e Wyhndeck's
e ao meu noivo Benício Neto.*

*"Você nunca sabe que resultados virão da
sua ação. Mas se você não fizer nada,
não existirão resultados."
Mahatma Gandhi*

*"O único lugar onde o sucesso
vem antes do trabalho
é no dicionário."
Albert Einstein*

Agradecimentos

À Deus por guiar minha vida.

À minha mãe, pelo apoio, incentivo e ensinamentos ao longo da minha vida. Sobretudo, pelo amor incondicional.

Ao Prof. Dr. Elson Longo da Silva pela orientação, pela oportunidade de realizar este trabalho e por me receber em seu grupo de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelas medidas de fotoluminescência realizadas no Instituto de Física de São Carlos-USP.

Ao Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista pelo auxílio dado nas medidas de Infravermelho.

Ao Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra pelos ensinamentos que fizeram minha alma florescer.

Ao Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury pelo incentivo, amizade e confiança.

Ao Dr. Emanuel Viana por abraçar minha família como sua.

Aos colegas e técnicos do LIEC-UFSCar pela ajuda oferecida, especialmente ao Felipe La Porta, Márcio Almeida, Içamira Nogueira, Gleice Botelho, Mateus Ferrer e ao Ricardo Tranquillin.

Aos colegas Ricky Burgos e Julio Cesar Diaz do DF-UFSCar pelas instruções sobre o Latex.

Ao DQ-UFSCar pela utilização de sua infraestrutura para a realização deste mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado concedida.

A todos àqueles que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação, deixo-lhes meu sincero agradecimento.

Resumo

EFEITO DOS ÍONS Ni^{2+} NAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MORFOLÓGICAS DO TUNGSTATO DE PRATA

Os tungstatos são compostos importantes e conhecidos por suas propriedades ópticas. Neste trabalho, soluções sólidas de tungstato de prata com níquel, $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, nas composições de $(0,01 \leq x \leq 0,08)$ foram sintetizados pelo método hidrotérmico de microondas a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h, visando investigar a influência dos íons Ni^{2+} nas propriedades estruturais, morfológicas e fotoluminescentes do tungstato de prata (Ag_2WO_4). Os materiais ($Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$) ($0 \leq x \leq 0,08$) foram caracterizados estruturalmente por difração de raios X (DRX), espectroscopias micro-Raman (MR) e de absorção na região do Infravermelho (IV). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para registro de imagens de superfície desses óxidos cerâmicos, enquanto que a técnica de energia dispersiva de raios X (EDX), juntamente com o mapeamento dos elementos químicos, foi utilizada para determinar qualitativamente da composição química das amostras. As propriedades ópticas foram estudadas pela espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-vis), no qual os valores das energias de *band gap* (E_{gap}) foram estimados, e por meio de espectroscopia de fotoemissão estudou-se efeito dos íons Ni^{2+} na fotoluminescência (FL) do tungstato de prata. Os padrões de DRX revelaram a cristalização monofásica de todas as amostras na estrutura ortorrômbica do tungstato de prata e indicaram que estas apresentam ordem estrutural a longa distância. As pequenas variações nos parâmetros de rede e nas coordenadas atômicas, indicam a existência de distorções sobre os *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e $[WO_6]$ e a inserção dos átomos de Ni na rede cristalina $\alpha - Ag_2WO_4$. Os dados dos refinamentos de Rietveld também mostraram que os sítios da $Ag2$ e $Ag4$ referentes aos *clusters* $[AgO_7]$ e $[AgO_4]$, respectivamente, são os mais prováveis para a ocupação dos átomos de Ni . Alterações nos espectros de MR e a detecção de picos referentes a ligação $Ni - O$ nos espectros de IV das soluções sólidas, sugerem a introdução de átomos de Ni na rede do Ag_2WO_4 . As imagens de MEV revelaram que os íons Ni^{2+} foram capazes de modificar a morfologia dos microcristais de tungstato de prata, nas condições estudadas. Os espectros de EDX e imagens de mapeamento indicaram que todos os materiais são compostos pelos elementos Ag , W e O , como esperado. Estes também apontaram a presença do elemento Ni na composição das soluções sólidas. Os valores da E_{gap} estimados por meio dos espectros de UV-vis, sugerem a existência de estados intermediários na região proibida, provenientes de defeitos estruturais. As mudanças nos espectros de FL das amostras indicaram que os átomos de Ni alteraram o efeito de ordem-desordem a média distância e favoreceram emissões mais energéticas associadas aos defeitos rasos.

Palavras-chaves: Fotoluminescência, Níquel, Solução Sólida, Tungstato de Prata

Abstract

EFFECT OF ION Ni^{2+} ON THE STRUCTURAL PROPERTIES, OPTICAL AND MORPHOLOGICAL SILVER TUNGSTATE

The tungstates are important compounds and known for their optical properties. In this work, solid solutions with nickel silver tungstate, $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, compositions ($0, 01 \leq x \leq 0, 08$) were synthesized by the hydrothermal method of microwave to $140^\circ C$ for 1 h, and to assess the influence of Ni^{2+} ions in the structural, morphological and photoluminescent of the silver tungstate (Ag_2WO_4). Materials $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0.08$) were characterized by X-ray diffraction (XRD), spectroscopy micro-Raman (MR) and absorption in the Infrared (IR) region. The scanning electron microscopy (SEM) was used for image recording surface of these ceramic oxides, while the energy dispersive X-ray technique (EDS) with mapping of chemical elements, was used to qualitatively determine the chemical composition of the samples. The optical properties were studied by electron spectroscopy in the region of ultraviolet-visible (UV-vis) in which the values of energy band gap (E_{gap}) were estimated, and by means of photoemission spectroscopy was studied effect of Ni^{2+} ions in photoluminescence (PL) of silver tungstate. The XRD patterns of the single-phase crystallization of all samples in the orthorhombic structure of the silver tungstate and they have indicated a long range structural order. Small changes in network parameters and atomic coordinates, indicate the existence of distortions on the cluster $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ and 7) and $[WO_6]$ and inserting the Ni atoms in the crystal lattice $\alpha-Ag_2WO_4$. Changes in MR spectra and peak detection regarding $Ni - O$ bond in IR spectra of solid solutions suggest the introduction of Ni atoms in the Ag_2WO_4 network. The SEM images showed that the ions Ni^{2+} were able to modify the morphology of silver tungstate microcrystals, in the studied conditions. The EDS spectra and map images indicated that all materials are composed of the elements Ag , W and O , as expected. They also noted the presence of Ni element in the composition of solid solutions. The values of E_{gap} estimated by means of UV-vis spectra suggest the existence of intermediate states in the forbidden area, from structural defects. The changes in spectra of PL samples indicated that the Ni atoms alter the effect of the order-disorder, and the average distance favored over energy emissions associated with shallow defects.

Key-words: Photoluminescence, Nickel, Solid Solution, Silver Tungstate

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Representação esquemática da células unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e a geometria de coordenação para todos os <i>clusters</i>	5
Figura 1.2 – Imagens de MET de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ no (A) tempo zero, (B) após 5 minutos de exposição ao feixe de elétrons, (C) Espectros de EDX, para as três regiões, correspondendo aos pontos 1, 2 e 3, respectivamente, representadas em (D)	6
Figura 1.3 – Representação esquemática da células unitária do NiWO_4	8
Figura 1.4 – Representação esquemática de moléculas de água (a) na ausência das micro-ondas e (b) sob influência do campo eletromagnético gerado pelas micro-ondas	9
Figura 1.5 – Tipo de interação das micro-ondas com os materiais	10
Figura 1.6 – Representação esquemática de um diagrama de energia das possíveis transições eletrônicas envolvidas nas emissões de fotoluminescência	11
Figura 1.7 – Representação esquemática do modelo de Blasse. Processos de absorção de fótons (I), excitação de elétrons (II), decaimento não-radiativo (III) e emissão de fótons (IV)	13
Figura 1.8 – Representação esquemática do modelo de Korzhik. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo (III e IV) e emissão de fótons (IV)	13
Figura 1.9 – Representação esquemática do modelo de Leonelli. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo e auto-armadilhamento de elétrons (III e IV) e fotoluminescência (IV)	14
Figura 1.10 – Representação esquemática do modelo de Banda Larga. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo e emissão de fótons (III)	15
Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental adotado para síntese dos materiais cerâmicos $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). (a) Pesagem estequiométrica dos precursores de WO_4^{2-} (Na_2WO_4), Ag^+ (AgNO_3) e Ni^{2+} ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$); (b) dissolução dos precursores de WO_4^{2-} , Ag^+ e Ni^{2+} ; (c) Adição da solução contendo Ag^+ e Ni^{2+} à solução de WO_4^{2-} e agitação por 10 min; (d) Transferência da suspensão de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ para o copo de Teflon; (e) Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas; (f) Centrifugação e lavagem dos pós hidrotermalizados; (g) Secagem a 60 °C por 12h e obtenção dos pós de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$	22

Figura 3.2 – Fotografia do (a) Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas em funcionamento; (b) Reator hidrotérmico e copo de Teflon; (c) Amostras obtidas no SHM.	23
Figura 3.3 – Difração de raios X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d	24
Figura 3.4 – Efeito de um campo elétrico oscilante num átomo.	27
Figura 3.5 – Diagrama de energia: (a) espalhamento Raman Stokes e (b) espalhamento Raman anti-Stokes	28
Figura 3.6 – Principais interações do feixe de elétrons com o átomo da amostra . . .	29
Figura 3.7 – Tipos de gap de energia para um semicondutor hipotético (a) direto e (b) indireto	31
Figura 4.1 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados por coprecipitação a $25\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min.	34
Figura 4.2 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. As linhas verticais indicam a posição dos picos de difração do α - Ag_2WO_4 conforme a ficha ICSD n° 4165.	35
Figura 4.3 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) sintetizado no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	37
Figura 4.4 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$) sintetizado no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	37
Figura 4.5 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$) sintetizado no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	38
Figura 4.6 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$) sintetizado no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	38
Figura 4.7 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$) sintetizado no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	39
Figura 4.8 – Representação esquemática da células unitária do α - $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ clusters de $[NiO_7]$ e $[NiO_4]$	43
Figura 4.9 – Espectros de micro-Raman dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM. Ampliação da região entre 25 a 150 cm^{-1}	44
Figura 4.10–Espectros IV dos pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.	48
Figura 4.11–Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$)	51
Figura 4.12–Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$)	51
Figura 4.13–Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$)	52

Figura 4.14–Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$)	52
Figura 4.15–Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$)	53
Figura 4.16–Representação esquemática da formação de partículas pelo mecanismo de <i>Oswald</i>	54
Figura 4.17–Representação esquemática do mecanismo proposto de crescimento e formação dos microcristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) atração eletrostática entre os íons Ag^+/Ni^{2+} e WO_4^{4-} em solução e possíveis interações, (b) processo de agregação dos núcleos, (c) crescimento dos pequenos cristais pelo processo de automontagem e (d) fase final de crescimento de cristais.	55
Figura 4.18–Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$).	57
Figura 4.19–Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$).	57
Figura 4.20–Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$).	58
Figura 4.21–Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$).	58
Figura 4.22–Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$).	59
Figura 4.23–Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$).	60
Figura 4.24–Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$).	61
Figura 4.25–Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$).	62
Figura 4.26–Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$).	63
Figura 4.27–Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$).	64
Figura 4.28–Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0$).	65
Figura 4.29–Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,01$).	66
Figura 4.30–Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,02$).	66
Figura 4.31–Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,04$).	67
Figura 4.32–Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,08$).	67
Figura 4.33–Espectros de FL dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$	70
Figura 4.34–Deconvolução dos espectros de FL dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$. Área percentual de contribuição de cada curva deconvoluída.	72
Figura 4.35–Espectros de FL e evolução morfológica das partículas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	75
Figura B.1–Espectros de MR dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$): ((A)) de 25 a 150 cm^{-1} , (B) de 150 a 425 cm^{-1} , (C) de 425 a 700 cm^{-1} e (D) de 425 a 1000 cm^{-1} , respectivamente. As linhas verticais indicam as posições relativas dos modos ativos Raman.	82
Figura C.1–Espectros vibracionais na região do infravermelho para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ na região de $1000 - 4000\text{ cm}^{-1}$	83
Figura D.1–Imagens de MEV dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0,01$, (c) $x = 0,02$ (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$	84

Figura D.2–Crescimento de nanoestruturas de <i>Ag</i> metálica em função da concentração de <i>Ni</i> , dado por <i>x</i> nos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	85
---	----

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	19
Tabela 3.2 – Equipamentos empregados na síntese dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$. . .	20
Tabela 4.1 – Parâmetros de rede do refinamento de Rietveld para os pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	40
Tabela 4.2 – Coeficientes de confiabilidade do refinamento de Rietveld para os pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$).	40
Tabela 4.3 – Coordenadas atômicas dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ $x = 0$ e $x = 0,08$	41
Tabela 4.4 – Ocupação atômica do Ni nos <i>clusters</i> de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) para os cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	42
Tabela 4.5 – Comparação entre modos ativos Raman detectados neste trabalho (\diamond) para tungstato de prata e os publicados na literatura	45
Tabela 4.6 – Posições dos picos e modos ativos Raman para os pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	46
Tabela 4.7 – Comparativo entre os valores de frequências vibracionais na região do IV detectados para os microcristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ e os reportados na literatura.	49
Tabela 4.8 – Comparação entre o valor da E_{gap} estimado neste trabalho (\diamond) e os publicados na literatura para tungstato de prata.	68
Tabela 4.9 – Valores da E_{gap} estimados para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	68
Tabela 4.10 – Dados da deconvolução dos espectros de FL dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.	73
Tabela A.1 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,01$	80
Tabela A.2 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,02$	81
Tabela A.3 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,04$	81

Sumário

Introdução	1
1 Fundamentos Teóricos	3
1.1 Estrutura Cristalina e Propriedades do Tungstato de Prata	3
1.2 Estrutura Cristalina e Propriedades do Tungstato de Níquel	7
1.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas	8
1.4 Fotoluminescência	11
1.4.1 Modelos de Estrutura de Bandas	12
1.4.1.1 Modelo de Blasse	12
1.4.1.2 Modelo de Korzhik	13
1.4.1.3 Modelo de Leonelli	13
1.4.1.4 Modelo de Banda Larga	14
2 Objetivos	18
2.1 Geral	18
2.2 Específicos	18
3 Procedimento Experimental	19
3.1 Reagentes	19
3.2 Preparação das Amostras: Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas	20
3.2.1 Síntese do pó de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) ou Ag_2WO_4	20
3.2.2 Síntese dos materiais cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$)	21
3.3 Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas	23
3.4 Técnicas de Caracterização	24
3.4.1 Difração de Raios X	24
3.4.1.1 Refinamento de Rietveld	25
3.4.2 Espectroscopia Micro-Raman	27
3.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	28
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.4.5 Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta e Visível	30
3.4.5.1 Estimativa do <i>gap</i> óptico de energia	31
3.4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência	32
3.4.6.1 Ajuste dos Espectros de Fotoluminescência	32
4 Resultados e Discussão	34
4.1 Difração de Raios X	34
4.1.1 Refinamento de Rietveld	36
4.2 Espectroscopia Micro-Raman	43
4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	47
4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	50

4.4.1	Mecanismo de Crescimento e Formação dos Cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	54
4.4.2	Energia Dispersiva de Raios X	56
4.4.3	Mapeamento dos Elementos por EDX	59
4.5	Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta-Visível	65
4.6	Fotoluminescência	69
Conclusão		77
Sugestões para Trabalhos Futuros		78
Apêndices		79
APÊNDICE A	Coordenadas Atômicas dos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,04$) .	80
APÊNDICE B	Espectros de micro-Raman dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$)	82
APÊNDICE C	Espectros de vibrações na região do infravermelho dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$)	83
APÊNDICE D	Imagens de MEV dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	84
Referências		86

Introdução

Atualmente o emprego de diversos materiais em absolutamente todas as atividades dos seres humanos é tão disseminada e abrangente que parece passar quase despercebido. No simples ato de acender uma lâmpada, ouvir música, ligar o computador ou falar ao celular, estão envolvidos distintos tipos de materiais, com as mais diversificadas propriedades. A utilização, o domínio, a criação e exploração de vários materiais têm uma profunda influência no desenvolvimento social e são bastante pertinentes nos aspectos socioeconômicos, culturais, geográficos, demográficos, ambientais, entre outros [1].

A integração entre a perspectiva macroscópica que caracteriza os materiais (suas aplicações em determinadas funções), com ênfase na investigação científica (síntese, caracterização e estudo das propriedades dos compostos) é imprescindível para o conhecimento e controle das conexões existentes entre estrutura, propriedades e desenvolvimento de novas oportunidades tecnológicas ou aperfeiçoamento das já existentes, visando, sobretudo, amplos benefícios para a sociedade.

As propriedades físicas e químicas dos materiais são regidas ou modificadas, principalmente, pelo método de preparo, controle de suas composições (uso de dopantes, síntese de soluções sólidas), tipos de estruturas cristalinas, formas e tamanho das partículas [2,3]. Isso significa dizer que a busca por compostos com aplicações específicas exige a investigação das condições necessárias para que o determinado material apresente a função requerida e como esta pode ser aprimorada visando sua aplicação em potencial a serviço de melhor atender a sociedade na realização de suas tarefas diárias, ou mesmo em seus momentos de lazer.

Nos últimos anos, especial atenção tem sido dada aos estudos de soluções sólidas, devido à possibilidade de controle da estrutura e da combinação de propriedades dos componentes puros. Medidas ópticas revelaram que os cristais da solução sólida $Cd_{1-x}Zn_xWO_4$ apresentaram uma transmitância elevada de cerca de 65% na faixa de 350 - 600 nm. Além disso, houve a diminuição da saída de luz e o aumento de resolução de energia à medida que houve a substituição de cádmio por zinco. Tendo em vista a comparação do desempenho e crescimento de cristais, o substituinte Zn , em pequenas quantidades, é eficaz para melhorar o crescimento do cristal e obter excelentes propriedades de cintilação [4].

Conforme relatado, soluções sólidas $Ba_{1-x}Sr_xB_2O_4$ ($x = 0,006-0,13$) sintetizadas pela técnica de *Czochralski* apresentam uma elevada transmitância de 87% e um limite alto danos por laser de $1,2 \text{ GW cm}^2$, que pode ser usado como novos cristais birrefringentes no ultravioleta [5].

Almeida *et al.* [6] estudaram o efeito dos íons Zn^{2+} nas propriedades estruturais,

óptica e morfológicas do tungstato de cálcio. A inserção do zinco na rede cristalina do tungstato de cálcio conduziu a formação de estados intermediários favoráveis as transições eletrônicas, mudanças morfológicas e diferentes níveis de distorções nos *clusters* beneficiando suas propriedades ópticas.

Nogueira *et al.* [7] reportaram que os cristais da solução sólida $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ diminuem de tamanho do cristal e apresentam modificações quanto a forma, em função do acréscimo de estrôncio, *Sr*. E este substituinte também alterou o *band gap* e a intensidade da emissão fotoluminescentes do molibdato de bário. Tais modificações foram relacionadas ao grau de ordem-desordem estrutural.

Nesta pesquisa, estudou-se a influência dos íons Ni^{2+} nas propriedades estruturais, fotoluminescentes e morfológicas do tungstato de prata com o intuito de contribuir para conhecimento científico e/ou para o desenvolvimento de novos dispositivos ópticos.

1 Fundamentos Teóricos

1.1 Estrutura Cristalina e Propriedades do Tungstato de Prata

Os tungstatos cristalizam basicamente em duas estruturas conhecidas, a wolframita e a scheelita, dependendo da densidade eletrônica do íon formador de rede (A). Tungstatos com estrutura monoclinica do tipo wolframita (AWO_4 ; $A = Mn, Co$ e Ni) apresentam um grupo espacial $P2/c$ e os de estrutura tetragonal do tipo scheelita, (AWO_4 ; $A = Ca, Sr, Ba$ e Pb), são caracterizados pela presença do grupo espacial ($I41/a$). Tanto as scheelitas como as wolframitas apresentam fórmula geral AWO_4 , sendo necessariamente constituídos por cátions bivalentes (A^{2+}) [8]. No entanto, o tungstato de prata, o Ag_2WO_4 , é formado por cátions monovalentes, Ag^+ , num sistema do tipo A_2WO_4 e, portanto, não pertence a nenhuma das classes de tungstatos mencionadas, apresentando grupo espacial diferente.

O Ag_2WO_4 é um composto inorgânico multifuncional, que tem recebido bastante atenção da comunidade científica, isto porque exibe diversas propriedades físicas e químicas, tais como: fotoluminescência [9], fotocatalise [10–14] e possui atividade bactericida contra bactérias como *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* e *Staphylococcus aureus* [15, 16].

Além disso, o tungstato de prata atua como um catalisador bifuncional na fixação química e catálise do dióxido de carbono, CO_2 , para produzir carbonatos cíclicos de α -alquilideno, carbamatos cíclicos α -alquilideno e β -oxopropilacarbamatos [17], de modo a eliminar a necessidade de grandes quantidades de soda cáustica ou solventes orgânicos inflamáveis pela indústria química. Exibe também atividade eletrocatalítica para a redução de p-nitrofenol, K_2CrO_4 e H_2O_2 , em solução básica [18], bem como para a detecção de catecol, [19] e absorção de produtos de halogênio e sulfurados [20].

O Ag_2WO_4 é um semicondutor com um intervalo de banda larga entre 2,9 eV e 3,1 eV [15, 21–23]. Chen e Xu [12] examinaram a fotoatividade e estabilidade de Ag_2WO_4 para a degradação de compostos orgânicos. Usaram sílica como um suporte para manter a estabilidade do Ag_2WO_4 . Enquanto que Vignesh e Kang [14] relataram que a fotocorrosão do Ag_2WO_4 pode ser fortemente inibida por $\text{Ag} - C_3N_4$.

Este óxido cerâmico apresenta uma rica variedade de polimorfos, tais como: α -ortorrômbico cujo grupo espacial é o $Pn2n$, β -hexagonal com grupo espacial $P6_3/m$ e γ -cúbico com grupo espacial $Fd3m$, dependendo do pH de síntese (alcalino ou ácido) [24]. Dentre essas formas de cristalização, o α - Ag_2WO_4 é a fase termodinamicamente estável e, por isso, alvo de estudo neste trabalho. Ao passo que β - e γ - Ag_2WO_4 são instáveis e facilmente convertidos para a fase α [24].

Considerando a metaestabilidade do polimorfo tungstato de prata com estrutura hexagonal, há poucos trabalhos sobre $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. No entanto, menciona-se dois exemplos de pesquisas com a fase $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ a fim de ressaltar a importância de estudos envolvendo tungstato de prata independente do tipo de cristalização desse material:

Wang *et al.* [21] relataram que nanoesferas de $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ podem ser preparados pela reação de precipitação entre AgNO_3 e Na_2WO_4 em meio de ácido polimetacrílico, que inibe a formação da fase α . As nanoesferas de $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ resultantes podem ser empregadas como um eficiente fotocatalisador para a decomposição do corante metil-laranja e soluções de fenol.

Zhang *et al.* [10] sintetizaram esferas agregadas do $\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ por coprecipitação na presença de surfactante acrilamida, sob temperatura ambiente e luz visível por 24h, e mostraram que esse material apresenta bom desempenho fotocatalítico para degradação da rodamina B e capacidade antimicrobiana.

A estrutura ortorrômbica do tungstato de prata exibe uma complexa rede cristalina constituída por agregados atômicos ou *clusters* de $[\text{WO}_6]$ e $[\text{AgO}_n]$ com $n = 2, 4, 6$ e 7 , cujo o estudo estrutural permite extrair informações importantes que auxiliam na compreensão de suas potencialidades [15].

As propriedades físicas e químicas do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ parecem estar fortemente atreladas a fatores estruturais e efeitos de ordem-desordem a curto, médio e longo alcance na rede cristalina. O processo de quebra de simetria dos *clusters* (como, por exemplo, as distorções de ligações) tem sido apontado como um dos responsáveis pela geração de diferentes estruturas e, conseqüentemente, pela ampliação do leque de aplicações desse sólido cristalino [15, 25].

A Figura 1.1 ilustra esquematicamente a célula unitária do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, que apresenta grupo pontual de simetria C_{2v}^{10} e duas fórmulas moleculares por célula ($Z = 2$) [9,23]. Essa fase cristalina do tungstato de prata é alvo de interesse neste trabalho.

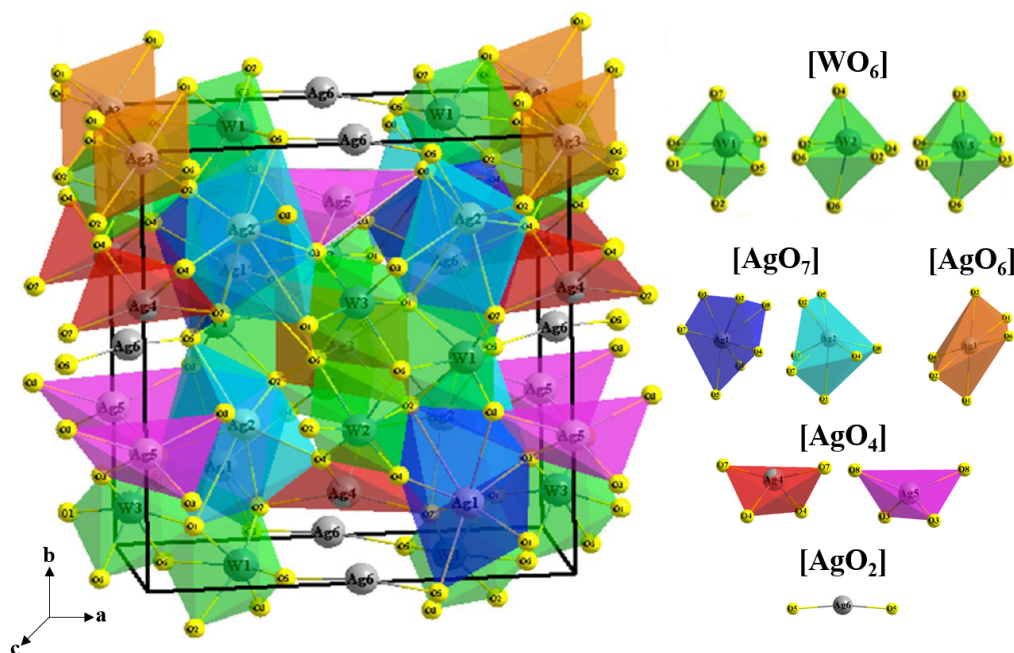


Figura 1.1 – Representação esquemática da células unitária do α - Ag_2WO_4 e a geometria de coordenação para todos os *clusters* [23].

Na célula unitária da Figura 1.1, todos os átomos de tungstênio, W ($W1$, $W2$ e $W3$), estão coordenados por seis átomos de oxigênios, O , formando octaedros distorcido de $[WO_6]$ de simetria O_h . Adicionalmente, os átomos de prata, Ag ($Ag1$, $Ag2$, $Ag3$, $Ag4$, $Ag5$ e $Ag6$), apresentam quatro tipos de *clusters* de coordenação. Os átomos de $Ag1$ e $Ag2$ encontram-se ligados a sete átomos de O , constituindo cada um *clusters* de $[AgO_7]$, isto é, bipirâmides pentagonais distorcidas com simetria D_{5h} . Enquanto o átomo de prata rotulado por $Ag3$ está coordenado por seis oxigênios para formar octaedros distorcidos, $[AgO_6]$, com simetria O_h . Já os átomos de $Ag4$ e $Ag5$ estão ligados a quatro átomos de O , originando tetraedros distorcidos de $[AgO_4]$ com simetria T_d . Por fim, o átomo $Ag6$ coordena-se a dois oxigênios em uma geometria angular $[AgO_2]$ de simetria C_{2v} [9].

Foi reportado na literatura [9] a síntese de bastões com faces hexagonais de α - Ag_2WO_4 por alguns métodos (sonoquímico, coprecipitação e hidrotérmico convencional). Os resultados mostraram que a rede cristalina do α - Ag_2WO_4 possuem inúmeras distorções nos *clusters* $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7), graças aos diferentes ângulos de ligação $O - Ag - O$, dependendo do procedimento de síntese empregado. Tais distorções tem sido apontada como uma das possíveis justificavas para a propriedade fotoluminescente desse material.

Além disso, estudos [25] tem sido realizados sobre o processo de crescimento *in situ* de filamentos de prata metálica sobre a superfície dos cristais de α - Ag_2WO_4 induzidos por um feixe de elétrons usando a microscopia de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) e por meio da microscopia eletrônica de transmissão (MET), Figura 1.2. Resultados teóricos e experimentais sobre as propriedades estruturais

e eletrônicas do tungstato de prata foram correlacionados na tentativa de esclarecer a influência dos filamentos de prata metálica sobre os cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ no que diz respeito à fotoluminescência. Os resultados apontaram que o surgimento das nanoestruturas de Ag se dar pela instabilidade dos *clusters* [AgO_n] que gera desordem estrutural e eletrônica (devido as vacâncias formadas) e, desse modo, favorece tal propriedade.

Andrés *et al.* [25], com o intuito de melhor compreender os fenômenos básicos e os mecanismos que impulsionam a nucleação e crescimento de nanoestruturas de Ag metálica na superfície dos cristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ quanto submetido a um feixe de elétrons, observaram também que esse comportamento está associado à mudanças estruturais e eletrônicas dos *clusters* [AgO_2] e [AgO_4] e, em menor proporção, ao *clusters* [WO_6]. Em complemento, Pereira *et al.* [26] relataram que a formação de nanopartículas de Ag sobre a superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ ocorre depois de alguns segundos de exposição a um feixe de elétrons sob alto vácuo e os tamanhos das nanopartículas Ag abrange uma ampla gama de valores, com a maioria das partículas na faixa de 20-40 nm.

A Figura 1.2 ilustra imagens de MET do crescimento de nanofilamentos de Ag metálica sobre a superfície do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ no tempo de ajuste de foco para aquisição da micrografia (tempo zero) e após a exposição da partícula por 5 minutos ao feixe de elétrons e os espectros de energia dispersiva de raios X (EDX) mostrando a composição em três regiões da partícula.

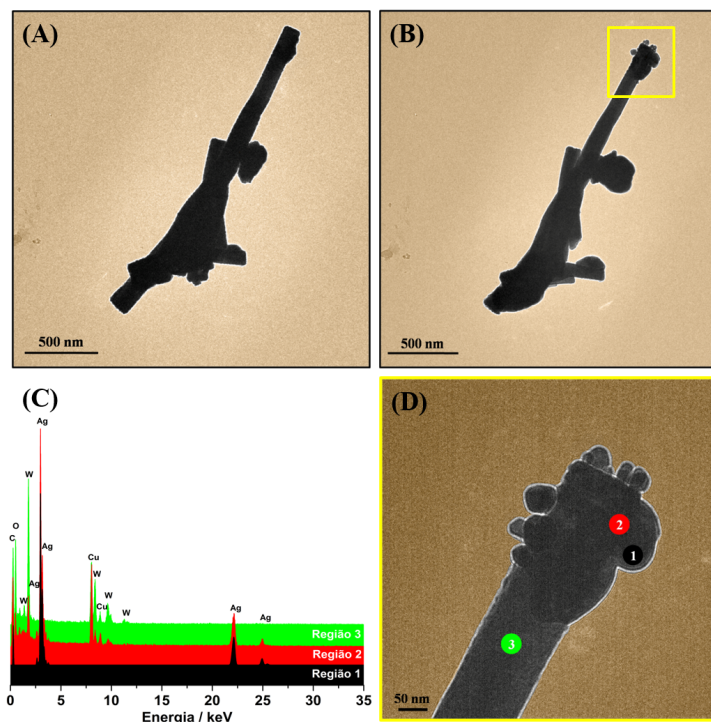


Figura 1.2 – Imagens de MET de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ no (A) tempo zero, (B) após 5 minutos de exposição ao feixe de elétrons, (C) Espectros de EDX, para as três regiões, correspondendo aos pontos 1, 2 e 3, respectivamente, representadas em (D) [26].

Outro estudo bastante interessante, apontou o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ como um promissor agente antibacteriano e que o fascinante crescimento de nanocristais de Ag metálica sobre sua superfície quadruplica a eficiência no combate de microrganismos patogênicos. De maneira simplória, tanto Ag metálica, quanto $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ interagem com as moléculas de H_2O e/ou O_2 , presente no meio reacional, para formar os radicais OH^\bullet e HO_2^\bullet que, por sua vez, podem atacar polissacarídeos da parede celular, membranas lipídicas e proteicas, cuja integridade é crítica para sobrevivência celular [15].

Zhang *et al.* [11] mostraram que as nanopartículas de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ sintetizadas em sistemas hidrotermais são ativas na adsorção e degradação de poluentes orgânicos sob luz ultravioleta. Segundo os resultados apresentados, há a adsorção de cerca de 20% e de degradação de 80% frente a rodamina B, ao passo que ocorre a adsorção de mais de 60% e cerca de 40% quando utilizado o azul de metileno como modelo de poluente, sugerindo que a amostra tal como sintetizada tem características de adsorção/degradação e demonstrando a seletividade para diferentes corantes orgânicos.

1.2 Estrutura Cristalina e Propriedades do Tungstato de Níquel

O tungstato de níquel, NiWO_4 , vem sendo apontado como um material com potencial de aplicação em campos industriais, podendo ser utilizado como: catalisadores [27] e sensores de umidade [28], devido à sua atividade catalítica atraente e boa sensibilidade à umidade. Acrescenta-se que o NiWO_4 pode ser usado extensivamente em outros domínios, como: dispositivos de micro-ondas [29], fotoânodo em células fotovoltaicas [30, 31], cintiladores e fibras ópticas [32]. Além disso, o tungstato de níquel apresenta propriedades magnéticas e fotoluminescentes [28].

Pertencente à família das wolframitas, o NiWO_4 apresenta uma estrutura cristalina do tipo monoclinica, com grupo espacial $P2/c$ e duas fórmulas moleculares por célula unitária ($Z = 2$) [30, 33], Figura 1.3.

Nanopartículas de NiWO_4 tem sido estudadas por causa de sua grande área de superfície e notável efeito de confinamento quântico, que causam menor temperatura de sinterização e melhora sua atividade fotocatalítica [27]. Pourmortazavi *et al.* [27] empregaram esse óxido cerâmico na catálise da reação de ciclo-adição nitrilos com azida de sódio.

Conforme Niu *et al.*, nanoestruturas do tungstato de níquel amorfo podem ser aplicados como cátodo em dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia, como células a combustível, baterias e supercapacitores [34]. Outro exemplo de estudo interessante que revela o potencial de aplicação do NiWO_4 , é emprego desse óxido para a redução eletroquímica de poluentes orgânicos, como azul de metileno [35].

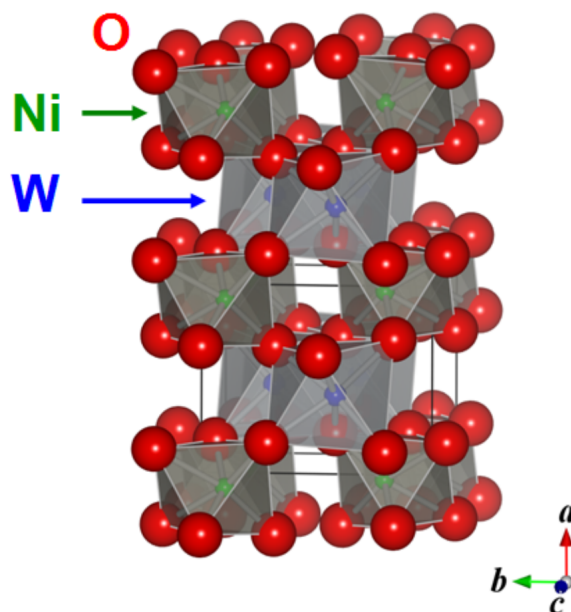


Figura 1.3 – Representação esquemática da células unitária do $NiWO_4$ [30].

1.3 Método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

Diversos métodos de síntese têm sido utilizados na obtenção do $\alpha-Ag_2WO_4$, tais como: reação de estado sólido [36], precipitação com calcinação em temperaturas elevadas [37] e crescimento de cristais pelo processo *Czochralski* [38]. Contudo, estes métodos requerem elevadas temperaturas, longos tempos de processamentos e consumo excessivo de energia.

Nesse contexto, as rotas hidrotérmicas vêm conquistando vários adeptos na área de Ciências dos Materiais graças a sua eficiência na formação de inúmeros materiais em temperaturas brandas, com elevado grau de cristalinidade e um controle da forma e tamanho das partículas [39, 40]. Com o conhecimento adquirido sobre as propriedades das micro-ondas, passou-se a utilizar esta radiação como fonte de energia no sistema hidrotérmico convencional, aumentando, assim, a cristalização dos materiais e a velocidade cinética das reações e reduzindo, portanto, o tempo de síntese e, conseqüentemente, gastos energéticos. Além da possibilidade de obter nano, meso ou micropartículas utilizando o sistema hidrotérmico de micro-ondas [41].

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não ionizantes com comprimento de onda entre 0,1 a 100 cm, que abrangem a faixa de frequência no espectro de energia de 3 – 300 GHz [42]. A frequência de micro-ondas mais usada é a de 2,45 GHz, inclusive em fornos de micro-ondas domésticos [43]. Em que o processo de aquecimento por micro-ondas ou aquecimento dielétrico consiste em converter a energia eletromagnética em calor, sendo explicado por dois principais mecanismos: polarização dipolar ou condução iônica.

As micro-ondas geralmente aquecem qualquer material contendo cargas elétricas móveis (moléculas polares ou íons que conduzem em um solvente ou na forma de um sólido) [44].

Durante o aquecimento por micro-ondas, as moléculas polares, tais como moléculas de água tendem a se orientar de acordo com alterações rápidas no campo elétrico; portanto, o calor é gerado pela rotação, fricção e colisão ocorrida entre as moléculas no mecanismo de polarização dipolar (Figura 1.4). No caso de partículas carregadas eletricamente, os íons dissolvidos irão se mover através da solução, com base na oscilação do campo elétrico das micro-ondas, causando um aumento da temperatura local, devido o atrito e colisão das partículas (mecanismo de condução iônica) [44].

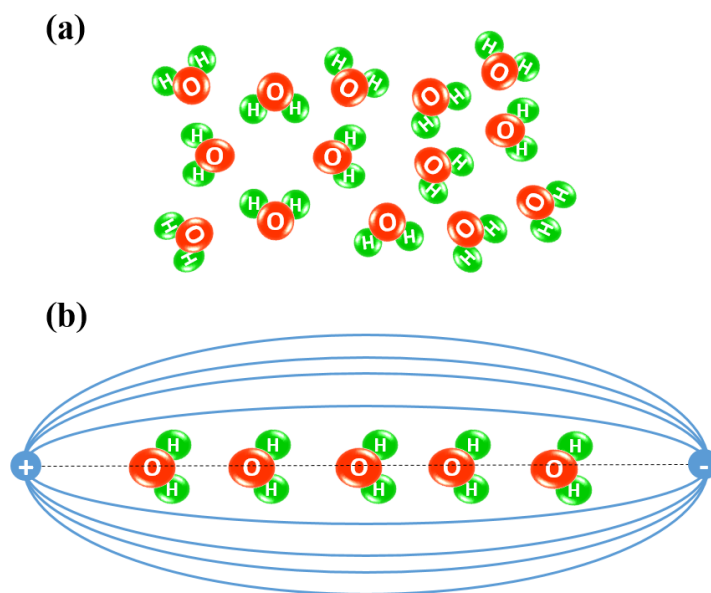


Figura 1.4 – Representação esquemática de moléculas de água (a) na ausência das micro-ondas e (b) sob influência do campo eletromagnético gerado pelas micro-ondas. Adaptado de [45].

A eficiência que um determinado material tem em interagir com as micro-ondas e converter a energia eletromagnética em calor a uma dada frequência e temperatura pode ser calculada pela Equação 1.1 [45, 46].

$$tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (1.1)$$

O fator de perda dielétrica (ε'') estima a eficiência da conversão de energia eletromagnética em calor. A constante dielétrica (ε') quantifica a capacidade de um material em armazenar energia eletromagnética, em outras palavras, ε' indica a polaridade do material. A razão existente entre $\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ é denominada fator de dissipação ou tangente de perda ($tg\delta$) e está ligada a habilidade de uma amostra converter radiação eletromagnética em calor.

Quanto maior o valor assumido por $tg\delta$, mais a substância é aquecida por micro-ondas [45, 46].

Considerando uma frequência de 3 GHz, o gelo, por exemplo, quase não sofre aquecimento por micro-ondas, isso porque é uma substância cristalina e ordenada com $tg\delta \times 10^{-4}$ igual a 9, enquanto que a água a 25 °C é prontamente aquecida pelo mecanismo de polarização dipolar ($tg\delta \times 10^{-4} = 1570$) [45].

Como representado na Figura 1.5, os materiais podem ser classificados basicamente três classes quanto a sua interação com as micro-ondas [46]:

1. Materiais transparentes: permitem a passagem total das ondas através de si, sem perdas significativas de energia;
2. Materiais opacos: refletem as ondas eletromagnéticas, como os metais, por exemplo;
3. A última categoria pode ser dividida em duas: (a) materiais que apresentam uma ou mais fases e com elevadas perdas dielétricas, interagem com as micro-ondas, absorvendo-as eficientemente, o que ocasiona seu rápido aquecimento. (b) materiais de absorção mista: a matriz é um isolante com baixas perdas e a fase dispersa é composta por materiais com elevada perdas dielétricas.

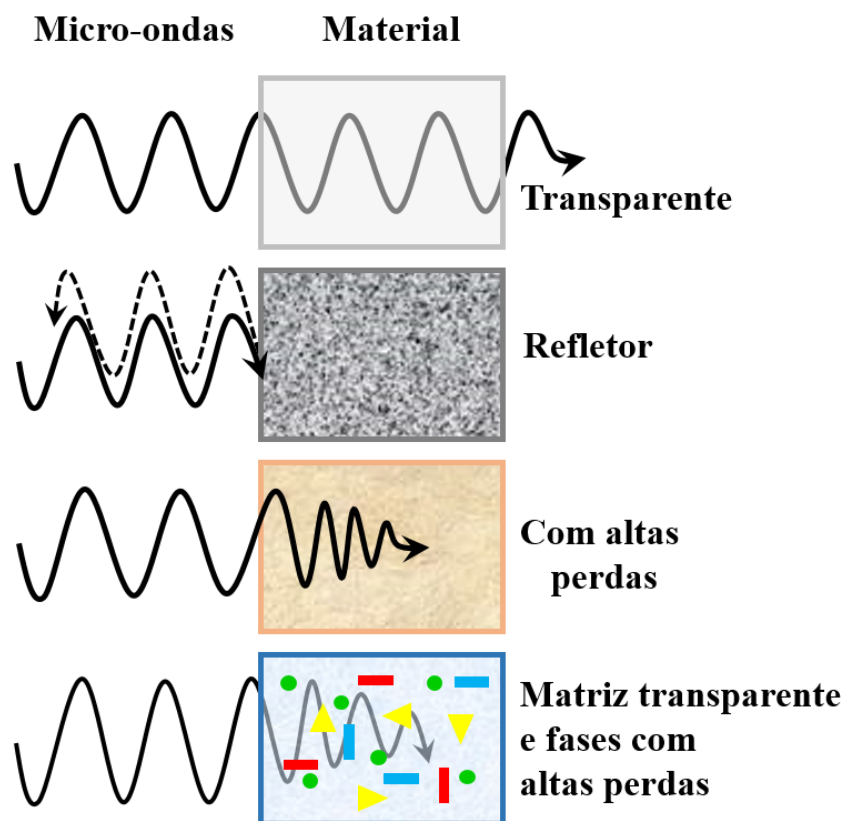


Figura 1.5 – Tipo de interação das micro-ondas com os materiais. Adaptado de [47].

Os materiais cerâmicos absorvem de maneira eficaz a radiação de micro-ondas e, desse modo, converte a energia de micro-ondas em calor diretamente no interior do material, possibilitando o aquecimento interno e volumétrico. Em contrapartida, no tratamento térmico convencional *a priori* o aquecimento ocorre na superfície do sólido e, posteriormente, por meio de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico. Assim, o tratamento térmico por micro-ondas é considerado mais homogêneo e necessita de um tempo menor de síntese, quando comparado ao método convencional [43].

1.4 Fotoluminescência

A fotoluminescência é, basicamente, um fenômeno óptico gerado quando um material é excitado e apresenta uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons. Via de regra, a onda eletromagnética irradiada pela fotoluminescência exibe comprimento de onda maior do que a da fonte responsável pela luminescência [48].

Esta propriedade óptica é, geralmente, verificada em materiais com características semicondutoras [41] e decorre das interações entre a radiação eletromagnética e os átomos que constituem esses semicondutores. Três principais etapas compõe a fotoluminescência, sendo elas: excitação, relaxação e recombinação. Para descrição sucinta de cada uma dessas etapas, considere o diagrama de energia dos elétrons para um material hipotético ilustrado na Figura 1.6.

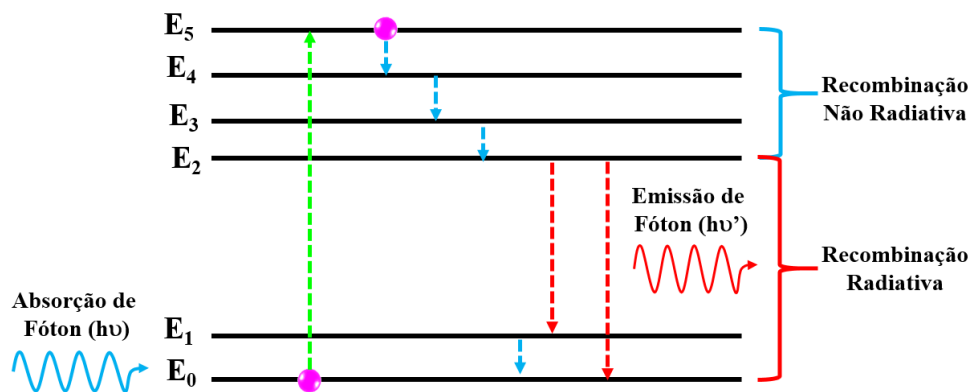


Figura 1.6 – Representação esquemática de um diagrama de energia das possíveis transições eletrônicas envolvidas nas emissões de fotoluminescência. Adaptado de [48].

Com base no diagrama de energia da Figura 1.6, os elétrons de um material hipotético podem ocupar apenas o nível de menor energia ou estado fundamental (E_0) na ausência de quaisquer fontes de excitação e à baixas temperaturas. Após a excitação mediante a absorção de fótons, os elétrons provenientes da banda de valência são estimulados a ocuparem níveis de maiores energias, como (E_5), existentes na banda de condução. Uma

vez que os estados de energia para os átomos são discretos, há apenas valores específicos de energia entre os níveis; assim, somente os fótons com frequências que corresponda a tais valores serão absorvidos, resultando na transição eletrônica e, com absorção de toda a energia de um fóton em cada evento de excitação [41, 48].

Como o material excitado apresenta elétrons ocupando posições instáveis, eles podem fazer transições para níveis de mais baixa energia com o intuito de alcançar condições de equilíbrio, E_0 . Durante o processo de decaimento ou relaxação do sistema, a recombinação de elétrons pode ocorrer de forma não radiativa ou radiativa. O decaimento não radiativo acontece quando o intervalo entre o nível excitado e o adjacente é pequeno, no caso de E_5 a E_4 , liberando parte da energia na forma de calor ou fazendo com que haja a vibração da rede cristalina via emissão de fônons. Enquanto que a recombinação radiativa é típica de transições do tipo banda-banda e é proveniente do decaimento de elétrons de níveis de energia como E_5 para o estado fundamental, E_0 , com a emissão de fótons; isso significa dizer que é necessário que haja um grande intervalo de energia entre os níveis excitados e o de menor energia. Na Figura 1.6, os intervalos de energia entre os níveis adjacentes E_2 ao E_5 e E_0 a E_1 são pequenos, ao passo que o espaçamento existente entre E_2 e E_1 é grande. Assim, caso os elétrons de um material decaiam radiativamente de E_2 para E_1 , estes, por sua vez, podem decair de E_1 a E_0 não radiativamente [41, 48].

1.4.1 Modelos de Estrutura de Bandas

Há vários modelos ou mecanismos na tentativa de explicar a origem dos processos que regem a fotoluminescência em semicondutores, tornando-se este um tópico de bastante polêmico entre os pesquisadores, isso porque informações peculiares sobre a microestrutura do material e a natureza espectroscópica de emissão de luz são usadas [49]. No entanto, alguns desses modelos de fotoluminescência foram descritos, de maneira sucinta, a seguir:

1.4.1.1 Modelo de Blasse

De acordo com o modelo de Blasse, Figura 1.7, há transições diretas de elétrons da banda de valência para a banda de condução, após a excitação externa, e o processo de relaxação do sistema pode ser acompanhado por recombinações radiativa e não radiativas [49]. Este modelo explica perfeitamente a fotoluminescência para sistemas altamente cristalinos suscetível somente a transições diretas banda-banda, pois materiais desse tipo não apresentam estados intermediários na região proibida [50].

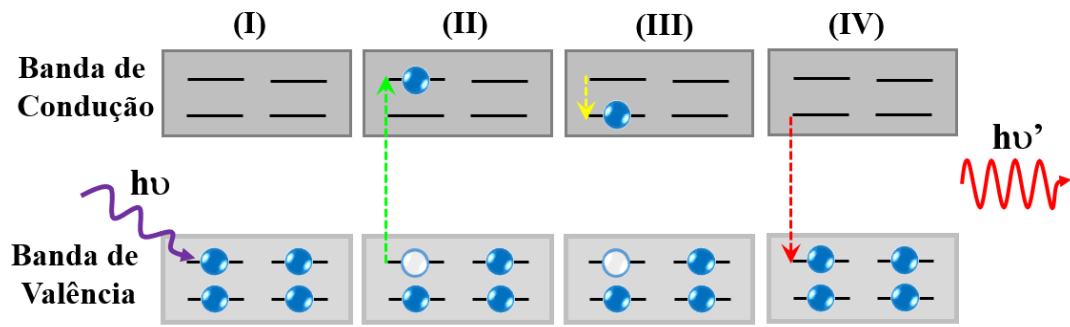


Figura 1.7 – Representação esquemática do modelo de Blasse. Processos de absorção de fótons (I), excitação de elétrons (II), decaimento não-radiativo (III) e emissão de fótons (IV). Adaptado de [48].

1.4.1.2 Modelo de Korzhik

Apesar de simplório e muito limitado, pois não explica os espectros de fotoluminescência de banda larga obtidos para muitos materiais, o modelo de Blasse serviu praticamente de base para o mecanismo proposto por Korzhik. Entretanto, conforme o modelo de Korzhik, Figura 1.8, há níveis localizados na região proibida, entre as bandas de valência e condução. A existência de tais níveis intermediários ou buracos é atribuída a defeitos estruturais intrínsecos ou resultantes de impurezas na rede cristalina do material. Durante as transições dos elétrons, os buracos podem capturar ou armadilhar elétrons [51].

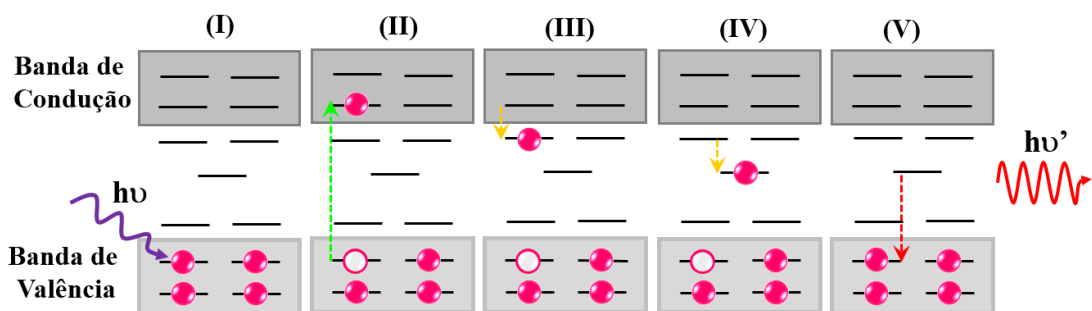


Figura 1.8 – Representação esquemática do modelo de Korzhik. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo (III e IV) e emissão de fótons (IV). Adaptado de [49].

1.4.1.3 Modelo de Leonelli

Segundo o modelo de Leonelli [52], os elétrons podem interagir na etapa de excitação com os átomos que compõem o cristal ocasionando deformações estruturais no denominado efeito polaron. Então a polarização da rede atua como um potencial que

impede a mobilidade desta distorção provocada pelo polaron [50, 52]. Como consequência disso, estados intermediários são gerados dentro do *band gap*. Além disso, estados desocupados ou buracos comportam-se como uma carga positiva, podendo atrair eletrostaticamente os elétrons livres localizados em níveis próximos a banda de condução para formar o par elétron-buraco, éxcitons. Considerando a instabilidade dos éxcitons com respeito a recombinação, a energia de aniquilação dos pares auto-armadilhados é convertida em fótons, Figura 1.9.

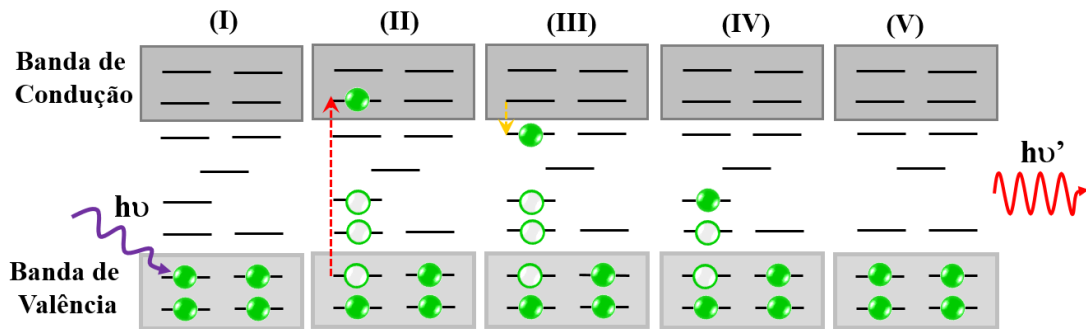


Figura 1.9 – Representação esquemática do modelo de Leonelli. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo e auto-armadilhamento de elétrons (III e IV) e fotoluminescência (V). Adaptado de [49].

1.4.1.4 Modelo de Banda Larga

Atualmente, o modelo da banda larga, Figura 1.10, tem sido bastante empregado pela comunidade científica para explicar as propriedades fotoluminescentes de diversos materiais, inclusive do tungstato de prata. Este modelo pressupõe que distorções ou deformações a curto, médio ou a longa distância sobre os *clusters* formadores e/ou modificadores de rede gerados pela quebra de simetria, leva a uma distribuição eventual e não uniforme da densidade de cargas na estrutura cristalina do material. Consequentemente, essa polarização origina estados de energia na região proibida, que podem capturar elétrons [53].

Durante a etapa de excitação, os elétrons armadilhados em diferentes estados energéticos, principalmente aqueles localizados nas proximidades da banda de valência, podem ser excitados por fótons incidentes. Na etapa de relaxação, as contribuições desses distintos estados de energia originam um perfil de banda larga no espectro de fotoluminescência capaz de cobrir parte ou todo o espectro eletromagnético visível num processo multifotônico [53].

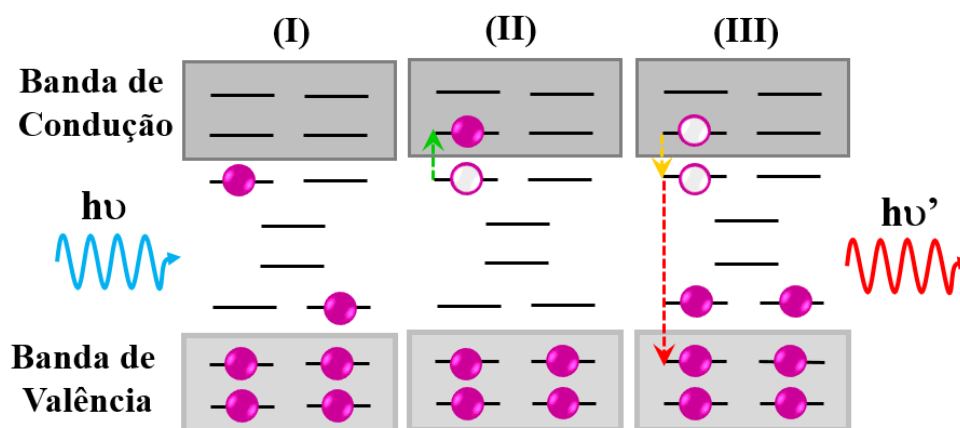


Figura 1.10 – Representação esquemática do modelo de Banda Larga. Etapas de absorção de fótons e excitação de elétrons (I e II), decaimento não-radiativo e emissão de fótons (III). Adaptado de [49].

O modelo da banda larga pressupõe a existência de uma relação de ordem-desordem estrutural nos *clusters* a curto, médio ou longa distância. Desse modo, um composto dito amorfo ou com alto nível de desordem pode apresentar certo grau de ordem local ou a curto alcance, com relação a coordenação dos átomos com seus vizinhos. No caso em que o material possui um ligeiro desequilíbrio na posição dos átomos de um *clusters* devido a distorções em ângulos, diz-se que o mesmo apresenta uma desordem a média alcance. Ao passo que a ordem a longa distância é características de compostos cristalinos, que, por sua vez, exibem elevado grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede cristalina [41].

Dessa maneira, esta propriedade óptica envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos do material radiante, influenciado pelas condições experimentais de sínteses da amostra, teor de impurezas, grau de ordem-desordem estrutural nos *clusters* e até mesmo dependente da energia de excitação; dificultando, assim, a formulação de uma teoria ou um mecanismo mais abrangente [41]. A seguir alguns trabalhos são mencionados destacando os potenciais fotoluminescentes dos tungstato de prata e de níquel:

O $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ apresenta um perfil espectral de banda larga, específico de materiais que na etapa de relaxação ocorre emissões fotoluminescentes por várias vias, envolvendo a participação de diferentes estados de energia dentro do *gap* [9]. Em geral, os espectros de fotoluminescência dos tungstatos de prata (Ag_2WO_4 e $\text{Ag}_2\text{W}_2\text{O}_7$) são frequentemente decomposto em componentes azul e verde [54, 55].

Dependendo das condições de síntese, o máximo de emissões fotoluminescentes do tungstato de prata pode ser deslocado para regiões espectrais mais ou menos energéticas. Por exemplo, quando microcristais de $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ foram sintetizados por coprecipitação e pelo método hidrotérmico convencional, os espectros de fotoluminescência apresentaram

máximos em 525 e 562 nm, respectivamente, com emissões na região verde do espectro eletromagnético. Esse comportamento foi relacionado ao grau de ordem-desordem dos *clusters* $[AgO_n]$ e $[WO_6]$ que geram defeitos estruturais e ocasionam um desequilíbrio de cargas na rede cristalina [9].

Longo *et al.* [23] sintetizaram pós de Ag_2WO_4 pelo método hidrotérmico de micro-ondas usando temperaturas distintas. As emissões fotoluminescentes azul e verde foram atribuídas às transições eletrônicas dentro dos *clusters* distorcidos de $[WO_6]$. E as emissões na região do vermelho do espectro foram relacionadas com *clusters* $[AgO_n]$, que formam vacâncias, induzindo mais desordem e defeitos profundos dentro da região proibida. Além disso, atribuem a existência dessa propriedade óptica a fatores como: grau de agregação e orientação entre as partículas, variações na distribuição de tamanho de partícula, morfologia das partículas, defeitos de superfície e ao próprio método de síntese.

Santana [56] estudou o efeito dos íons Zn^{2+} e Mg^{2+} nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas do tungstato de prata. Os espectros de fotoluminescência das amostras apresentaram perfis de banda larga abrangendo toda a região visível do espectro eletromagnético. A inserção de átomos de zinco e magnésio na rede do tungstato de prata ortorrômbico reduziu o tamanho das partículas, provocou alterações nos valores dos *gap* estimados e ocasionou sutis modificações morfológicas responsáveis por emissões mais intensas e atividades diferenciadas de fotodegradação da rodamina B com relação ao tungstato de prata puro.

O tungstato de níquel também apresenta propriedades fotoluminescentes com perfil de emissão multifotônico, atribuído a recombinação elétron-buraco dentro do complexo WO_4^{2-} excitado, com máximo de emissão por volta de 600 nm. O componente azul de emissões se dar tanto por contribuições do metal, quanto do tungstato. Já as emissões na região verde do espectro visível, se origina a partir dos centros de defeitos associados com oxigênio [57].

He [58] preparou pós de $NiWO_4$ por coprecipitação seguido de calcinação a diferentes temperaturas e observou que os materiais exibiram uma banda ampla de emissão no azul e verde. A banda larga de cristais de $NiWO_4$ calcinados a 600 °C consistia de duas bandas com centro de emissões em 423,2 nm e 487,3 nm e outras duas bandas fracas em 447,0 nm e 532,0 nm. Para a amostra calcinada a 700 °C, poucas mudanças nos picos de excitação e de luminescência foram observadas, apenas um pequeno aumento de intensidade.

No que se trata da influência dos íons Ni^{2+} nas propriedades luminescentes e magnéticas de materiais, este tem sido estudado como dopante em diversas matrizes hospedeiras, entre elas: fluoretos [59–61], sulfetos [62], cloretos [61], brometos [63], óxidos [64,65], titanatos [66,67] e galatos [68]. Seguem estão alguns exemplos de trabalhos utilizando o níquel como dopante:

Johnson *et al.* [59] foram os pioneiros no estudo das propriedades ópticas de materiais dopados com Ni^{2+} , em destaque sua pesquisa sobre a fluorescência dos fluoretos dopados, como MgF_2 (fluoreto de magnésio). Em 1995, Martins *et al.* [60] comprovaram que o fluoreto binário de lítio e bário, $BaLiF_3$, quando dopado com o metal de transição Ni^{2+} se torna um promissor meio ativador para laser.

Thi *et al.* [69] reportam que a dopagem do sulfeto de zinco, ZnS , com distintas concentrações de níquel acarreta o deslocamento do máximo de emissão de 450 nm para 520 nm e ocasiona o aumento na intensidade das emissões luminescentes.

Sun *et al.* [64] descobriram que propriedades magnéticas do óxido de índio, In_2O_3 , pode apresentar diferentes tipos de respostas dependendo da concentração de níquel, inserido como dopante em sua rede cristalina. Quando os cristais In_2O_3 de estrutura cúbica ou romboédrica são dopados com pequenas concentrações de níquel, ocorre uma transição magnética, de diamagnético para paramagnético. Sendo o ferromagnetismo profundamente influenciado pelo teor de dopante e as estruturas cristalinas da matriz hospedeira. Por outro lado, concentrações maiores de níquel potencializam o paramagnetismo das amostras, independente de suas estruturas cristalinas.

2 Objetivos

2.1 Geral

Sintetizar os pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) empregando o sistema hidrotérmico de micro-ondas e avaliar a influência dos íons Ni^{2+} nas propriedades estruturais, morfológicas e fotoluminescentes do tungstato de prata ortorrômbico

2.2 Específicos

- Obter a fase α do tungstato de prata com distintas concentrações de Ni^{2+} pelo método hidrotérmico de micro-ondas;
- Avaliar as propriedades ópticas dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível e por medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente;
- Analisar a influência das diferentes concentrações de Ni^{2+} sobre as propriedades morfológicas e fotoluminescentes dos cristais de tungstato de prata.

3 Procedimento Experimental

Este capítulo foi dedicado à breve descrição das técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento desta pesquisa: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia Micro-Raman, Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IV), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta e Visível (UV-vis) e Espectroscopia de Fotoluminescência (FL). Sobretudo, descrever a obtenção dos pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) pelo Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas (SHM), bem como os reagentes e equipamentos utilizados.

3.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados nas sínteses dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ foram de grau analítico e estes encontram-se listados na Tabela 3.1, assim como informações sobre suas respectivas fórmulas moleculares, procedência, solubilidade a 20 °C e pureza.

Tabela 3.1 – Reagentes utilizados na síntese dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

Precursor	Fabricante	Solubilidade (g/100g)	Pureza %
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	Sigma-Aldrich	73	99,9
$AgNO_3$	Sigma-Aldrich	216	99,8
$Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma-Aldrich	17	98,0

A solubilidade dos precursores dos íons Ag^+ e Ni^{2+} é um dos fatores que pode influenciar significativamente na síntese dos microcristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$. Desse modo, as solubilidades de tais reagentes encontram-se na Tabela 3.1.

A Tabela 3.2 apresenta informações sobre a marca e o modelo de cada um dos equipamentos empregados nas sínteses dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$).

Tabela 3.2 – Equipamentos empregados na síntese dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

Equipamentos	Marca	Modelo
Balança analítica	Sartorius	CPA225D
Agitador magnético	IKA	C-MAG HS-7
Micro-ondas	Electrolux	MEF41
Centrífuga	Eppendorf	5804
Estufa	Quimis	Q-317 B222

3.2 Preparação das Amostras: Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas

O método hidrotérmico de micro-ondas permite a obtenção de materiais cerâmicos em temperaturas brandas (inferiores a 250 °C) e tempos de processamentos relativamente curtos [6, 22, 70]. Diminuindo, desse modo, o custo de síntese quando comparado com outras técnicas.

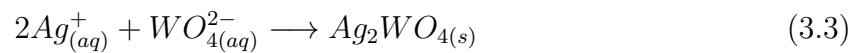
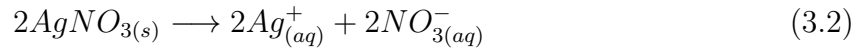
3.2.1 Síntese do pó de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) ou Ag_2WO_4

O tungstato de prata puro foi sintetizado usando a metodologia similar ao publicado no artigo [9]. Para tanto, 1 mmol de tungstato de sódio foi dissolvido em 50 mL de água destilada. Paralelamente, 2 mmols de nitrato de prata foram solubilizados em 50 mL de água destilada em outro béquer. Posteriormente, a solução contendo os íons Ag^+ foi transferida à solução contendo o precursor de WO_4^{2-} . Tal sistema permaneceu em agitação por 10 minutos a temperatura ambiente (25 °C). Em seguida, a suspensão de 100 mL ($pH = 7$) foi transferida para um copo de Teflon, no qual é inerte e transparente a radiação de micro-ondas. Este, por sua vez, foi fixado num reator hidrotérmico e encaminhado ao sistema hidrotérmico de micro-ondas e submetido a 140 °C por 1h, cuja taxa de aquecimento foi de 140 °C/min.

Ao atingir a temperatura desejada, a pressão interna do reator manteve-se em 3,5 bar. Após o processamento em condições hidrotérmicas de micro-ondas, o reator foi deixado resfriar lentamente até atingir a temperatura ambiente, sem taxa de resfriamento.

Por fim, a suspensão resultante foi transferida para um tubo plástico (Falcon), centrifugado a 7500 rpm durante 5 minutos e lavado com água destilada exaustivamente, com o intuito de remover os contra íons remanescentes (Na^+ e NO_3^-). O pó foi coletado e seco em estufa a 60 °C por aproximadamente 12h. As Equações 3.1 - 3.3 representam

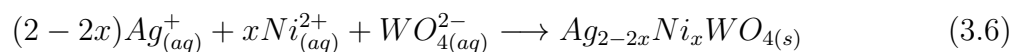
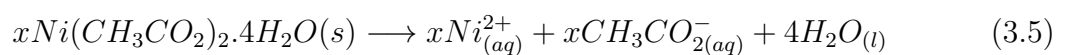
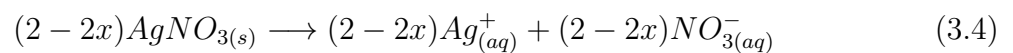
a dissolução dos sais precursores a temperatura ambiente e a formação do Ag_2WO_4 sob condições hidrotermais de micro-ondas.



3.2.2 Síntese dos materiais cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$)

Os pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) foram preparados de modo análogo ao descrito para o tungstato de prata puro: 1 mmol de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ foi solubilizado em 50 mL de água destilada. Enquanto que 99 % de 2 mmols de $AgNO_3$ e 1 % de 1 mmol de $Ni(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ foram dissolvidos em 50 mL de água destilada para obtenção do pó $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, no qual x é igual a 0,01. Para as demais composições ($x = 0,02$; 0,04 e 0,08) foram utilizados, respectivamente, 98, 96 e 92 % de 2 mmol de nitrato de prata e 2, 4 e 8 % de 1 mmol de acetato de níquel(II). Sequencialmente, a solução contendo os íons Ag^+ e Ni^{2+} referente a cada composição foi transferida à solução de tungstato de sódio. O sistema obtido permaneceu sob agitação constante por 10 minutos a temperatura ambiente.

As Equações 3.4 a 3.6 abaixo representam a dissolução dos sais de prata e níquel e a formação dos materiais cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $0,01 \leq x \leq 0,08$:



A suspensão contendo o coprecipitado foi transferida para a um copo de Teflon. Este, por sua vez, foi acoplado ao reator hidrotérmico, o qual foi encaminhado ao SHM onde foi submetido a 140 °C por 1h, com taxa de aquecimento de 140 °C/min. Ao término desta etapa de síntese, o reator foi deixado resfriar lentamente a temperatura ambiente. Finalmente, a suspensão obtida foi centrifugada 7500 rpm durante 5 minutos; o pó obtido foi lavado várias vezes com água destilada, sendo, posteriormente, coletado e seco

em estufa a 60 °C por aproximadamente 12h. A Figura 3.1 ilustra uma representação esquemática do procedimento experimental descrito nos parágrafos anteriores.

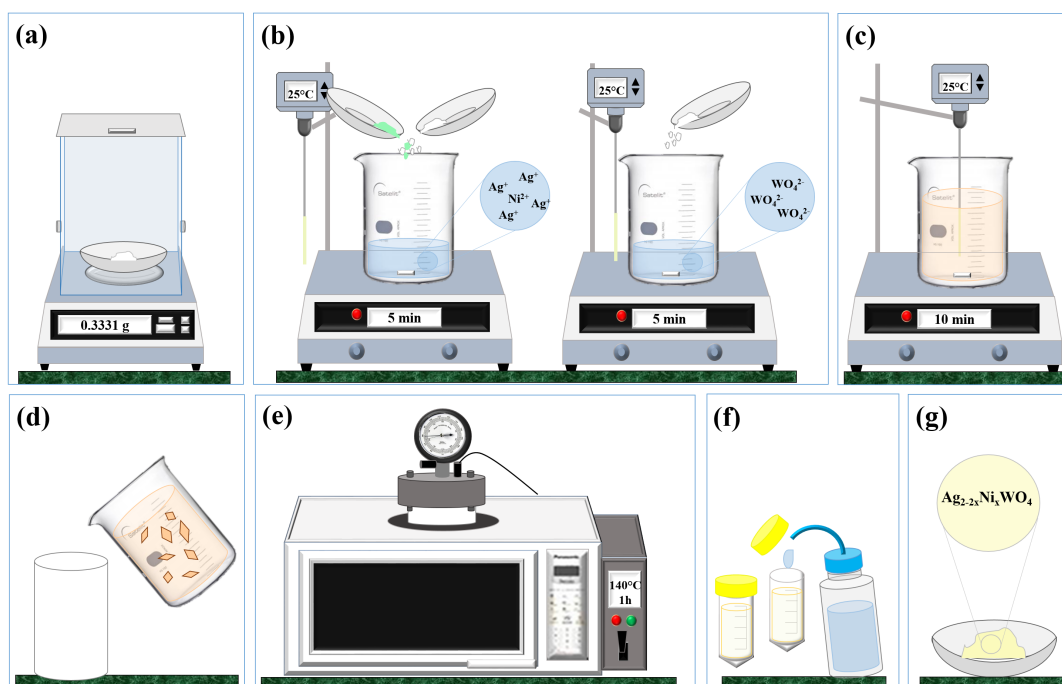


Figura 3.1 – Representação esquemática do procedimento experimental adotado para síntese dos materiais cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). (a) Pesagem estequiométrica dos precursores de WO_4^{2-} (Na_2WO_4), Ag^+ ($AgNO_3$) e Ni^{2+} ($Ni(CH_3CO_2)_2$); (b) dissolução dos precursores de WO_4^{2-} , Ag^+ e Ni^{2+} ; (c) Adição da solução contendo Ag^+ e Ni^{2+} à solução de WO_4^{2-} e agitação por 10 min; (d) Transferência da suspensão de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para o copo de Teflon; (e) Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas; (f) Centrifugação e lavagem dos pós hidrotermalizados; (g) Secagem a 60 °C por 12h e obtenção dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

É importante ressaltar que os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) foram preparados em duplicata, sendo que dentro de um conjunto específico de amostras, uma delas não foi submetida às condições hidrotérmicas, ou seja, foram obtidas apenas pela coprecipitação a 25 °C e agitação por 10 minutos. Estas suspensões foram mantidas dentro de béqueres durante 12h. Em seguida, foram centrifugadas, lavadas com água destilada e secas a 60 °C por 12h, como descrito nos parágrafos anteriores. Essas amostras foram preparadas a fim de avaliar, se nesta etapa de síntese, houve a formação do tungstato de prata de estrutura ortorrômbica.

3.3 Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas

O Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas (SHM), utilizado na síntese dos materiais, foi construído por meio de adaptações na estrutura física de um forno eletrodoméstico de micro-ondas (Electrolux, modelo MEF41) com 1000 W de potência e 2,45 GHz de frequência, similar ao descrito na literatura [42], Figura 3.2.



Figura 3.2 – Fotografia do (a) Sistema Hidrotérmico de Micro-ondas em funcionamento; (b) Reator hidrotérmico e copo de Teflon; (c) Amostras obtidas no SHM.

O SHM é constituído basicamente pelo forno de micro-ondas doméstico adaptado a um controlador (Incon, modelo CX-UNIVO1), por um termopar, por uma junta de vedação em silicone, um manômetro (onde é realizado o monitoramento da pressão interna do reator), por uma válvula de segurança, por conversor USB/RS485 que permite a programação dos parâmetros de síntese por meio de um *software* que faz uso da técnica de controle PID (baseado em modelagem matemática para minimizar sinais de erros) [71].

O magnetron do forno foi completamente desativado do painel digital de programação do forno e ligado a um controlador externo para garantir um melhor controle de temperatura e tempo. Além disso, o sistema foi devidamente aterrado para minimizar a ocorrência de arcos voltaicos.

Com relação reator do SHM, sua parte inferior, assim como o copo coletor (que recebe a mistura reacional) foi fabricada de Teflon, material considerado inerte e transparente às micro-ondas. Já sua parte superior, tampa, foi produzido em aço inoxidável, contém a válvula de segurança (limitado a 15 bar), o manômetro e uma pequena bainha para encaixe do termopar.

3.4 Técnicas de Caracterização

3.4.1 Difração de Raios X

A difração de raios X consiste em uma técnica não destrutiva baseada no fenômeno de interferência construtiva (ou de mesma fase) entre os feixes de raios X incidente e o refletido por planos cristalográficos de um cristal com espaçamento d [72], consoante a Figura 3.3. Essa condição de difração é expressa matematicamente pela lei de Bragg, Equação 3.7:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.7)$$

Em que: λ corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente; n é a ordem de difração e deve ser igual a um número inteiro; d equivale a distância interplanar para um conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina; θ é dado pelo ângulo de incidência dos raios X, medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos.

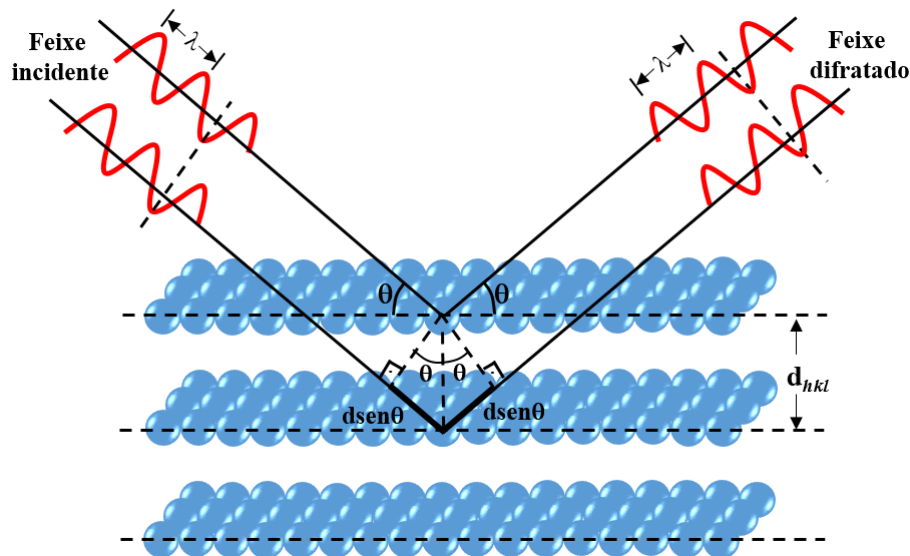


Figura 3.3 – Difração de raios X por uma família de planos paralelos com espaçamento interplanar d .

Esta técnica pode ser utilizada para análise de fases e estudo das propriedades estruturais de materiais.

As medidas foram realizadas em um difratômetro modelo DMax2500PC, Rigaku - Japão. Tal equipamento foi operado sob tensão de 40 kV, corrente de filamento de 150 mA, a taxa de varredura de $0,02^\circ/\text{s}$ com acumulação de 3 s/ponto e a radiação utilizada foi a do $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406\text{\AA}$). Utilizou-se o intervalo de 2θ de 10° a 70° para os pós

cerâmicos. Já para os refinamentos de Rietveld, as medidas foram realizadas em 2θ de 10° a 110° .

3.4.1.1 Refinamento de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld pode ser empregado para extrair informações sobre as estruturas de sólidos cristalinos, tais como: análise da quantidade de fases cristalográficas, parâmetros de rede, coordenadas atômicas, tamanho de cristalito, microdeformações de rede, orientação preferencial, fator de ocupação dos átomos em determinados sítios, entre outros. Nesse sentido, o refinamento auxilia na interpretação dos difratogramas dos materiais.

O método fundamenta-se em encontrar o melhor ajuste possível entre um difratograma observado, obtido experimentalmente, e um padrão de difração calculado baseado em modelos refinados simultaneamente para a estrutura cristalina, fatores instrumentais e outras características da amostra. O refinamento dos parâmetros é regido pela função de minimização de resíduo, S , com base no princípio dos mínimos quadrados [73–75], de acordo com a Equação 3.8:

$$S = \sum_{i=1}^N w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (3.8)$$

Sendo N definido como o número de pontos medidos no difratograma, w_i correspondente ao peso de cada intensidade ($w_i = \frac{1}{y_i}$), y_i e y_{ic} são as intensidades observadas e calculadas no i -ésimo passo do difratograma.

A qualidade do ajuste pode ser avaliada pelos coeficientes de confiabilidade (R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e R_{Bragg}), calculados em cada ciclo do refinamento.

O parâmetro R_{wp} , definido na Equação 3.9, é o índice ponderado do refinamento em função dos pontos do perfil, usado para acompanhar se o ajuste está convergindo. Caso o valor de R_{wp} esteja decrescendo, isso indica o êxito do refinamento [76].

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (3.9)$$

O valor estatisticamente esperado para índice R_{wp} é dado por R_{exp} , calculado pela Equação 3.10 [76].

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum w_i (y_i)^2}} \quad (3.10)$$

Em que P é o número de parâmetros refinados. Outro índice empregado a confiabilidade do ajuste é o χ^2 , Equação 3.11, estimado pela razão entre os parâmetros anteriores, Equação 3.9 e 3.10, e deve ser próximo ou igual a unidade, indicando que R_{wp} atingiu o máximo dos valores estatisticamente esperado R_{exp} para todos os parâmetros refinados.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (3.11)$$

Enquanto os coeficientes estatísticos R_{wp} , R_{exp} e χ^2 são usados para avaliar a qualidade do refinamento com relação ao perfil do difratograma, R_{Bragg} é definido como uma função das intensidades integradas e permite examinar a estrutura cristalina, Equação 3.12.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum |I_{ho} - I_{hi}|}{\sum |I_{ho}|} \quad (3.12)$$

Onde: I_{ho} e I_{hi} são as respectivas intensidades observada e calculada para as reflexões de Bragg de índice $h = (hkl)$.

Neste trabalho, o método de Rietveld foi usado para determinar as fases cristalográficas dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$), seus parâmetros de rede e coordenadas atômicas. Para a amostra com a composição de $x = 0,08$, também foram estimadas as ocupações atômicas do níquel pela substituição deste em cada uma das coordenadas x, y e z dos átomos de Ag (pertencentes aos *clusters* $[AgO_n]$ com $n = 2, 4, 6$ e 7).

Os refinamentos foram executados por meio do programa *GSAS (General Structure Analysis System)* versão desenvolvida por Larson e Dreele [77] com interface gráfica *EXPGUI* [73]. Foram refinados os parâmetros estruturais (fator de escala, parâmetros de rede, posições e ocupações atômicas e fatores de temperatura) e de perfil (largura à meia altura, assimetria e orientação preferencial).

Para correção do *background*, usou-se a função polinomial de *Chebyshev* do primeiro tipo. A função de pseudo-Voigt [78] foi utilizada para ajuste do perfil de pico em conjunto com a função descrita por Finger *et al.* [79], que leva em consideração a assimetria resultante da divergência axial. E o modelo de Stephens [80] foi usado para refinar a anisotropia na largura à meia altura das reflexões. Os padrões de difração empregados nos refinamentos foi exportado do banco de dados *ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)*.

3.4.2 Espectroscopia Micro-Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta resolução que proporciona, em curto espaço de tempo, extrair informações sobre a química, estrutura, cristalinidade, polimorfismo e transições de fase de certos materiais, permitindo sua identificação. O efeito Raman se baseia no espalhamento inelástico da luz monocromática pela matéria [81].

A interação entre campo elétrico da luz incidente e a matéria pode produzir um momento de dipolo, já que as cargas negativas (elétrons) são deslocadas de sua posição de equilíbrio. Este dipolo induzido oscila, modificando a amplitude da onda de luz, fazendo com que esta varie com a frequência de vibração e, por consequência, ocorre a polarização (p) do material [81], Figura 3.4.

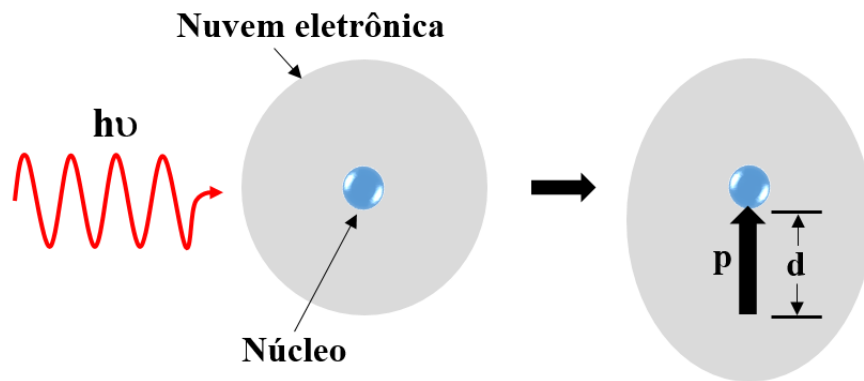


Figura 3.4 – Efeito de um campo elétrico oscilante num átomo.

Após a interação da luz com a matéria, a radiação pode ser espalhada inelasticamente com frequência maior ou menor da energia do fóton incidente. Caso a energia fotônica seja perdida na interação acontece um espalhamento Raman Stokes (Figura 3.5a). Já no processo em que o fóton emitido possui energia maior que o fóton incidente, isso significa que a energia foi fornecida pela rede do material e o espalhamento Raman é denominado anti-Stokes [81,82], diagrama de energia da Figura 3.5b.

A Espectroscopia Micro-Raman é uma técnica que mede a diferença de energia entre os níveis fundamental e excitado da rede. Esta diferença corresponde à energia necessária para promover a vibração da rede, que é característica de cada material, e, desse modo, fornece informações que permitem sua identificação [84].

Os espectros de Micro-Raman foram registrados a temperatura ambiente usando espectrômetro modelo LabRAM HR 800 mm (Horiba - França) com um *laser* de Nd-YAG, $\lambda = 514 \text{ nm}$. Foram feitas 32 varreduras na região de 25 a 1100 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

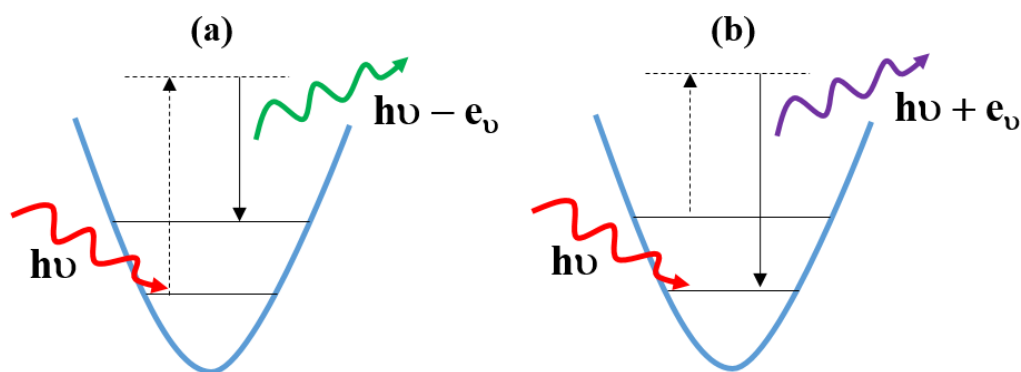


Figura 3.5 – Diagrama de energia: (a) espalhamento Raman Stokes e (b) espalhamento Raman anti-Stokes. Adaptado de [83].

3.4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A Espectroscopia Infravermelho foi utilizada como uma técnica complementar a Espectroscopia Raman, procurando com isso, extrair informações diretas sobre a estrutura de um material, visto que depende da massa dos átomos constituintes e das constantes de força entres eles (modos vibracionais) [82]. As bandas registradas são características da absorção da radiação eletromagnética, devido ao movimento de torção, deformação, rotação e vibração dos átomos constituintes de uma molécula. Para o caso dos sólidos inúmeras bandas são detectadas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica do material [84, 85].

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos materiais foram realizados a temperatura ambiente empregando um espectrômetro modelo MB-102 (Bomem-Michelson FT). Estes foram medidos com 32 varreduras na região entre 250 a 4000 cm^{-1} e resolução espectral de 4 cm^{-1} . Para aquisição dos espectros, foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr), onde uma alíquota de 1 mg de cada amostra foi misturada a 100 mg do KBr, previamente seco em estufa. Tais sistemas foram desaglomerados e homogenizados com auxílio de um pistilo e almofariz de ágata.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) se baseia na inspeção da amostra por um feixe de elétrons focalizado e extremamente estreito. O feixe tem vários efeitos sobre a amostra, dos quais o principal é fazer com que o próprio material analisado emita elétrons e/ou fótons [86].

O sinal resultante da ejeção de elétrons do átomo pertencentes à amostra (elétrons secundários), graças a interações inelásticas de elétrons energéticos do feixe incidente com elétrons pouco energéticos, proporciona imagens da topografia superficial do material

estudado. Enquanto que o sinal de elétrons retroespalhados fornece imagens qualitativas de zonas com diferente número atômico médio e o sinal de raios X fornece espectros e imagens sobre a composição química da amostra, Figura 3.6 [86].

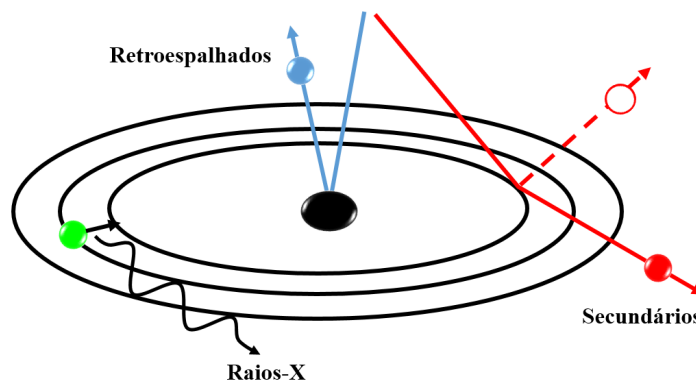


Figura 3.6 – Principais interações do feixe de elétrons com o átomo da amostra. Adaptado de [86].

A detecção e análise do último sinal mencionado corresponde à técnica EDX (Energia Dispersiva de raios X), essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Esta técnica leva em consideração o fato de que os níveis de energia de um átomo são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da Mecânica Quântica, a energia de raios X é característica de cada átomo. Desse modo, quando um feixe de elétrons incide sobre a amostra, os elétrons mais externos dos átomos e íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. A relaxação do sistema resulta na liberação da energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. A energia associada a cada elétron é então medida e como os elétrons de um determinado átomo possuem energias características é possível determinar quais os elementos químicos estão presentes na região analisada e identificar a composição quase que pontual da amostra.

Em suma, o MEV proporciona nítidas imagens morfológicas da superfície do material estudado, enquanto que o EDX permite sua imediata identificação, pois proporciona um estudo semi-quantitativo da composição química e o mapeamento da distribuição dos elementos químicos presentes.

Para o estudo de aspectos morfológicos dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura modelo Inspect F50, operando com feixe de elétrons incidente de 5 kV.

No que diz respeito à análise da composição química das amostras, o MEV foi acoplado ao sistema de microanálise por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) modelo Link ISIS 300, Oxford Instruments-Inglaterra, operando com feixe de elétrons incidentes de 30 kV.

Para realização destas análises, o preparo de cada amostra consistiu na dispersão de cerca de 1 mg do pó em 10 mL de acetona. Posteriormente, cada suspensão foi submetida a agitação de 10 minutos no ultra-som. Em seguida, uma alíquota desta suspensão foi depositada sobre o substrato de silício (*Si*). Após a evaporação do solvente, este foi fixado por uma fita de carbono ao porta-amostra de alumínio. Em sequência, contatos elétricos foram feitos, interligando o substrato de *Si* ao suporte de alumínio. Todas as etapas de preparo das amostras foram realizados sob temperatura ambiente.

3.4.5 Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta e Visível

Um sólido cristalino é constituído por inúmeros átomos muito próximos uns dos outros num arranjo espacialmente ordenado, de modo que as funções de onda correspondente a cada átomo sobrepõem-se, quebrando a degenerescência inicial e desdobrando-se em níveis de energia. Isso significa dizer que esse efeito de aproximação leva os elétrons das camadas mais externas de um átomo a compartilharem níveis de energia. Quando o número de átomos se torna muito grande, como no caso dos sólidos, os níveis energéticos dos orbitais estão situados tão próximos uns dos outros que quase formam uma banda contínua de energia ou estrutura de bandas [72,87].

No caso dos sólidos semicondutores, seus elétrons encontram-se na banda de valência (BV) à temperatura de 0 K. Acima dessa temperatura, os elétrons podem absorver energia e serem promovidos para a banda de condução (BC). À quantidade de energia necessária para que ocorra essa transição eletrônica denomina-se gap de energia ou banda proibida ou mesmo *band gap* óptico [88].

As transições dos elétrons nos sólidos acontecem pelas bandas de energia, sendo acompanhadas pela emissão ou absorção de fótons no cristal e precisam conservar a energia e velocidade. Para que isso ocorra, o mínimo da BC e o máximo da BV devem estar necessariamente na mesma região de simetria do sólido, ou seja, na mesma zona de *Brillouin*. Nesta situação, quando o fóton emitido decai entre as bandas de energia dentro na mesma zona de *Brillouin*, diz-se que o sólido apresenta *gap de energia direto*, Figura 3.7a. Em contrapartida, um sólido possui *gap de energia indireto* quando a transição eletrônica ocorre entre duas regiões distintas na zona de *Brillouin*, levando a uma alteração e diferenciação na velocidade do fóton, Figura 3.7b [89].

As Figuras 3.7a - b representam a absorção de fótons por um semicondutor hipotético.

Os espectros de UV-vis das amostras foram registrados no intervalo de 200 a 800 nm empregando um espectrômetro modelo Cary 5G, Varian - Estados Unidos, no modo de reflectância difusa (isso porque o caminho óptico na superfície de um pó cerâmico não é bem definido e inviabiliza a obtenção direta da absorbância pela Lei de Lambert Beer).

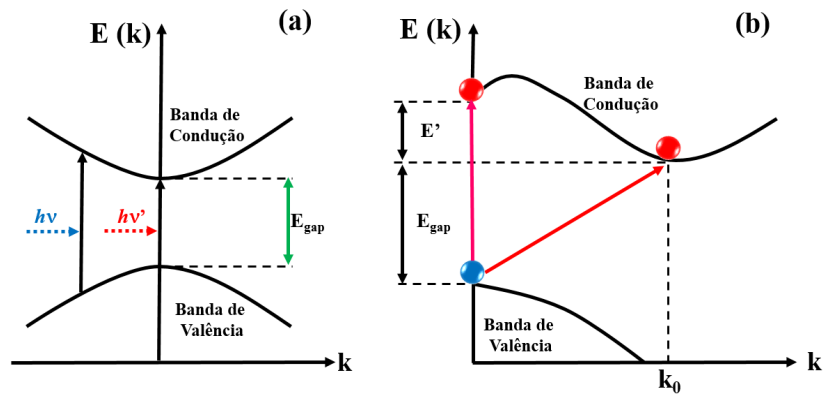


Figura 3.7 – Tipos de gap de energia para um semiconductor hipotético (a) direto e (b) indireto [85].

3.4.5.1 Estimativa do gap óptico de energia

As energias de *gap* dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) foram estimadas pelo método de Wood e Tauc [90]. Para tanto, calculou-se a energia dos fótons de acordo com a Equação 3.13:

$$E = \frac{hv}{\lambda} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (3.13)$$

Em que: E é a energia do fóton (eV); h é a constante de Planck ($h = 6,6262 \cdot 10^{-34} J \cdot s$); v é a frequência (s^{-1}); c é a velocidade da luz ($2,99 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$); λ é o comprimento de onda (nm).

O coeficiente de absorção (α) foi calculado por meio da Equação de Kubelka-Munk R_∞ 3.14 [50, 91, 92]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (3.14)$$

Em que: $F(R_\infty)$ é a reflectância difusa da amostra ou a função de Kubelka-Munk; R_∞ é a reflectância quando a amostra é infinitamente espessa; K é o coeficiente de absorção molar; S é a constante de espalhamento, que independe do comprimento de onda devido à espessura da amostra ser muito maior que o tamanho da partícula individual. Neste caso, óxido de magnésio (MgO) foi adotado como a amostra padrão nas medidas de reflectância, em que $R_\infty = R_{amostra}/R_{MgO}$.

Como o material espalha a luz em todas as direções (reflexão difusa), assume-se que o coeficiente de absorção K é igual a 2α [91, 92]. Dessa maneira, $F(R_\infty)$ torna-se proporcional ao coeficiente de absorção α .

A equação de Wood-Tauc 3.15 relaciona a energia do *band gap* (E_{gap}) e coeficiente de absorção α :

$$\alpha = \frac{C_1(h\nu - E_{gap})^n}{h\nu} \quad (3.15)$$

Em que: $h\nu$ é dado como a energia do fóton; C_1 é a constante de proporcionalidade; n é uma constante associada ao tipo de transição eletrônica existente no material. E n pode assumir valores de 1/2, 2, 3/2 ou 3 para as respectivas transições eletrônicas: direta permitida, indireta permitida, direta proibida ou indireta proibida [50, 93].

Conforme Kim *et al.* [94], o tungstato de prata ($Ag_2W_2O_7$) exibe um espectro de absorção óptica governada por transições eletrônicas diretas entre as BV e BC, em contrapartida o molibdato de prata (Ag_2MoO_4) apresenta transições eletrônicas indiretas. A literatura [9, 95] aponta que os microcristais alongados com faces hexagonais de $\alpha - Ag_2WO_4$ apresentam transições eletrônicas direto, usando, portanto, n igual a 1/2 na Equação 3.16 para estimar a energia de *band gap*.

Para estimar o valor do *gap* óptico, obteve-se a Equação 3.16 pela combinação das Equações 3.15 e 3.14, considerando $n = 1/2$ para o tungstato de prata.

$$(F(R_\infty)h\nu)^2 = C_2(h\nu - E_{gap}) \quad (3.16)$$

Em que: C_2 é a constante de proporcionalidade.

Os valores de E_{gap} foram estimados pela extrapolação dos gráficos $(F(R_\infty)h\nu)^2$ versus $h\nu$, empregando a Equação 3.16.

3.4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência (FL) foram realizadas em temperatura ambiente utilizando um monocromador Monospec 17, Thermal Jarrel Ash - Estados Unidos, acoplado a um fotomultiplicador modelo R446, Hamamatsu Photonics - Japão. Para excitação eletrônica dos materiais, um *laser* de criptônio (Coherent Innova - Estados Unidos), cujo $\lambda = 350,5$ nm, e a potência máxima de aproximadamente 15 mW na amostra.

3.4.6.1 Ajuste dos Espectros de Fotoluminescência

A fim de compreender as alterações nos espectros de fotoluminescência dos materiais, principalmente os de perfil de banda larga, é necessário o uso de métodos numéricos que forneçam dados significativos para auxiliar no entendimento de fenômenos experimentalmente observados [41]. Sendo assim, os espectros de fotoluminescência dos pós de

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ foram ajustados empregando o programa PeakFit [96]. Este programa simula o perfil experimental da curva de fotoluminescência por meio de vários picos sobrepostos. Cada uma destas componentes apresenta uma contribuição individual que pode ser avaliada por suas áreas e intensidades. Nesse trabalho, as bandas de fotoluminescência foram ajustadas pela função matemática Voigt Area, descrita pela Equação 3.17 [96]:

$$y = y_0 + A_V \frac{2\ln 2}{\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{W_L}{W_G^2} \int \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{W_L}{W_G})^2 (\sqrt{4\ln 2} \frac{x_v - x_c}{W_G} - t)^2} dt \quad (3.17)$$

Em que: y_0 corresponde à linha de base; A_V é a área da função Voigt Area; w_G e w_L equivale, respectivamente, à larguras da Gaussiana e da Lorentziana; x_c é o centro do pico; x_v refere-se a frequência e t é um termo de integração.

4 Resultados e Discussão

4.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada para acompanhar a evolução das fases cristalinas, determinar a estrutura cristalina e avaliar a organização estrutural e periodicidade dos microcristais a longo alcance .

A Figura 4.1 apresenta os padrões de DRX dos pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) obtidos por coprecipitação a temperatura ambiente.

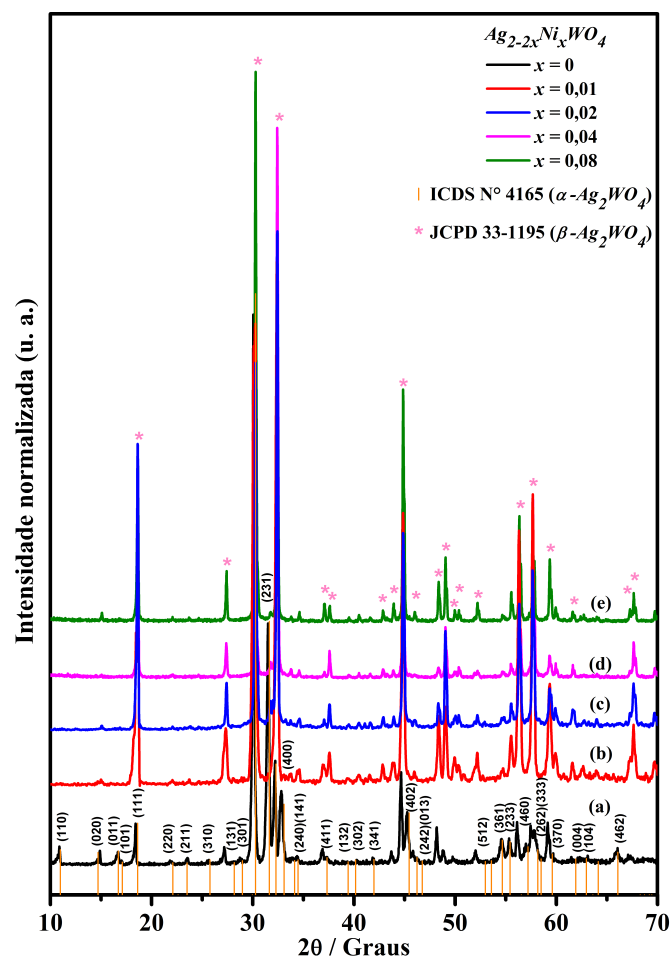


Figura 4.1 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados por coprecipitação a $25^\circ C$ por 10 min.

Nos difratogramas da Figura 4.1, observa-se a presença de picos de difração referentes tanto a fase $\alpha-Ag_2WO_4$, quanto picos pertencentes $\beta-Ag_2WO_4$ indexados, respectivamente, às fichas *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) n° 4165 [97] e *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) n° 33-1195. Essa mistura de fases

indica que a coprecipitação a temperatura ambiente, que consistiu na primeira etapa de síntese das amostras, não foi suficiente para formação da fase única do tungstato de prata de estrutura ortorrômbica.

Outro aspecto importante, evidente nos difratogramas da Figura 4.1, é que apesar das amostras terem sido preparadas nas mesmas condições de síntese, à medida que maiores concentrações de íons Ni^{2+} foram utilizados na obtenção dos materiais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, o número de picos de difração referente ao α - Ag_2WO_4 diminuiu com relação ao padrão de DRX da amostra pura. Tais alterações são fortes indicativos da incorporação dos átomos de Ni na estrutura cristalina do tungstato de prata e sugerem que estes tenham entrado em sítios mais favoráveis à formação do tungstato de prata hexagonal.

A Figura 4.2 ilustra os padrões de DRX para os pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) sintetizados pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

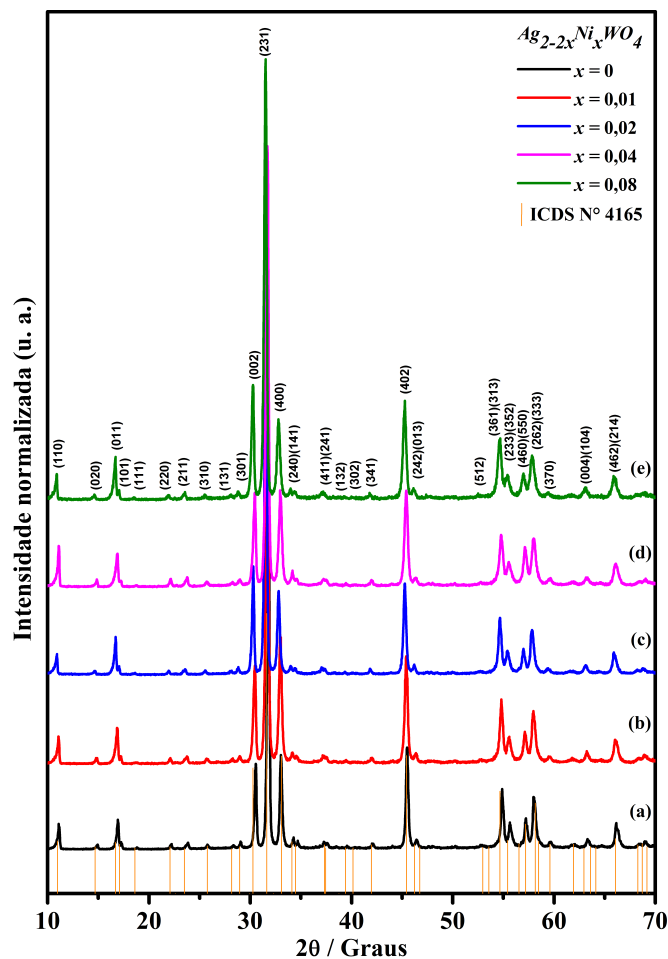


Figura 4.2 – Padrões de DRX para os pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h. As linhas verticais indicam a posição dos picos de difração do α - Ag_2WO_4 conforme a ficha ICSD n° 4165.

Uma análise dos padrões de DRX apresentados na Figura 4.2 mostra que estes cristais são monofásicos e todos os picos de difração podem ser perfeitamente indexado à estrutura ortorrômbica do Ag_2WO_4 com um grupo espacial de Pn2n, em boa concordância com ficha cristalográfica n° 4165 [97].

A literatura [21, 24] aponta que o β - Ag_2WO_4 é metaestável e apresenta grande tendência em formar a fase α em temperaturas superiores a ambiente ou dependendo o tempo de síntese. George *et al.* [98] obtiveram o α - Ag_2WO_4 por coprecipitação a 30 °C sob agitação por 12h. Enquanto que Cavalcante *et al.* [9] obtiveram microcristais puros de α - Ag_2WO_4 por diferentes rotas sintéticas no tempo de 1h: sonoquímica a 70 °C, coprecipitação a 25 °C e hidrotérmica convencional a 140 °C. Usando o método hidrotérmico de micro-ondas, Longo *et al.* [15] também obtiveram cristais de tungstato de prata com estrutura ortorrômbica e estes foram preparados a 120 °C por 1h na presença do surfactante polivinilpirrolidona.

Desse modo, acredita-se que fatores como temperatura, tempo, pressão e as micro-ondas (obtidas no SHM) possam ter favorecido a eliminação da fase intermediária e obtenção de sistemas monofásicos. Além disso, o método de síntese utilizado na presente pesquisa auxiliou na dissolução do diacetato de níquel(II), seja por mecanismos de choques efetivos ou superaquecimento local pela radiação de micro-ondas, já que o precursor dos íons Ni^{2+} possui menor solubilidade que o nitrato de prata (Tabela 3.1), levando à formação da fase pura tungstato de prata ortorrômbico. Sendo necessário, portanto, o emprego do SHM para obtenção de tais materiais como visto na Figura 4.2.

Acrescenta-se ainda que a presença de picos de difração estreitos e intensos, observados em todos difratogramas (Figura 4.2), são típicos de sólidos que apresentam periodicidade e ordem estrutural a longa distância [99, 100], demonstrando a eficácia do método hidrotérmico assistido por micro-ondas empregado neste trabalho. Isso implica que os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ sintetizados no SHM apresentam organização a longo alcance. Entretanto, isso não significa que os mesmos são isentos de defeitos estruturais, como por exemplo, vacâncias de oxigênios e distorções em comprimento e ângulos de ligações.

4.1.1 Refinamento de Rietveld

O refinamento estrutural de Rietveld foi efetuado com a finalidade de determinar os parâmetros de rede, quantificar as fases cristalinas presentes nos materiais e indicar sítios de ocupação mais prováveis dos átomos de Ni .

As Figuras 4.3 a 4.7 ilustram os respectivos gráficos de refinamento de Rietveld das estruturas de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) sintetizados no SHM a 140 °C por 1h. Os resultados de parâmetros de rede e dos coeficientes de confiabilidade obtidos pelo método de Rietveld para os materiais encontram-se listados nas Tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

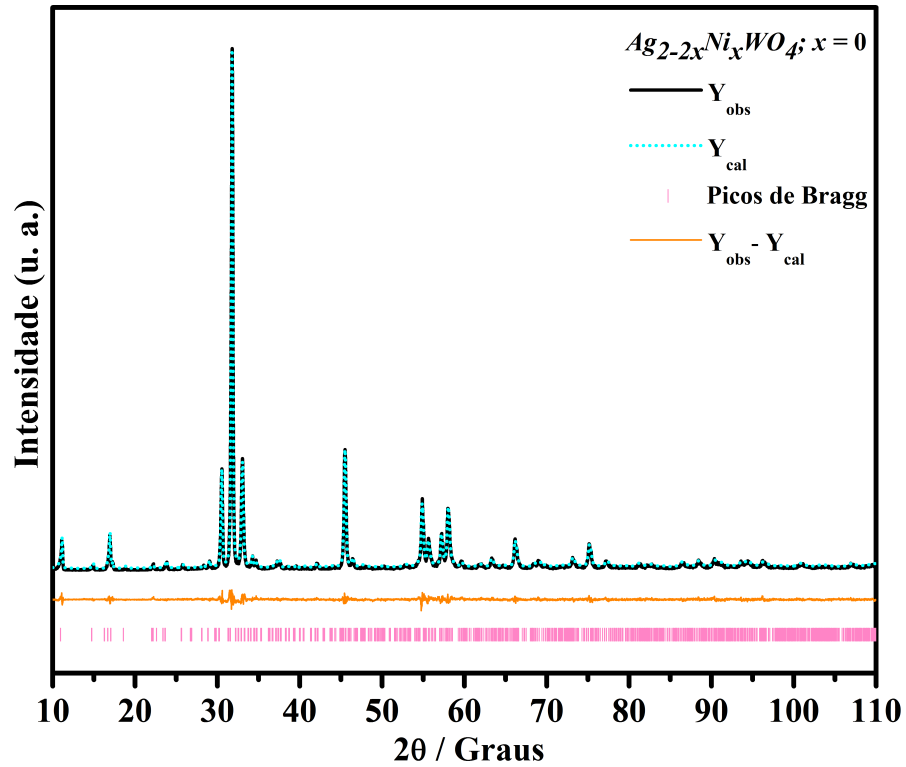


Figura 4.3 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) sintetizado no SHM a 140 °C por 1h.

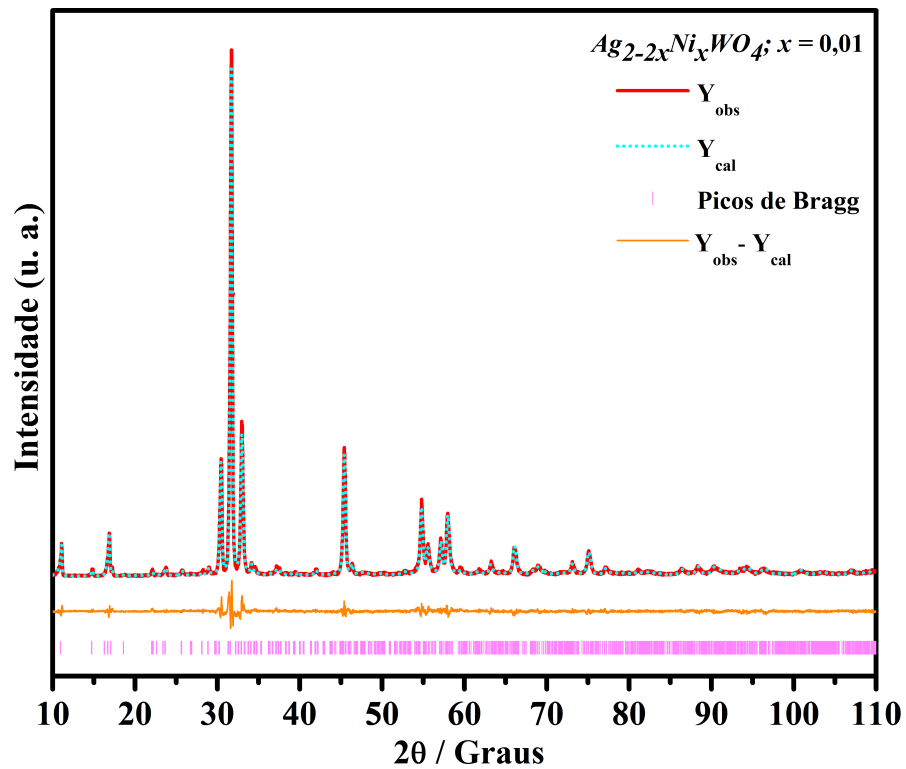


Figura 4.4 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$) sintetizado no SHM a 140 °C por 1h.

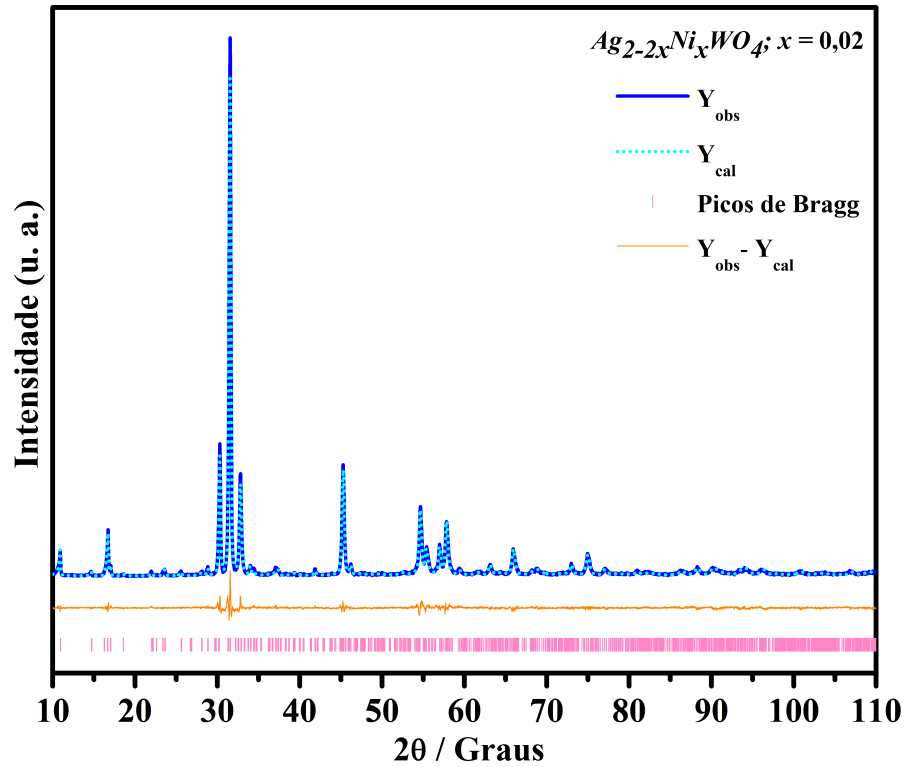


Figura 4.5 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$) sintetizado no SHM a 140 °C por 1h.

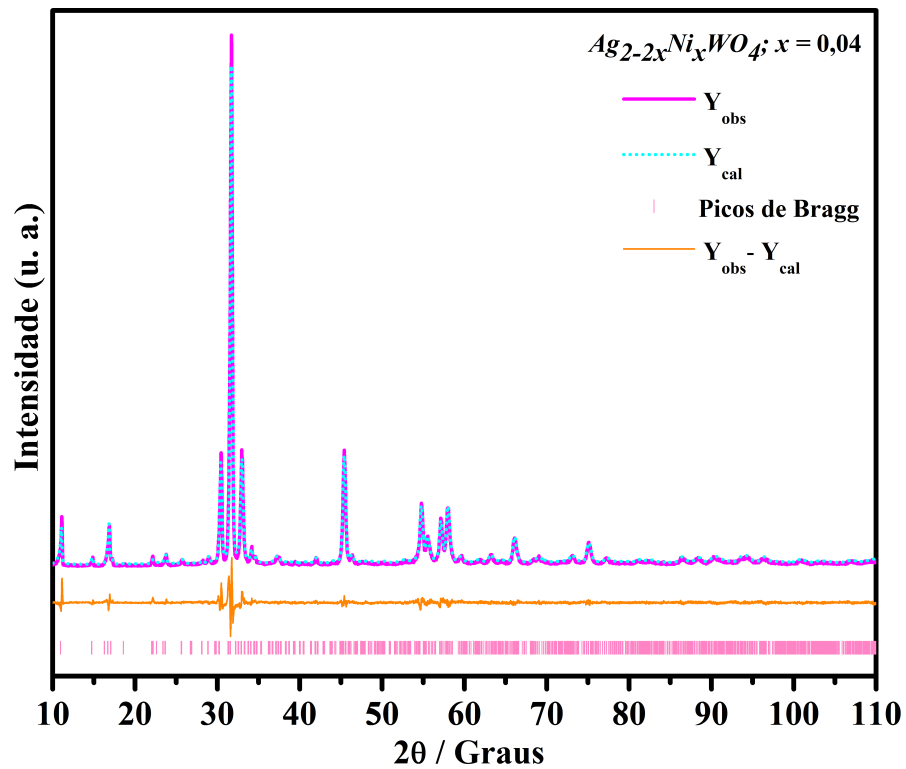


Figura 4.6 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$) sintetizado no SHM a 140 °C por 1h.

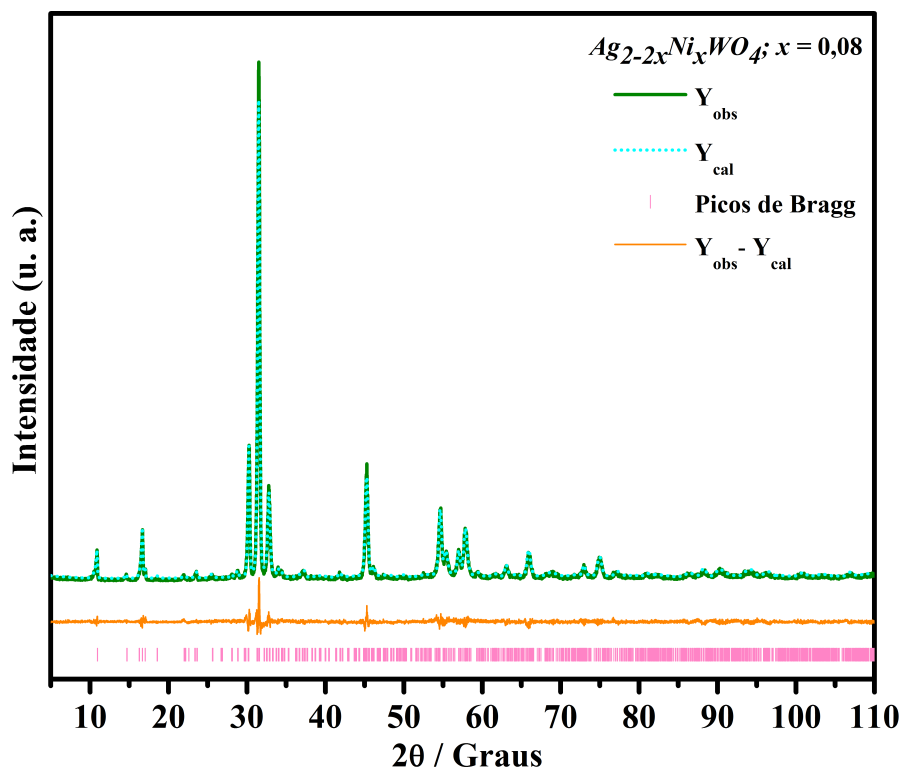


Figura 4.7 – Refinamento de Rietveld do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$) sintetizado no SHM a 140 °C por 1h.

Com base nos gráficos das Figuras 4.3 a 4.7, verifica-se uma boa correlação entre os padrões de DRX observados e calculados, bem como entre as intensidades e posições dos picos de Bragg. Os resultados de refinamento de Rietveld confirmaram a cristalização monofásica tanto para o Ag_2WO_4 , quanto para as soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). Assim, a ausência de fase secundária nos difratogramas das Figuras 4.3 a 4.7 aponta a possível inserção dos átomos de Ni na rede do polimorfo tungstato de prata de estrutura ortorrômbica e grupo pontual C_{2v}^{10} . Vale ressaltar que o padrão difratométrico teórico foi retirado da ficha ICSD n° 4165 [97].

Tabela 4.1 – Parâmetros de rede do refinamento de Rietveld para os pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) com $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	Parâmetros de rede			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å) ³
$x = 0$	10,90(26)	12,01(31)	5,89(14)	770,48(21)
$x = 0,01$	10,89(28)	12,02(4)	5,89(16)	771,25(27)
$x = 0,02$	10,89(29)	12,02(34)	5,89(13)	771,12(23)
$x = 0,04$	10,89(4)	12,02(4)	5,89(20)	770,91(33)
$x = 0,08$	10,88(5)	12,02(5)	5,89(22)	770,72(4)
ICSD n°. 4165	10,89(2)	12,03(2)	5,92(2)	775,56

Tabela 4.2 – Coeficientes de confiabilidade do refinamento de Rietveld para os pós cerâmicos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$).

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	Coeficiente de Confiabilidade			
	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2 (%)	R_{Bragg} (%)
$x = 0$	12,09	8,41	1,36	4,41
$x = 0,01$	12,16	8,91	1,40	4,74
$x = 0,02$	11,80	8,62	1,37	4,57
$x = 0,04$	12,99	9,57	1,58	3,75
$x = 0,08$	16,39	12,15	1,32	5,95

Como pode ser observado na Tabela 4.1, há sutis variações entre os valores de a , b e c dos cristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) e os listados na ficha ICSD n° 4165. Essas pequenas diferenças podem gerar ligeiras compressões ou expansões do volume da célula unitária dos pós.

Longo *et al.* [23] sintetizaram no SHM microcristais de α - Ag_2WO_4 a diferentes temperaturas (100, 120, 140 e 160 °C) por 1h, na presença do surfactante dodecil sulfato de sódio (DSS), e demonstraram por refinamento de Rietveld que ambos os *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e $[WO_6]$ apresentaram pequenas distorções e que as posições dos átomos de oxigênios apresentam sutis alterações, levando, portanto, a variações nos comprimentos das ligações $Ag-O$ e $W-O$ e diferenças nos valores dos parâmetros de rede. Apesar desta pesquisa ser diferente da desenvolvida por tais pesquisadores, acredita-se que a contração da célula unitária do tungstato de prata puro com relação ao padrão (ficha ICSD n° 4165) seja uma resposta às distorções ou modificações no comprimento das ligações $Ag-O$ e

$W - O$, devido às condições experimentais de síntese. E as pequenas variações observadas nos parâmetros de rede das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) podem estar relacionados, não só por alterações nas ligações $Ag - O$ e $W - O$ causadas pelo método de síntese, mas também pela inserção dos átomos de Ni na rede do $\alpha-Ag_2WO_4$, provocando variações nas posições dos átomos de oxigênio e, conseqüentemente, distorções nos *clusters* de $[AgO_n]$ e $[WO_6]$.

Quanto aos coeficientes estatísticos (R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e χ^2) mostrados na Tabela 4.2, estes certificam a credibilidade dos dados adquiridos a partir do refinamento pelo método de Rietveld, já que apresentam baixos desvios e encontram-se dentro dos valores aceitáveis para um bom refinamento.

Na Tabela 4.3, encontram-se os valores das coordenadas atômicas dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$ e $x = 0,08$).

Tabela 4.3 – Coordenadas atômicas dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ $x = 0$ e $x = 0,08$.

Átomo	$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$					
	$(x = 0)$			$(x = 0,08)$		
	x	y	z	x	y	z
W1	0,254	0,000	0,525	0,254	0,000	0,525
W2	0,000	0,847	0,500	0,000	0,847	0,500
W3	0,000	0,138	0,500	0,000	0,138	0,500
Ag1	0,751	0,171	0,988	0,751	0,171	0,988
Ag2	0,235	0,818	0,009	0,235	0,818	0,009
Ag3	0,000	0,987	0,00	0,000	0,987	0,000
Ag4	0,000	0,653	0,000	0,000	0,653	0,000
Ag5	0,000	0,315	0,000	0,000	0,315	0,000
Ag6	0,000	0,509	0,500	0,000	0,509	0,500
O1	0,362	0,616	0,189	0,369	0,625	0,182
O2	0,364	0,388	0,227	0,369	0,391	0,175
O3	0,441	0,756	0,839	0,420	0,748	0,802
O4	0,413	0,275	0,780	0,426	0,276	0,779
O5	0,165	0,488	0,271	0,163	0,507	0,269
O6	0,407	0,485	0,829	0,415	0,509	0,834
O7	0,187	0,623	0,849	0,190	0,625	0,844
O8	0,210	0,402	0,861	0,254	0,000	0,887

Comparando-se as coordenadas atômicas dos oxigênios pertencentes à solução sólida $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$) com as do Ag_2WO_4 , nota-se que estes exibiram desloca-

mentos distintos ao longo das coordenadas x, y e z da célula unitária, Tabela 4.3. Essas alterações nas posições dos átomos de oxigênios influenciam diretamente nos comprimentos e ângulos de ligações $Ag - O$ e $W - O$ produzindo certo grau de ordem-desordem nos *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e $[WO_6]$ possivelmente justificados pela presença dos átomos de Ni na rede cristalina da matriz, uma vez que as amostras foram sintetizadas nas mesmas condições experimentais e não foram detectados picos de difração relativo à fase secundária. As coordenadas dos átomos pertencentes às demais soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,04$) encontram-se listadas na Tabela A, no apêndice, e estas apresentaram o mesmo comportamento que o observado para $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0,08$, ou seja, pequenas variações nas posições dos oxigênios.

A Tabela 4.4 apresenta os possíveis sítios de ocupação dos átomos de Ni , a identificação dos átomos de Ag que podem ter sido substituídos pelo Ni e os *cluster* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) correspondentes. Os valores de ocupação catiônica foram refinados somente para os cristais sintetizados com maior concentração de íons Ni^{2+} , isto é, para a solução sólida $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$), devido a limitações do método de Rietveld. Tal refinamento consistiu basicamente na adição do átomo de Ni nas coordenadas x, y e z de cada átomo de Ag pertencentes aos *cluster* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7), com a finalidade de estimar as porcentagens de ocupação dos átomos Ni .

Tabela 4.4 – Ocupação atômica do Ni nos *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) para os cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

Cluster	Sítio de substituição do Ni	Ocupação Atômica do Ni (%)
AgO_7	$Ag1$	1,43
	$Ag2$	2,62
AgO_6	$Ag3$	0,58
AgO_4	$Ag4$	2,23
	$Ag5$	0,74
AgO_2	$Ag6$	1,77

A análise dos resultados da Tabela 4.4 indica que as substituições mais favoráveis ocorrem nos *clusters* de $[AgO_n]$ com a coordenação de sete e quatro, podem ser formados, respectivamente, os novos *clusters* de $[NiO_4]$ e $[NiO_7]$, como exibido na Figura 4.8.

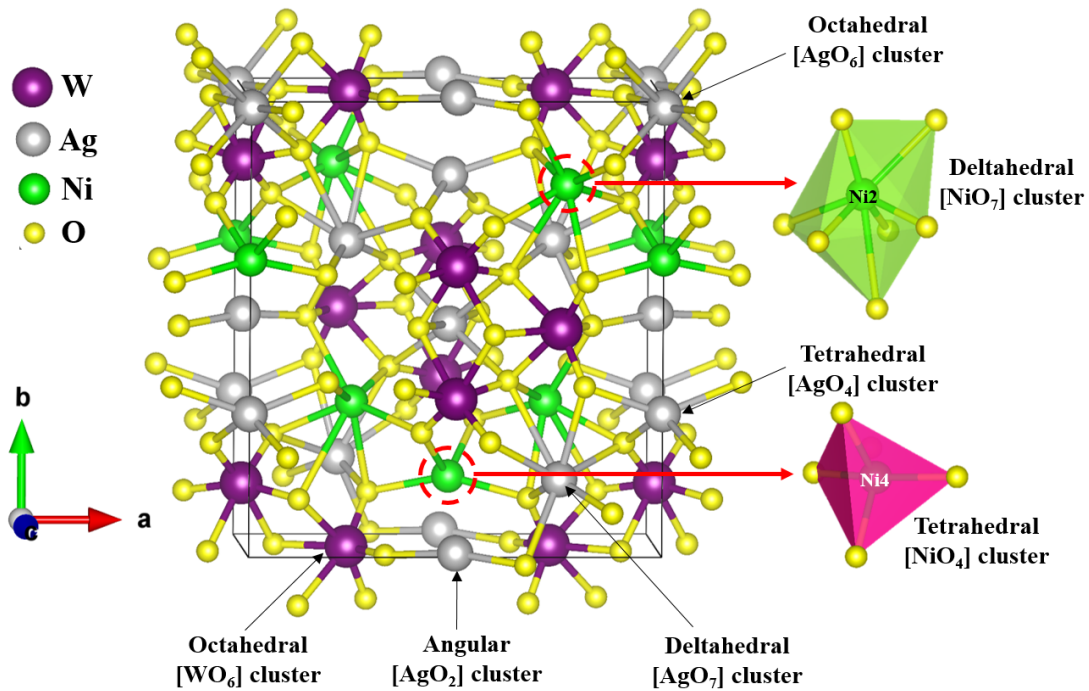


Figura 4.8 – Representação esquemática da células unitária do $\alpha\text{-Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ clusters de $[\text{NiO}_7]$ e $[\text{NiO}_4]$.

4.2 Espectroscopia Micro-Raman

A Espectroscopia Micro-Raman foi empregada com o objetivo de extrair informações dos pós cerâmicos com relação a identificação estrutural [82], cristalinidade e grau de ordem-desordem a curto alcance [101, 102].

A Figura 4.9 apresenta os espectros micro-Raman para os cristais de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) sintetizados no SHM, com a indicação dos modos A_{1g} , A_{2g} , B_{1g} e B_{2g} . As atribuições dos modos ativos Raman detectados para tais materiais foram realizadas com base nos valores reportados na literatura.

Longo *et al.* [23] relataram a presença 21 modos teoricamente ativos no Raman para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$, entre os quais apenas 17 modos mostram-se ativos experimentalmente para o tungstato de prata sintetizado pelo método de hidrotérmico de micro-ondas em diferentes temperaturas (100 a 160 °C) por 1h. Além disso, observaram que a desordem estrutural a curta distância destes materiais decresce com o aumento da temperatura de síntese, definindo os picos e melhorando o perfil espectral. Estes 21 modos ativos no Raman calculados estão de acordo com os modos experimentais detectados por Turkovic *et al.* [37] para o mesmo material preparado por coprecipitação seguido de calcinação a 650 °C por 24h.

Nesta pesquisa, detectaram-se 17 modos vibracionais ativos no Raman nos espec-

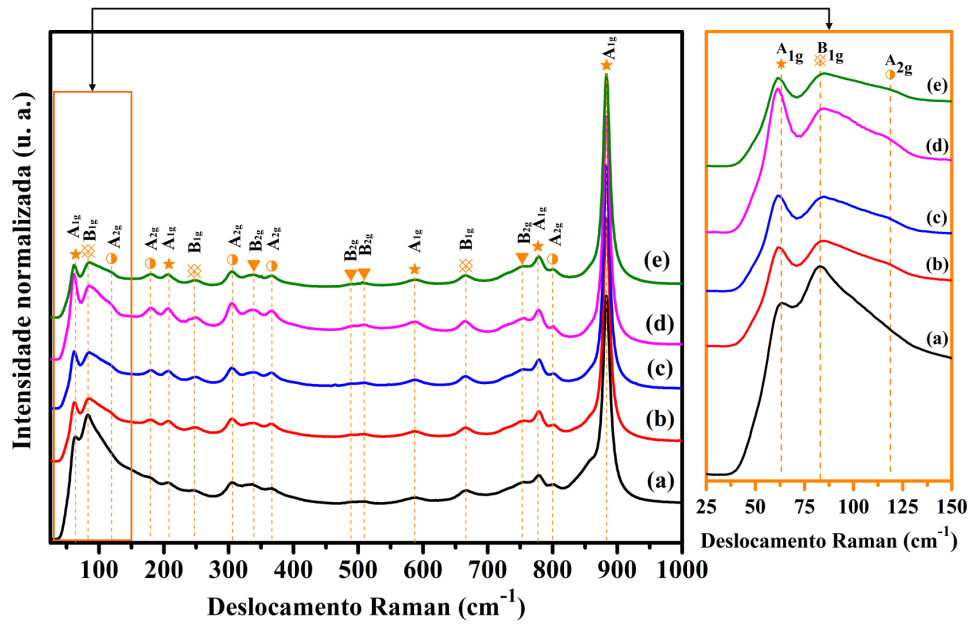


Figura 4.9 – Espectros de micro-Raman dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM. Ampliação da região entre 25 a 150 cm^{-1} .

tros MR das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). Ao passo que no espectro MR do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) foi detectado um modo a menos. Todos os modos encontrados para tais materiais pertencem ao tungstato de prata de estrutura ortorrômbica.

Além disso, com base nos espectros MR, observa-se que a ordem estrutural local é bem mais pronunciada para os *clusters* formadores de rede $[WO_6]$ que nos *clusters* modificadores $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7), Figura B.1 no Apêndice, e que os espectros MR das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$), os modos vibracionais estão bem mais definidos, principalmente no que diz respeito ao estiramento simétrico ($\leftarrow O \leftarrow W \rightarrow O \rightarrow$) pertencente ao poliedro $[WO_6]$ que os modos relativos a vibrações dos íons Ag^+ .

A Tabela 4.5 apresenta as posições dos picos cm^{-1} e as atribuições dos modos ativos Raman detectados para o $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) deste trabalho em comparação aos valores e modos reportados na literatura.

Tabela 4.5 – Comparação entre modos ativos Raman detectados neste trabalho (\diamond) para tungstato de prata e os publicados na literatura

Modos Raman	SHM	CZ	CP-C	SHM	Teórico
	140°C/1h	650°C/24h	500°C/2h	140°C/1h - DSS	
A_{1g}	-	44	39	39	40,4
A_{1g}	63	60	57	56	54,1
B_{1g}	83	92	89	89	87,0
A_{2g}	-	116	-	-	112,2
A_{2g}	180	182	179	180	152,4
A_{1g}	207	208	204	204	212,4
B_{1g}	249	248	246	246	246,2
A_{2g}	306	306	302	303	308,6
B_{2g}	334	336	332	332	329,6
A_{2g}	366	366	363	363	369,5
B_{2g}	489	488	485	483	450,8
B_{2g}	508	510	504	504	523,4
B_{2g}	-	546	-	-	564,2
A_{1g}	587	590	578	575	599,4
B_{1g}	-	629	-	-	628,6
B_{1g}	665	667	661	661	662,8
B_{1g}	-	730	-	-	712,7
B_{2g}	753	754	757	754	716,6
A_{1g}	779	778	774	775	809,0
A_{2g}	802	800	799	799	813,5
A_{1g}	883	884	878	878	845,3
Ref. []	\diamond	[37]	[23]	[23]	[23]

SHM = sistema hidrotérmico de micro-ondas; CZ = Czochralski; CP-C = coprecipitação seguida de calcinação; DSS = dodecil sulfato de sódio.

No $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$), o modo ativo Raman situado por volta de 60 cm^{-1} , 4.9a, é típico das vibrações dos íons Ag^+ [15,37] e os demais picos registrados são atribuídos a movimentos no interior dos *clusters* $[WO_6]$ [11]. Sendo que a banda em 508 cm^{-1} refere-se ao modo ativo da ligação de $W - O - W$ [103]. Os modos ativos no Raman por volta de 334 cm^{-1} , 366 cm^{-1} , 508 cm^{-1} , 802 cm^{-1} e 883 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento da ligação $W - O$ no *cluster* $[WO_6]$ [11,57]. Enquanto que o pico em cerca de 883 cm^{-1} é relativo a vibrações da ligação $Ag - O - W$ [11].

Acrescenta-se ainda que os picos referentes aos modos ativos Raman A_{1g} e B_{1g} ,

na faixa ampliada dos espectros de MR dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) da Figura 4.9, apresentaram uma alteração em suas intensidades a medida que maiores concentrações de Ni^{2+} foram utilizadas nas sínteses das soluções sólidas em comparação aos do tungstato de prata puro. Essa inversão nas intensidades dos picos referentes a tais modos ativos Raman é uma forte evidência da substituição de átomos de Ag por Ni e, portanto, geração dos novos *clusters* de $[NiO_n]$ na rede cristalina do tungstato de prata ortorrômbico.

A Tabela 4.6 apresenta as posições dos picos (cm^{-1}) e os modos ativos Raman detectados para os pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$). Mais informações encontram-se na Figura B.1, no Apêndice.

Tabela 4.6 – Posições dos picos e modos ativos Raman para os pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$

Modos Raman	$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$				
	$x = 0$	$x = 0,01$	$x = 0,02$	$x = 0,04$	$x = 0,08$
A_{1g}	-	-	-	-	-
A_{1g}	63	61	61	61	61
B_{1g}	83	83	83	83	83
A_{2g}	-	117	117	117	117
A_{2g}	180	179	179	179	179
A_{1g}	207	207	207	207	207
B_{1g}	249	249	249	249	249
A_{2g}	306	306	306	306	306
B_{2g}	334	338	338	338	338
A_{2g}	366	367	367	367	367
B_{2g}	489	489	489	489	489
B_{2g}	508	508	508	508	508
B_{2g}	-	-	-	-	-
A_{1g}	587	587	587	587	587
B_{1g}	-	-	-	-	-
B_{1g}	665	665	665	665	665
B_{1g}	-	-	-	-	-
B_{2g}	753	753	753	753	753
A_{1g}	779	779	779	779	779
A_{2g}	802	802	802	802	802
A_{1g}	883	883	883	883	883

As pequenas variações nas posições dos modos vibracionais do Ag_2WO_4 em comparação aos valores reportados na literatura (Tabelas 4.5) podem ser justificadas com base nos procedimentos de síntese, nos diferentes níveis de distorções das ligações $O - Ag - O$ e $O - W - O$ e/ou forças intermoleculares entre os *clusters* $[AgO_n] - [WO_6] - [AgO_n]$, $n = 2, 4, 6$ e 7 . Como mostrado na Tabela 4.6, não foram observados variações significativas nas posições dos modos Raman nos espectro MR das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) com relação ao correspondente puro (Ag_2WO_4). Em suma, todos os

modos ativos Raman encontram-se em boa concordância com os valores experimentais e teóricos reportados para à estrutura ortorrômbica do tungstato de prata [23, 37]. Além disso, os espectros MR indicam que as soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) apresentam maior grau de ordem estrutural a curta distância que a matriz pura.

4.3 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho foi empregada, em complemento a Espectroscopia micro-Raman, para identificação das unidades estruturais dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) baseado nas frequências vibracionais específicas da rede cristalina destes materiais. Procurando com isso, verificar possíveis modificações no comportamento das unidades estruturais do tungstato de prata sintetizado com diferentes concentrações dos íons Ni^{2+} e/ou detectar a presença de possíveis bandas referentes às vibrações de $Ni - O$, indicando a incorporação dos átomos de Ni na rede cristalina do $\alpha-Ag_2WO_4$.

A Figura 4.10 mostra os espectros vibracionais na região de 250 a 1000 cm^{-1} do infravermelho para os microcristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$). Os espectros na região entre 1000 - 4000 cm^{-1} encontram-se no Apêndice (Figura C.1). As atribuições das frequências vibracionais foram realizadas comparando-se os valores experimentais detectados para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com as frequências reportadas na literatura para o $\alpha-Ag_2WO_4$ sintetizado por diferentes métodos, Tabela 4.7.

Nota-se no espectro IV do Ag_2WO_4 , Figura 4.10a, a existência de apenas quatro modos ativos no infravermelho. Em contrapartida, os espectros IV das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$), Figura 4.10b - e, exibiram treze modos ativos no infravermelho. Entre estes, duas bandas de absorção intensas em 826 cm^{-1} e 864 cm^{-1} são atribuídas a vibrações assimétricas das ligações entre ($\leftarrow O \leftarrow W \leftarrow O \leftarrow$) e ($\rightarrow O \rightarrow W \rightarrow O \rightarrow$) pertencentes ao *cluster* distorcido de $[WO_6]$ [9, 104], enquanto que o modo vibracional interno em 318 cm^{-1} é referente a vibrações simétricas de flexão dentro dos *clusters* distorcidos de $[WO_6]$ e o modo vibracional externo em 296 cm^{-1} corresponde ao movimento de torção do $[WO_6]$ [23].

De acordo com Mancheva *et al.* [32], a banda em 583 cm^{-1} é típica de uma ponte de dois oxigênios (W_2O_2) referente ao estiramento assimétrico dessa unidade. Atribui-se os modos ativos em 747 cm^{-1} e 925 cm^{-1} às vibrações das ligações $O - W - O$ presentes em grupos W_2O_8 [27, 98, 105], enquanto que a banda em 681 cm^{-1} é originária das vibrações de alongamento das ligações $W - O - W$ [98]. O pico detectado em 635 cm^{-1} pode estar associado às vibrações de W_2O_2 resultantes de interações intermoleculares entre $[WO_6]$ presentes na rede [106].

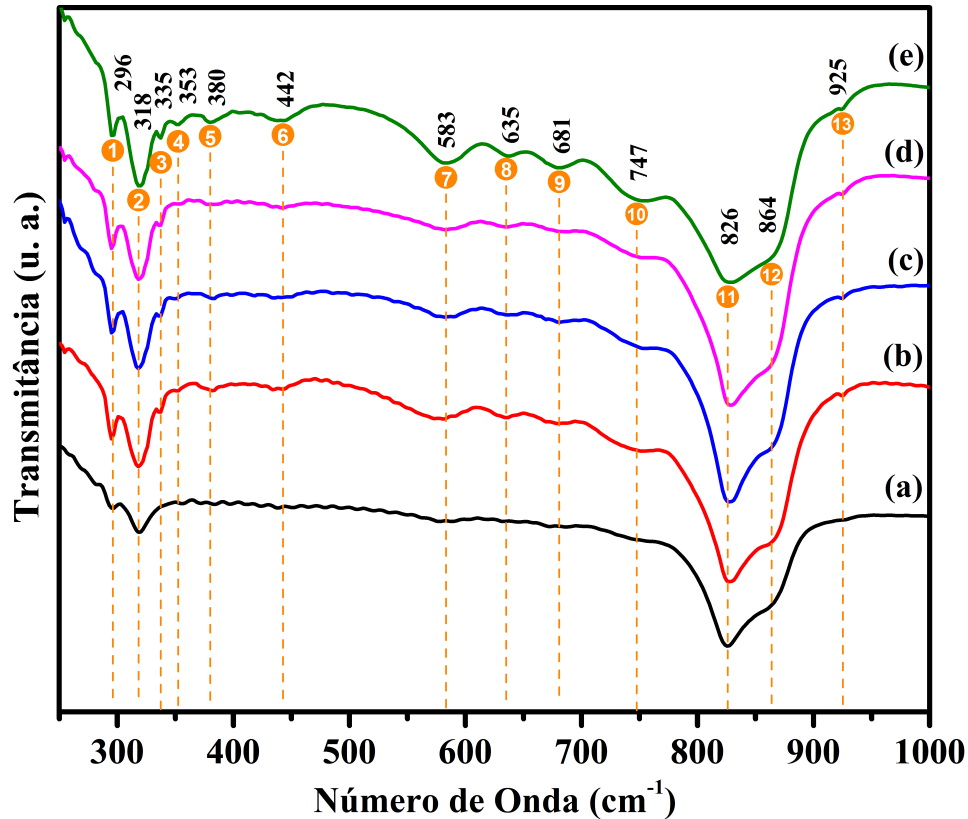


Figura 4.10 – Espectros IV dos pós cerâmicos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ sintetizados no SHM a $140\text{ }^\circ\text{C}$ por 1h.

As bandas de absorção observadas para os cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) em 353 cm^{-1} e 442 cm^{-1} são atribuídas a vibrações do estiramento $Ni-O$ [27, 32, 107, 108]. Estas bandas são indicativos de que ocorreu a incorporação dos íons Ni^{2+} na estrutura do tungstato de prata ortorrômbico, uma vez que não foram detectados picos de fases secundárias nos padrões de difração de raios X e o refinamento de Rietveld confirmaram a cristalização monofásica de todas as soluções sólidas.

A Tabela 4.7 mostra uma comparação entre os valores de frequências vibracionais na região do IV detectados para os microcristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) e os relatados na literatura para o $\alpha-Ag_2WO_4$.

Com base na Tabela 4.7, nota-se pequenos deslocamentos de alguns modos ativos no infravermelho com relação aos valores de frequência apresentadas na literatura para o $\alpha-Ag_2WO_4$, que podem ser causadas por diferentes fatores, tais como: diferentes métodos de preparação, tamanho médio dos cristais, distorções nas ligações $O-W-O$ e $O-Ag-O$, distintos níveis de interação entre os *clusters* $[WO_6] - [AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e/ou graus de ordem-desordem estrutural na rede a curta distância [9, 23].

Clarck *et al.* [109] apresentaram uma tabela comparativa de frequências vibracionais para diferentes tungstatos e molibdatos. Para tais experimentos, os registros dos espectros das amostras no intervalo de frequência de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} registrados

Tabela 4.7 – Comparativo entre os valores de frequências vibracionais na região do IV detectados para os microcristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ e os reportados na literatura.

Métodos	T (°C)/t (h)	Número de onda (cm^{-1})													Ref.
		1, f	2, m	3, f	4, m	5, m	6, m	7, m	8, f	9, f	10, m	11, F	12, m	13, f	
RES	900/24	270	-	335	350*	380	450*	570	630	680	740	800; 820*	870	920	[97]
SQ	70/1	294	-	320	-	-	-	-	-	-	-	829	860	-	[9]
CP	25/1	294	-	320	-	-	-	-	-	-	-	829	860	-	[9]
SHC	140/1	294	-	320	-	-	-	-	-	-	-	829	860	-	[9]
SHM	140/1	296	-	320	-	-	-	-	-	-	-	830	862	-	[23]
SHM	140/1	296	318	-	-	-	-	-	-	-	-	826	864	-	◇
SHM †	140/1	296	318	335	353*	380	442*	583	635	681	747	826	864	925	◇

RES = reação do estado sólido; SQ = sonoquímico; CP = coprecipitação; SHC = sistema hidrotérmico convencional; SHM = sistema hidrotérmico de micro-ondas; Intensidade relativa: f = fraca, m = média, F = forte; *Frequência atribuída ao tungstato de níquel; † Soluções sólidas: $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$); ◇ Este trabalho.

utilizando pastilhas de KBr , enquanto que para a faixa de 250 a 400 cm^{-1} , os espectros foram medidos em nujol. Estes pesquisadores relataram 10 modos ativos no infravermelho para o $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ e 3 frequências para a estrutura do NiWO_4 , mostrado na Tabela 4.7. Todas as frequências detectadas para $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) estão em concordância com os publicados por estes pesquisadores [109], com exceção da banda registrada em 318 cm^{-1} . Este modo em 318 cm^{-1} está próximo ao valor reportado por Cavalcante *et al.* [9], que foi atribuído às vibrações simétricas de flexão dentro dos *clusters* distorcidos de $[\text{WO}_6]$.

Hosono *et al.* [105], ao investigar o espectro de infravermelho do sistema $\text{AgI-Ag}_2\text{WO}_4$, não observaram diferenças significativas ao compará-lo com os espectros vibracionais de Na_2WO_4 e Ag_2WO_4 isolados. Segundo estes pesquisadores, a dificuldade para caracterizar estruturalmente tais materiais usando o espectro de infravermelho se deve, entre outros fatores, à natureza da pastilha de KBr que, em alguns casos, provoca mudanças consideráveis nos espectros, como por exemplo, o alargamento de picos que desfavorece a identificação dos modos vibracionais.

Nesse contexto, os espectros IV das soluções sólidas $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$), além de exibirem indicativos da incorporação dos átomos de Ni na estrutura do tungstato de prata (tais como picos de absorção relativo a ligação Ni-O), apresentaram melhor resolução espectral de forma que mais modos foram detectados com relação ao $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($x = 0$), ainda que tenha sido usado pastilha de KBr para realização desta análise. Em geral, todos os modos ativos no infravermelho para os microcristais de $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) citados nos parágrafos anteriores são relativos à estrutura ortorrômbica e estão em concordância com a literatura [9,98]. Esses resultados, juntamente com os espectros MR, apontam que introdução de átomos de Ni na estrutura do $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ leva a maior ordem estrutural a curta distância.

4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV são fundamentais para compreender a evolução da forma e o processo de crescimento dos microcristais de tungstato de prata com a substituição dos íons Ag^+ por Ni^{2+} .

As Figuras 4.11 a 4.15 ilustram as imagens de MEV dos materiais cerâmicos $\text{Ag}_{2-2x}\text{Ni}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$), respectivamente.

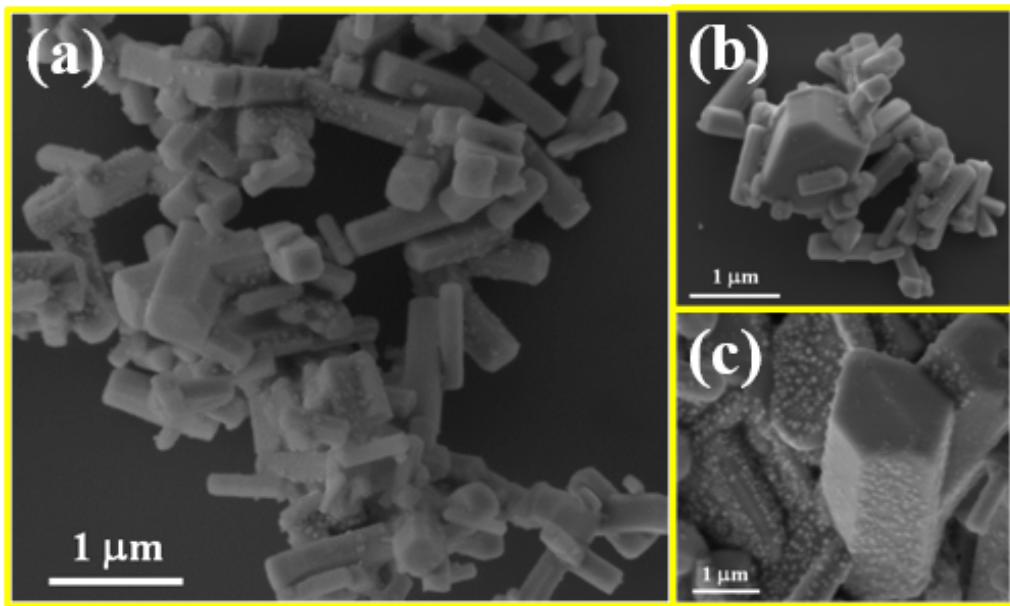


Figura 4.11 – Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$)

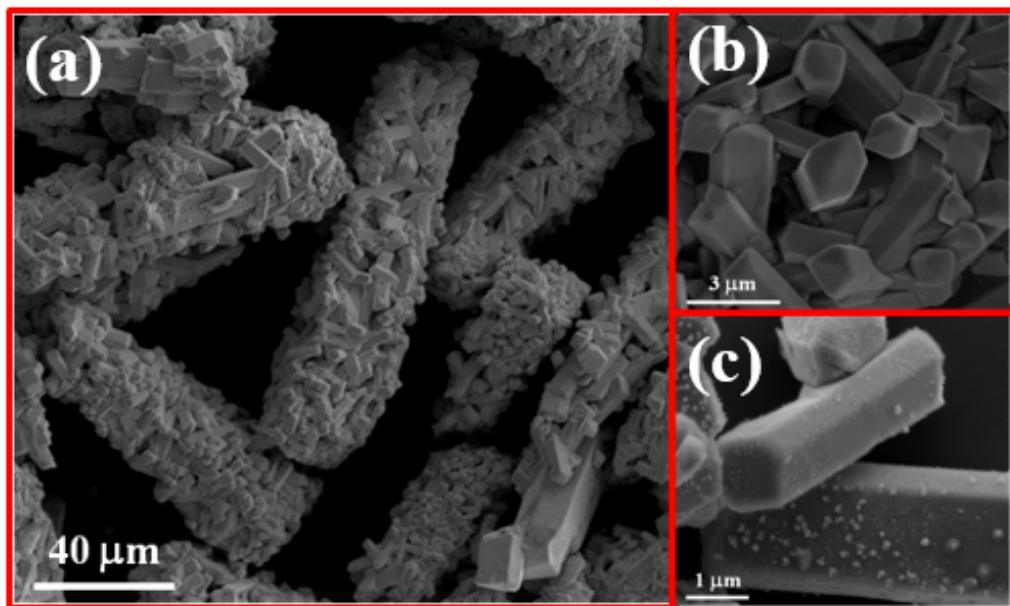


Figura 4.12 – Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$)

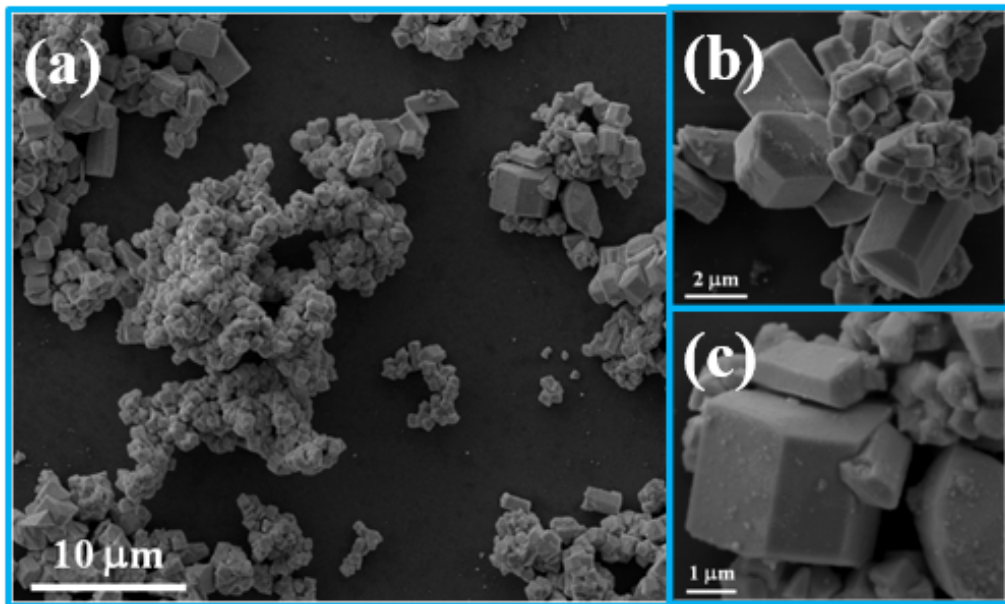


Figura 4.13 – Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$)

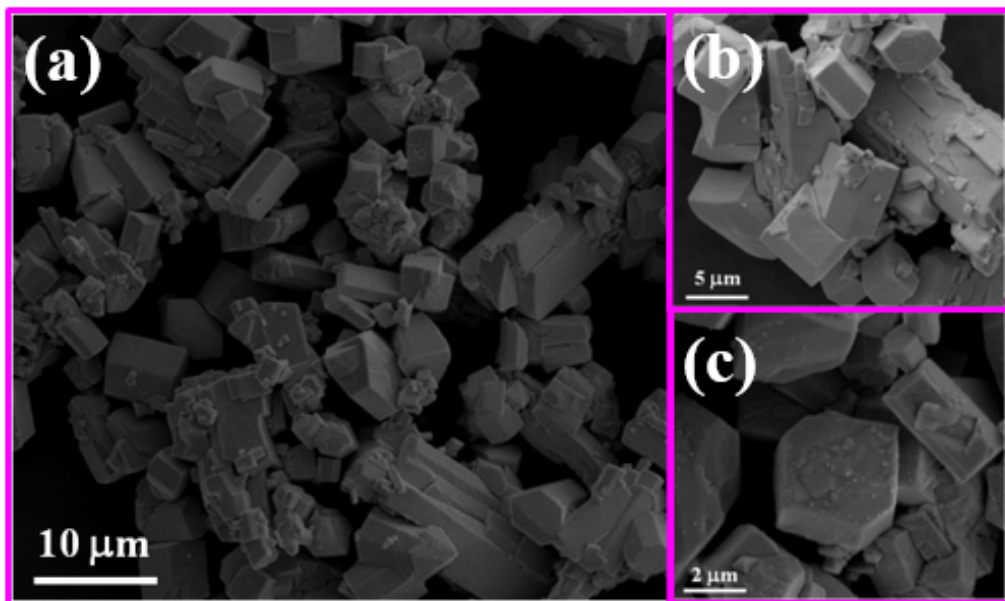


Figura 4.14 – Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$)

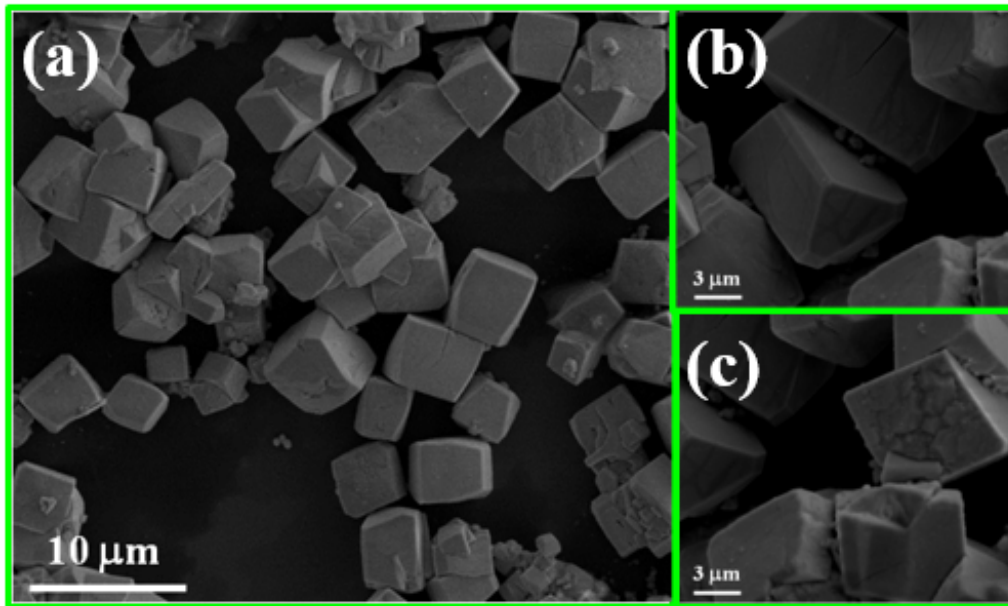


Figura 4.15 – Imagem de MEV dos cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$)

Como observado nas Figuras 4.11 a 4.15, os sistemas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) apresentam partículas de natureza aglomerada com tamanho e forma polidispersos.

A imagem de MEV da Figura 4.11a ilustra vários bastões com faces hexagonais para os microcristais densos de $\alpha-Ag_2WO_4$. Conforme Cheng *et al.* [110], os cristais $\alpha-Ag_2WO_4$ cresce preferencialmente na direção do plano (001), responsável pela formação dos bastões alongados. Na Figura 4.11b, verifica-se que esses microcristais $\alpha-Ag_2WO_4$ têm faces hexagonais. A micrografia da Figura 4.11c ilustra micropartículas do $\alpha-Ag_2WO_4$ com várias nanoestruturas irregulares de Ag metálica na superfície dos bastões com faces hexagonais. De acordo com a literatura [15, 25, 26, 111], quando as micropartículas do tungstato de prata ortorrômbico são mantidas sob a influência do feixe de elétrons, a nucleação e o crescimento de nanopartículas de Ag metálica são estimulados, favorecendo o aparecimento de defeitos de superfície nesse semiconductor. Mais detalhes são mostrados nas micrografias da Figura D.2 no Apêndice.

A substituição de 1 mol% de íons de Ag^+ por Ni^{2+} favorece a maior aglomeração das partículas gerando superestruturas na forma de bastões (Figura 4.12a), compostos por inúmeros microbastões menores com faces hexagonais, ilustrados na Figura 4.12b. Adicionalmente, a Figura 4.12c mostra que essa concentração do substituinte Ni parece não afetar no processo de crescimento de nanoestruturas de Ag metálica.

As Figuras 4.13a e 4.13b ilustram que 2 mol% de íons Ni^{2+} modificam a forma das partículas de tungstato de prata favorecendo a formação de micropartículas hexagonais. Os átomos de Ni desfavorecem o crescimento dos cristais na direção do plano (001), reduzindo as dimensões das partículas.

Na Figura 4.14a, observa-se a solução sólida $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$) é composta por micropartículas hexagonais mais facetada. O empilhamento das partículas, conforme mostrado na Figura 4.14b, indica que as partículas maiores podem ter sido originadas a partir das menores e que a formação dessas micropartículas hexagonais se deu predominantemente pelo mecanismo de maturação de *Ostwald* [112] (Figura 4.14c).

Finalmente, a substituição de 8 mol% de íons Ag^+ por Ni^{2+} provoca uma alteração bastante pronunciada na energia de superfície das micropartículas tungstato de prata, de modo que, microcubos facetados foram formados, Figura 4.15a. A Figura 4.15b mostra que algumas partículas apresentam defeitos de superfície (trincas) que podem ter favorecido no processo de aglomeração das partículas. Enquanto que a Figura 4.15c reforça a ideia de que os microcubos facetados podem ter sido gerados a partir da aglomeração várias micropartículas.

4.4.1 Mecanismo de Crescimento e Formação dos Cristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$

Embora seja difícil separar as etapas de nucleação e crescimento das partículas para estudos independentes, existem mecanismos propostos na tentativa de compreender como ocorre a formação das partículas, tal como o mecanismo de maturação de *Ostwald* [113]. Entende-se por nucleação como o estágio de menor energia livre em que a solução precursora torna-se supersaturada. Como esse tipo de solução é instável, o mínimo de perturbação do sistema faz com que haja a coalescência ou agregação das espécies presentes no meio reacional, originando os primeiros núcleos ou partículas primárias. Enquanto que na fase de crescimento, as moléculas ou íons que compõem o soluto migram em direção à superfície desses núcleos [41]. A Figura 4.16 ilustra um sistema polidisperso de partículas governado pelo mecanismo de *Ostwald*.

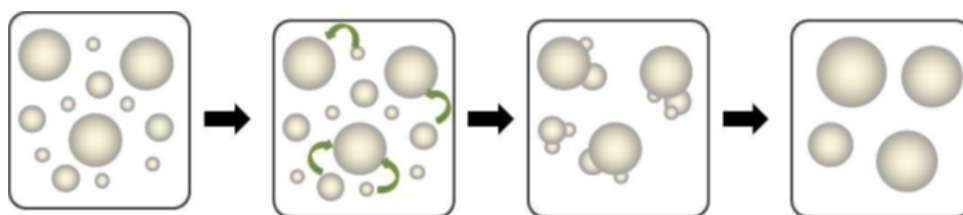


Figura 4.16 – Representação esquemática da formação de partículas pelo mecanismo de *Ostwald* [113].

Segundo o mecanismo de maturação de *Ostwald*, a dissolução de partículas menores promove o crescimento e aumento de cristalinidade das maiores, via transferência de massa. Apesar da formação de muitas partículas pequenas serem cineticamente favorecidas (de rápida formação dos núcleos), as partículas de maiores tamanhos são termodinamicamente mais estáveis [113].

A Figura 4.17 ilustra uma representação esquemática das fases envolvidas na síntese e mecanismo de crescimento dos microcristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com ($0 \leq x \leq 0,08$) preparados a 140°C durante 1h no SHM. Os mecanismos de crescimento das partículas foram sugeridos com base nas observações feitas nas micrografias de MEV obtidas neste trabalho (Figuras 4.11 a 4.15; Figuras D.1 no Apêndice).

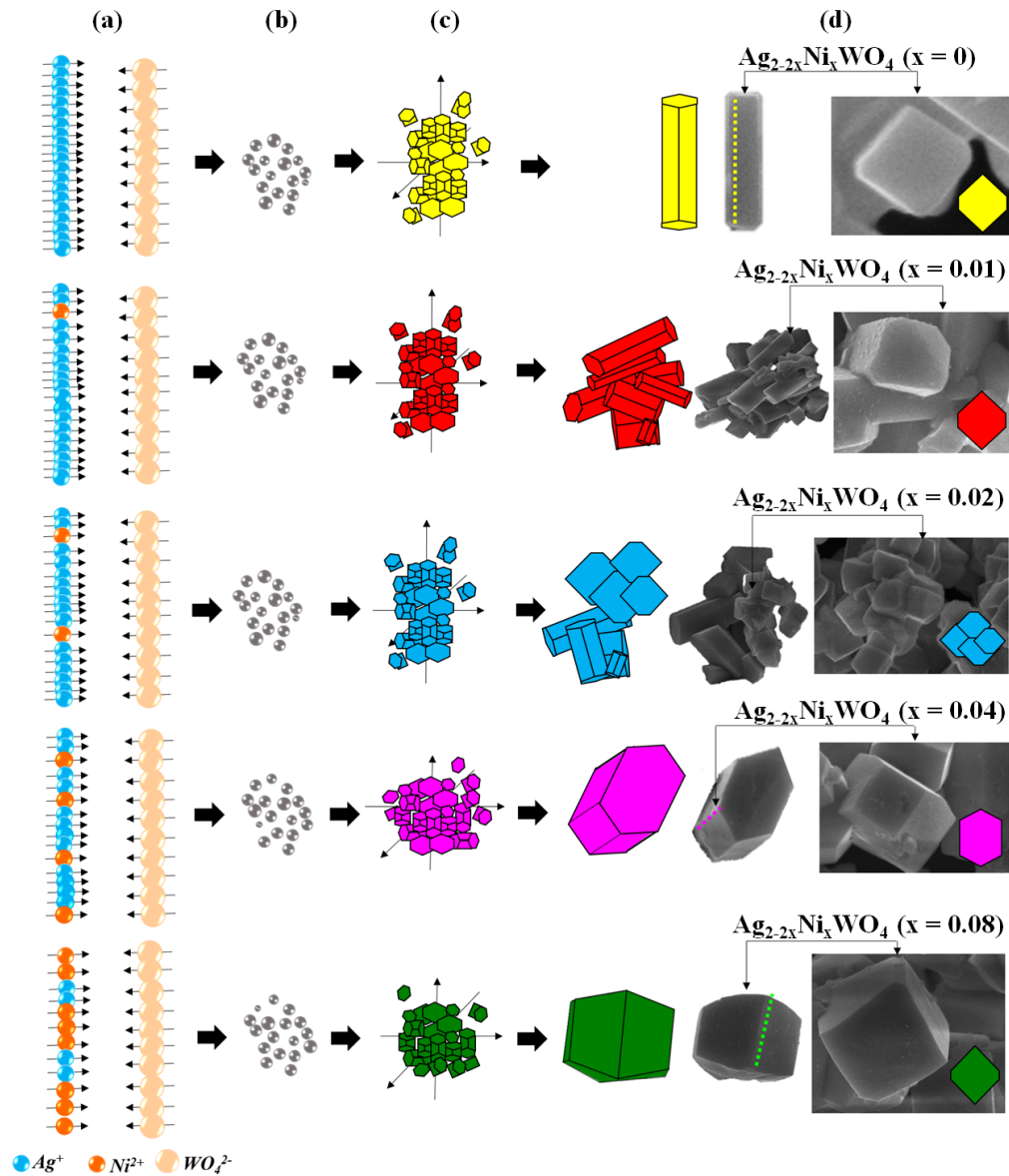


Figura 4.17 – Representação esquemática do mecanismo proposto de crescimento e formação dos microcristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) atração eletrostática entre os íons Ag^+/Ni^{2+} e WO_4^{4-} em solução e possíveis interações, (b) processo de agregação dos núcleos, (c) crescimento dos pequenos cristais pelo processo de automontagem e (d) fase final de crescimento de cristais.

Sob condições hidrotérmicas, a viscosidade da água torna-se menor e a mobilidade dos íons e moléculas dissolvidas é então favorecida. Isso provoca um aumento considerá-

vel na taxa efetiva de colisões entre as espécies em solução durante a síntese no SHM. Adicionalmente, a energia de micro-ondas atua diretamente sobre a barreira de rotação das moléculas de água, beneficiando a cinética da cristalização das partículas [114].

Assim, a energia de hidratação foi superada pela forte atração eletrostática entre os íons Ag^+/Ni^{2+} e WO_4^{4-} em solução, conseqüentemente, houve a formação dos primeiros núcleos (Figuras 4.17a-b). Uma vez que estes núcleos apresentam rotação livre, colidem de forma aleatória, e podem se rearranjar uns em relação aos outros por meio de movimento Browniano [115], resultando na formação de microcristais com faces hexagonais.

Os microcristais menores tendem a formar aglomerados pelo processo de automontagem (Figura 4.17c), provavelmente por interações de van der Waals [114], de maneira a alcançar um mínimo de energia por razão de volume [116]. Além de favorecer a cinética de cristalização, a irradiação micro-ondas pode ter promovido a nucleação e o crescimento heterogêneos das partículas, bem como a agregação das mesmas [117, 118].

As Figuras 4.17c-d ilustram que o crescimento de microcristais ocorre predominantemente pelo mecanismo de maturação de *Ostwald* [112]. Neste contexto, as partículas maiores podem ter sido formadas pela dissolução das menores, devido a diferença de energia existente entre estas que refletiu em diferentes solubilidades destas descrita pela lei de Gibbs-Thompson [119]. Acredita-se que esse processo de nucleação-dissolução-recristalização foi favorecido pelas condições hidrotérmicas de micro-ondas [120–122].

4.4.2 Energia Dispersiva de Raios X

A técnica de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) acoplada a Microscopia Eletrônica Varredura (MEV) foi empregada a fim de obter informações sobre a composição química dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$), especialmente identificar a presença do níquel nas soluções sólidas.

As Figuras 4.18 a 4.22 ilustram os espectros de EDX dos óxidos $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) e as respectivas micrografias da região selecionada para análise.

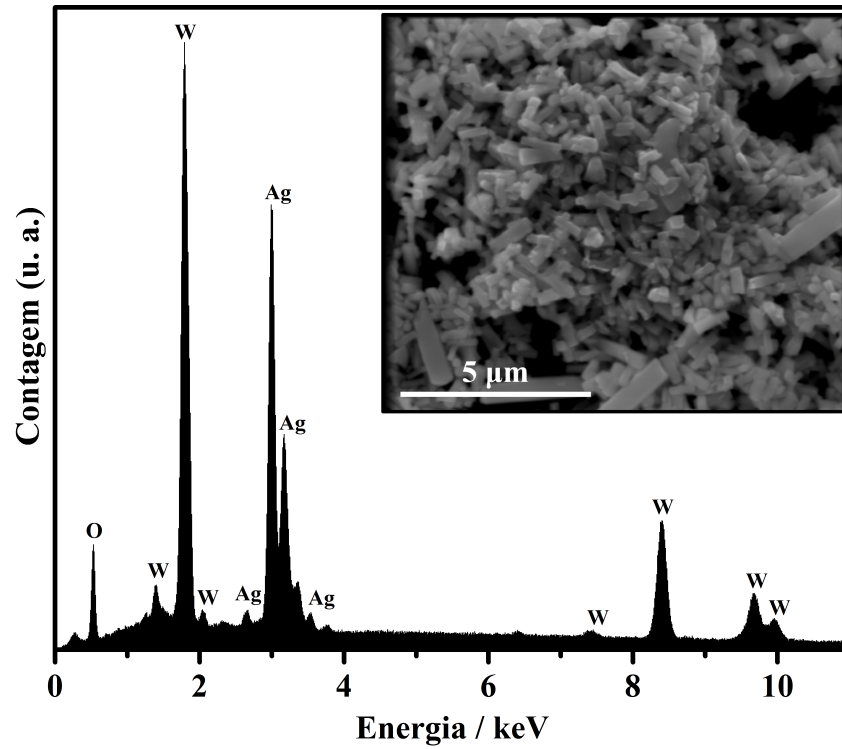


Figura 4.18 – Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x=0$).

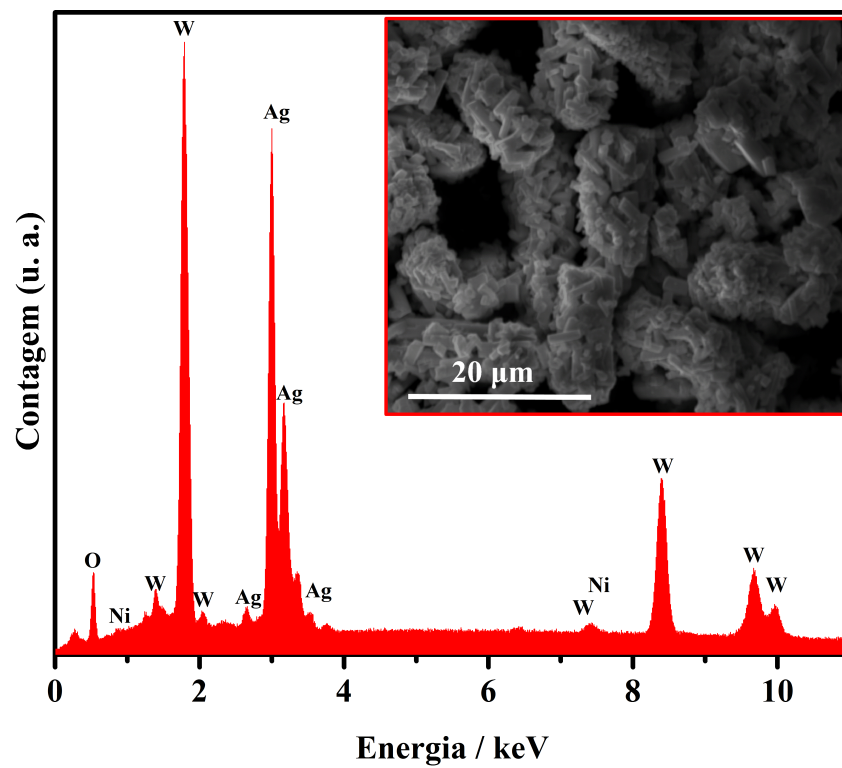


Figura 4.19 – Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x=0,01$).

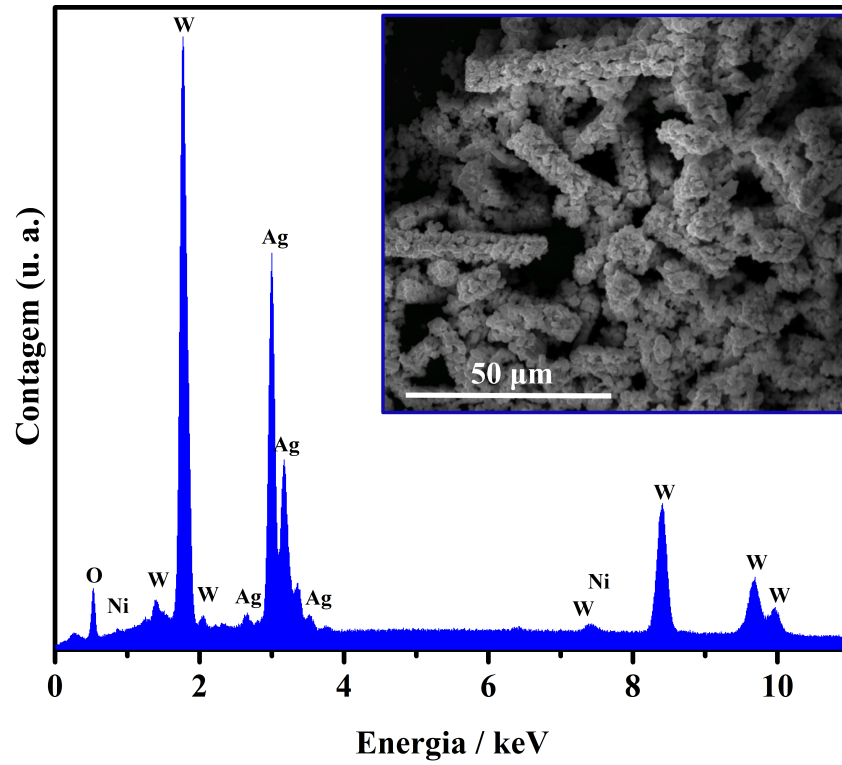


Figura 4.20 – Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$).

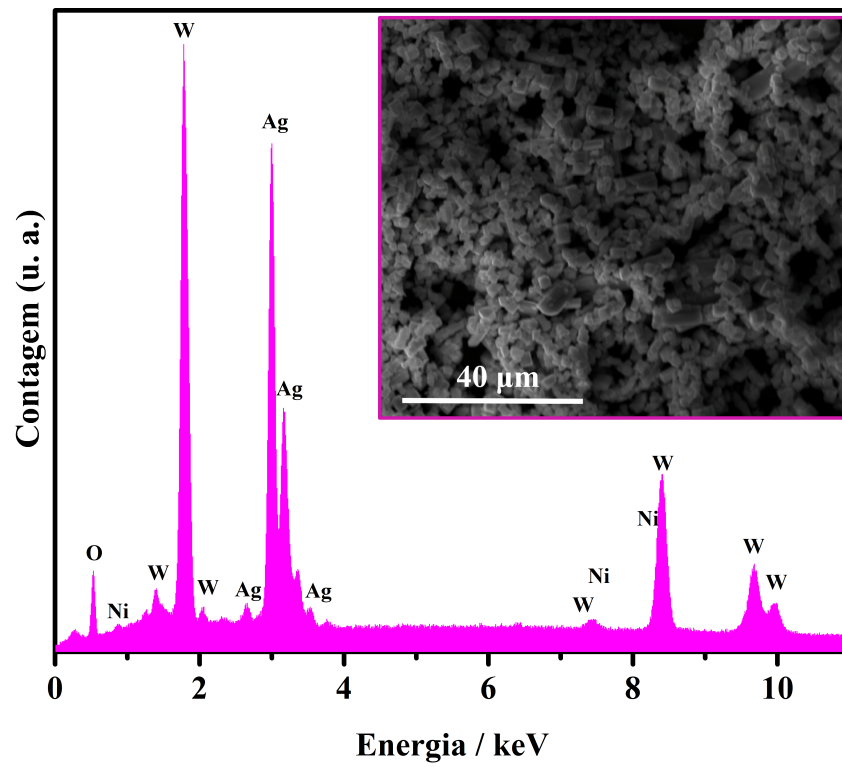


Figura 4.21 – Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$).

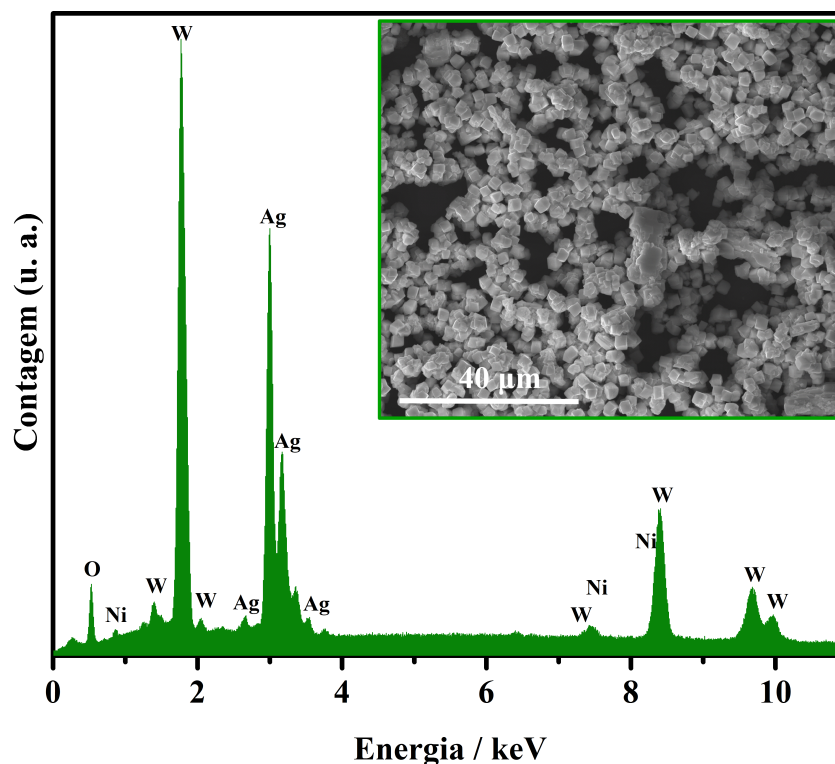


Figura 4.22 – Espectro de EDX e micrografia de MEV do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$).

Em geral, as micrografias revelam a formação de partículas com diversos tamanhos e formas (de bastões com faces hexagonais a microcubos facetados), evidenciando que, nas condições estudadas, átomos de *Ni* influenciaram as propriedades morfológicas do tungstato de prata ortorrômbico. Os espectros de EDX das Figuras 4.18 a 4.22 mostram que todas as amostras são compostas dos elementos *Ag*, *W* e *O*, como era esperado. Além disso, os espectros de EDX das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) confirma a presença do *Ni* na composição química destas.

Observa-se também nos espectros de EDX das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ a sobreposição dos picos referente aos elementos *Ni* ($K\alpha_2 = 7,46$) e *W* ($L\alpha_1 = 8,40$). Isso se deve ao fato de que a técnica de EDX apresenta limitações no que diz respeito à separação de picos espectrais com sinais de energias próximos, interferindo, dessa maneira, na microanálise. A técnica de EDX apresenta restrições ainda no que se trata da determinação de constituintes em baixas concentrações, o que justifica a baixa intensidade dos picos referentes ao *Ni* nos espectros de EDX das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$).

4.4.3 Mapeamento dos Elementos por EDX

O mapeamento dos elementos químicos foi realizado como técnica complementar à espectroscopia de EDX com o objetivo de avaliar a distribuição espacial de cada espécie

atômica presente em regiões específicas dos materiais [41].

As Figuras 4.23 a 4.27 apresentam o mapeamento por EDX dos pós cristalinos de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$), respectivamente, nos quais as regiões com alta densidade de pontos indicam maior concentração do elemento identificado.

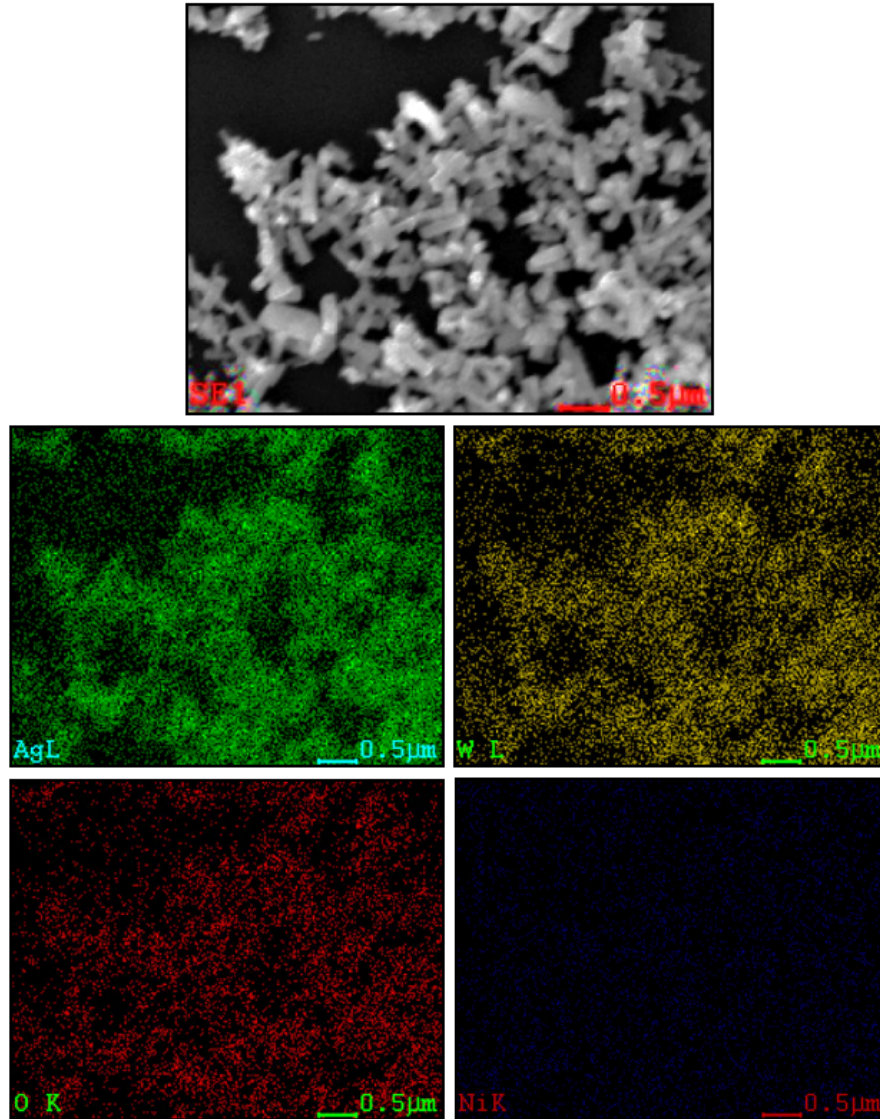


Figura 4.23 – Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$).

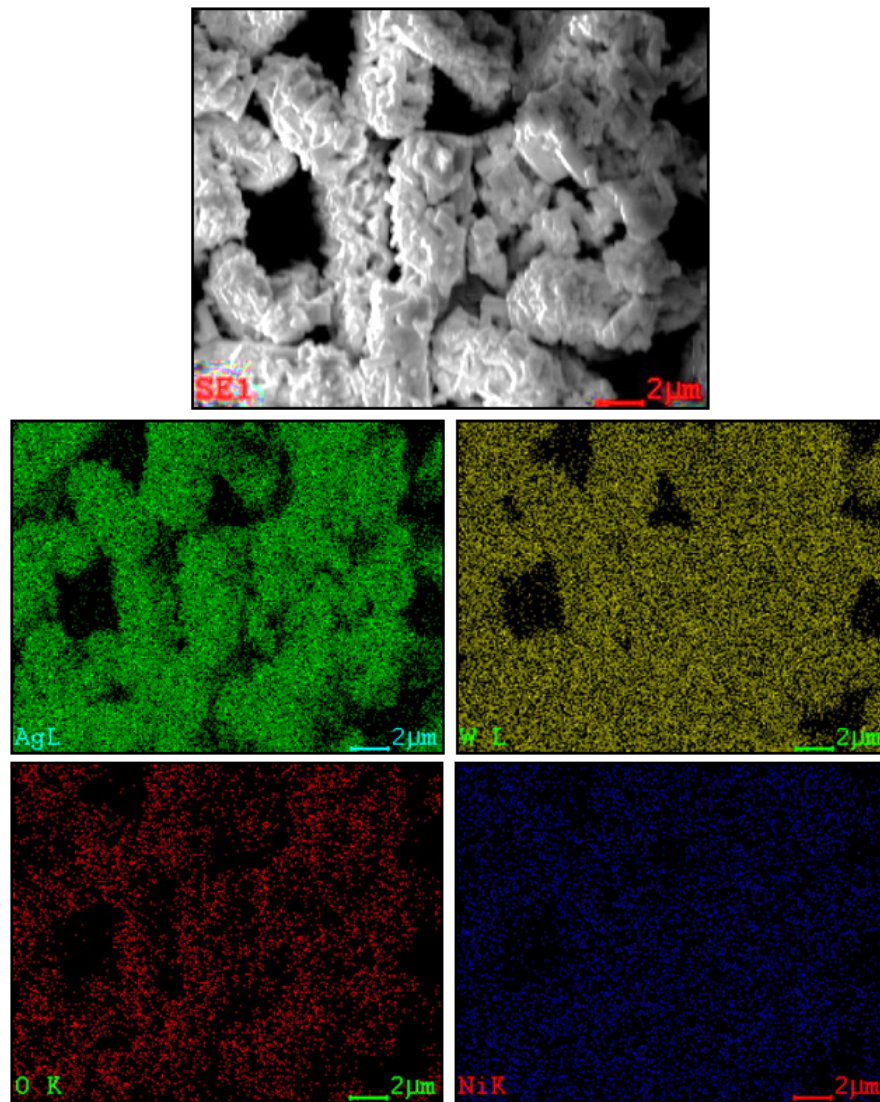


Figura 4.24 – Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,01$).

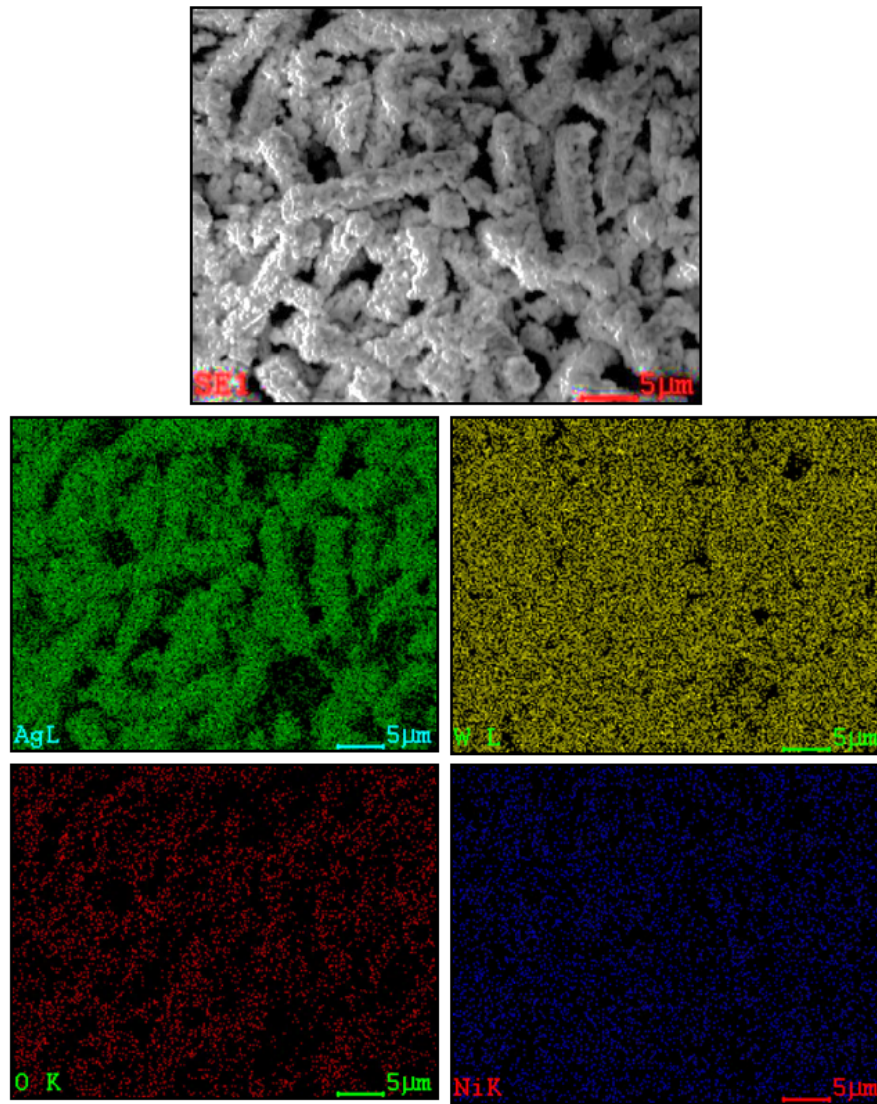


Figura 4.25 – Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,02$).

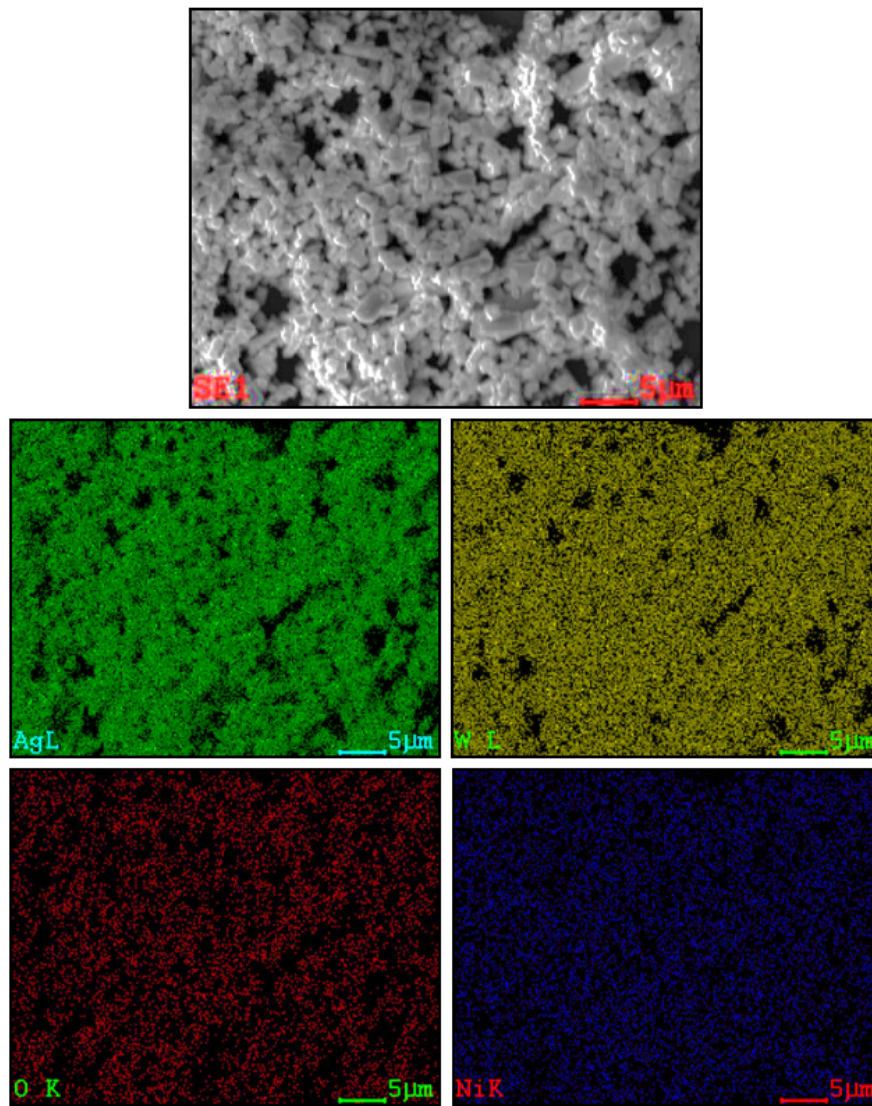


Figura 4.26 – Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,04$).

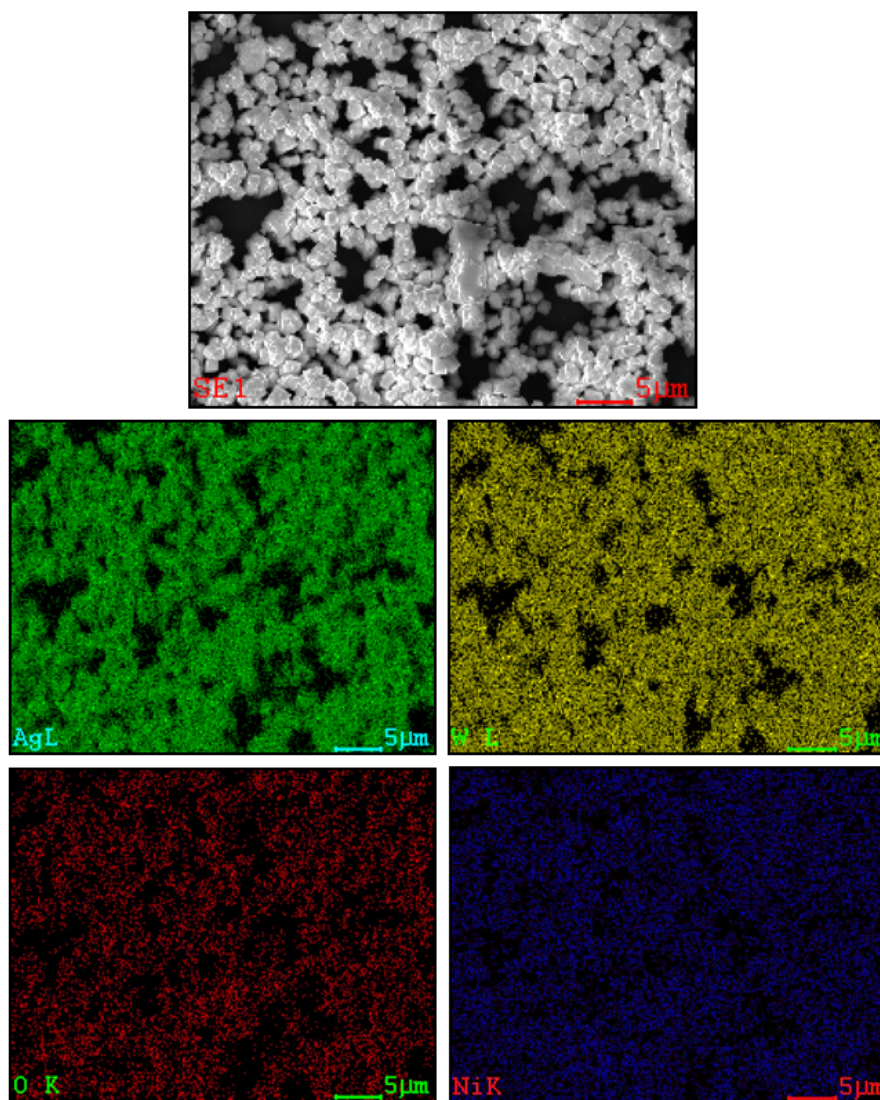


Figura 4.27 – Mapeamento por EDX do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0,08$).

A enorme quantidade de pontos de NiK visualizada nas Figuras 4.24 a 4.27 não pode ser atribuída única e exclusivamente a presença do Ni nas soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$), mas também a presença do W . Conforme mostrado nos espectros de EDX, os elementos Ni e W apresentam energias fotônicas muito próximas causando sobreposição dos sinais. O sinal do elemento W interfere e/ou mascara a detecção do Ni , visto que no mapeamento realizado para o $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0$ revela erroneamente uma pequena quantidade de pontos referente ao elemento Ni , Figura 4.23, que por sua vez não foi detectado em seu espectro de EDX. Vale ressaltar também que, no espectro vibracional na região do infravermelho (Figura 4.10), não foram detectados modos relacionados a presença de espécies contaminantes no tungstato de prata puro sintetizado neste trabalho, tal como o níquel.

4.5 Espectroscopia Óptica na Região do Ultravioleta-Visível

Os espectros de UV-vis foram utilizados com a finalidade de extrair informações sobre a estrutura de bandas eletrônicas das amostras $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, bem como o grau de ordem e desordem a média distância nestas.

O perfil de decaimento exponencial denominada cauda de Urbach [90], presente na curva de absorção de UV-vis, associa-se a densidade de níveis energéticos na região proibida ou de *band gap*. A origem dos estados de energia intermediários a BV e BC tem sido relacionada a defeitos estruturais nos sólidos, tais como: alterações em ângulos e comprimento de ligações entre os átomos, deslocamento atômico, mudança de coordenação local, vacâncias de oxigênios [41, 50, 113]. Esses defeitos, por sua vez, têm sido associados, entre outros fatores, a diferentes parâmetros de sínteses (solvente, tempo, temperatura, pressão, uso de surfactantes ou contaminantes) [101].

Como foi dito, o α - Ag_2WO_4 exibe um espectro de absorção de óptica governado por transições eletrônicas diretas entre as bandas de valência e de condução [94]. As Figuras 4.28 a 4.32 ilustram os espectros de UV-vis dos microcristais de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$).

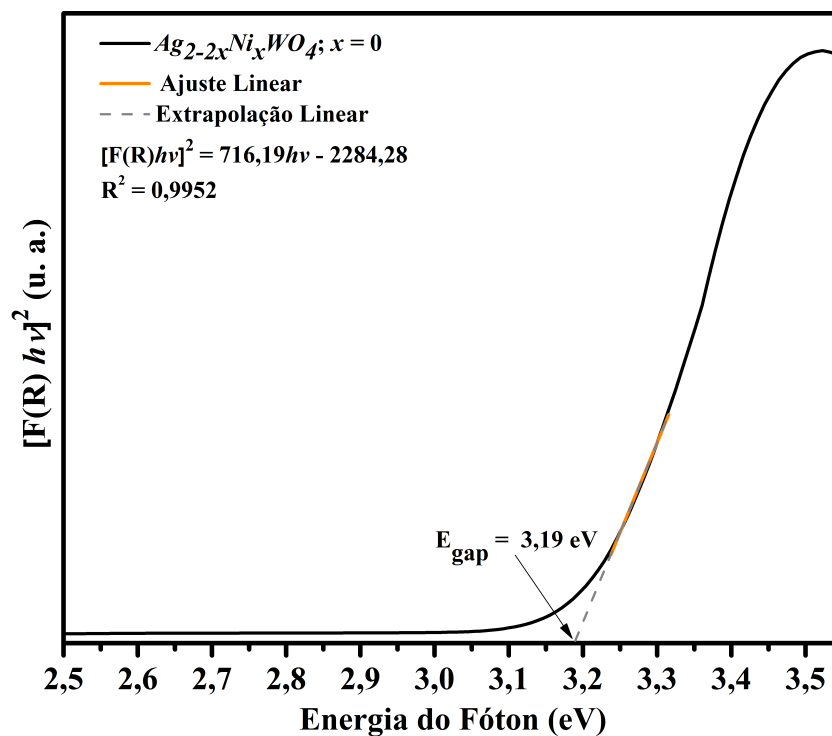


Figura 4.28 – Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0$).

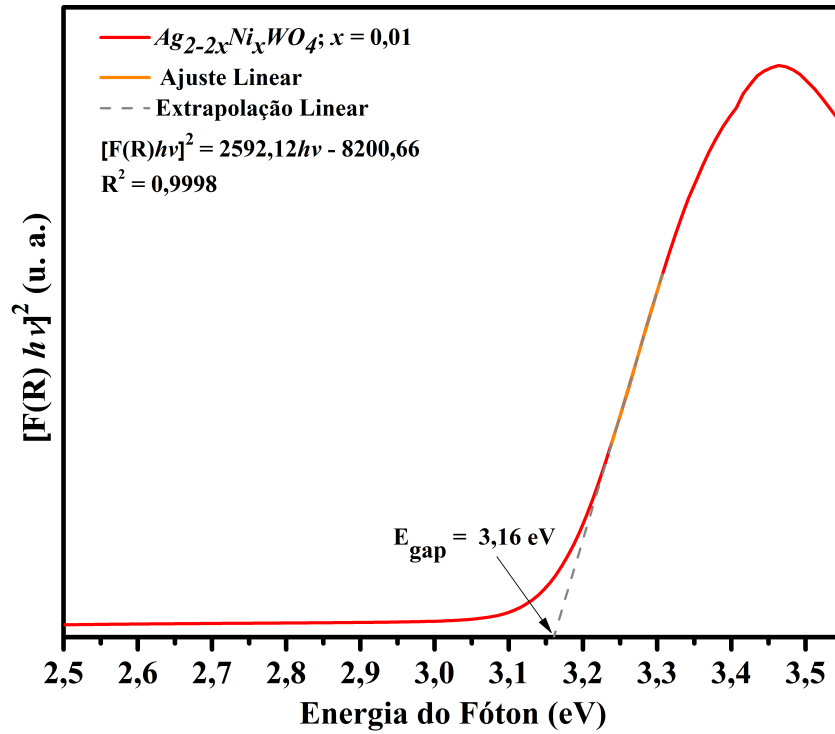


Figura 4.29 – Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,01$).

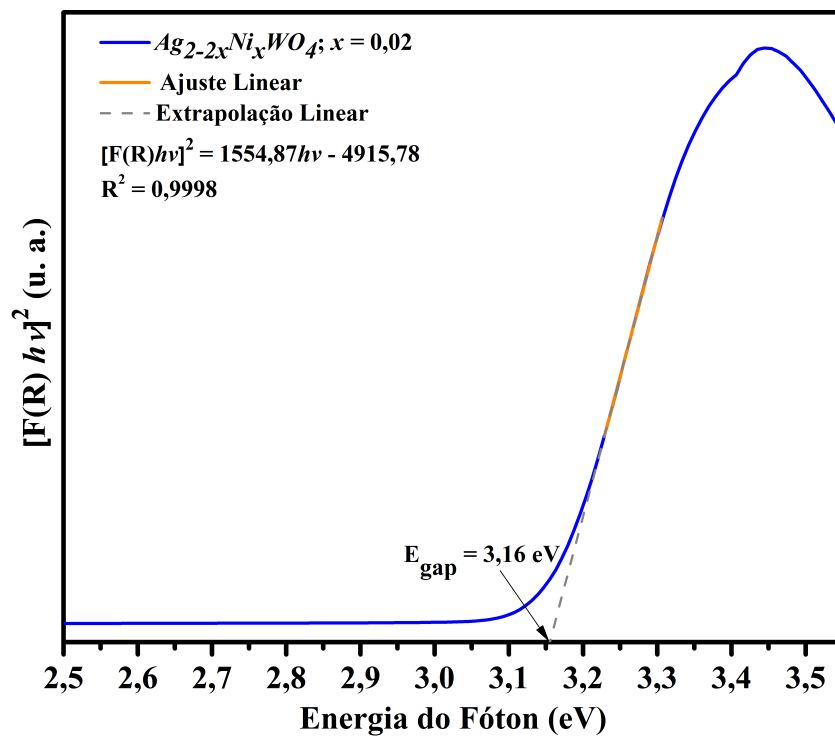


Figura 4.30 – Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para ($x = 0,02$).

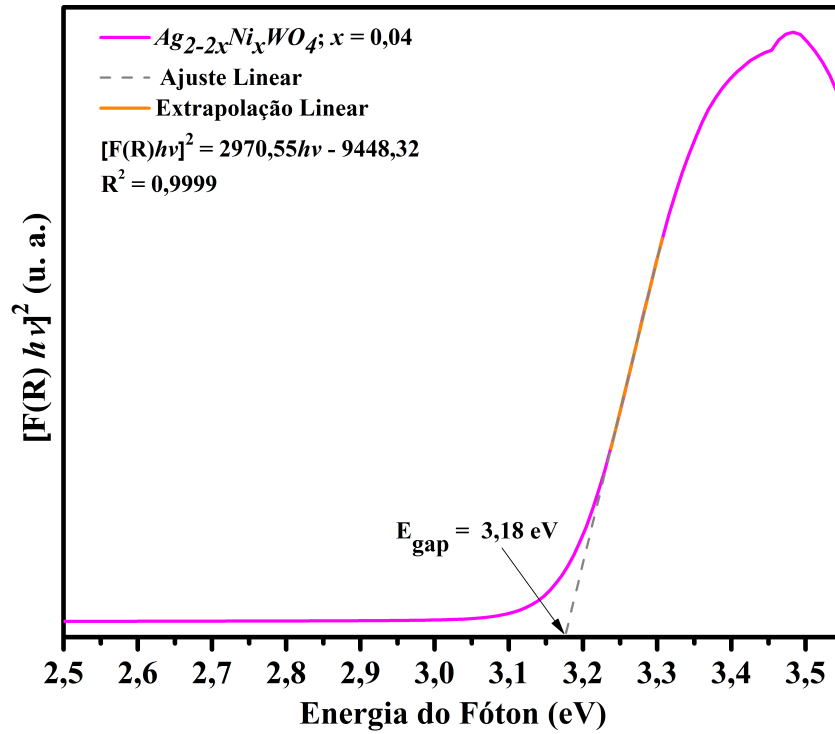


Figura 4.31 – Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para $(x = 0,04)$.

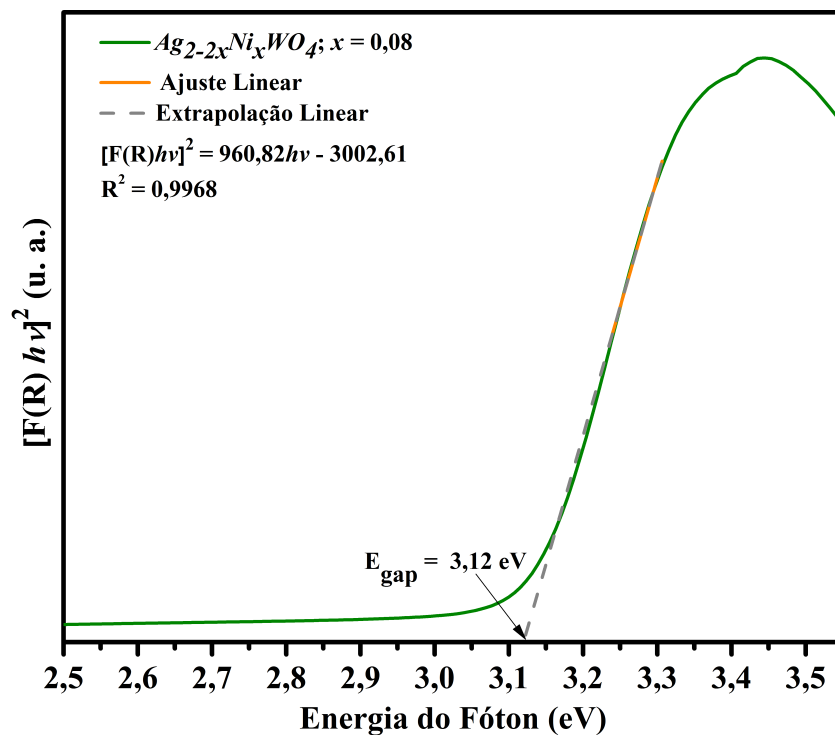


Figura 4.32 – Espectro de UV-vis do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para $(x = 0,08)$.

Os valores de E_{gap} estimados para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ (3,12 - 3,19 eV) podem estar associados a distorções locais na rede, (... $[AgO_n] - [WO_6] - [NiO_n]$...) com $n =$

2, 4, 6 e/ou 7), responsáveis por defeitos estruturais a média distância e pelo aparecimento de níveis eletrônicos situados na banda proibida [53].

Comparando-se o valor da E_{gap} estimado para o tungstato de prata puro com os reportados na literatura para o α - Ag_2WO_4 sintetizado por diferentes metodologias, Tabela 4.8, verifica-se que este encontra-se em plena concordância com os valores relatados. Outro ponto importante a ser destacado é que a rota sintética, cada qual com suas particularidades, podem influenciar na geração de diferentes densidades de defeitos estruturais, influenciando diretamente no comportamento das propriedades ópticas do material.

Tabela 4.8 – Comparação entre o valor da E_{gap} estimado neste trabalho (\diamond) e os publicados na literatura para tungstato de prata.

Método	T (°C)	t (h)	E_{gap} (eV)	Ref. []
SQ	70	1	3,19	[9]
CP	25	-	3,17	[12]
SHC	140	1	3,23	[9]
SHM* (SDS)	140	1	3,20	[23]
SHM	140	1	3,19	\diamond

SQ = sonoquímico; CP = coprecipitação; SHC = sistema hidrotérmico convencional; SHM = sistema hidrotérmico de micro-ondas; (*) = utilização do surfactante dodecil sulfato de sódio.

Os valores de E_{gap} estimados para as soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) encontram-se na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Valores da E_{gap} estimados para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	E_{gap} (eV)
$x = 0$	3,19
$x = 0,01$	3,16
$x = 0,02$	3,16
$x = 0,04$	3,18
$x = 0,08$	3,12

Embora não haja variações significativas nos valores estimados para o *band gap* óptico das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) com relação ao Ag_2WO_4 (Tabela 4.9), a existência de distintos graus de defeitos estruturais deve ser levada em consideração, implicando em diferentes configurações dos níveis intermediários de energia

dentro da região proibida dos cristais. Estes estados energéticos são constituídos de $O\ 2p$, $Ag\ 4d$ (banda de valência) e $W\ 5d$ (banda de condução) [9, 12, 23], provenientes de distorções dos *clusters* $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e $[WO_6]$, evidenciado nos dados de refinamento de Rietveld (Secção 4.1.1). As distorções nesses *clusters* podem ter gerado tanto regiões de altas, como de baixas densidades de elétrons (formação de buracos) dentro da estrutura e, conseqüentemente, a criação de níveis eletrônicos intermediários dentro do *gap*. Os novos *clusters* $[NiO_n]$ gerados na estrutura do tungstato de prata pode ter causado uma redistribuição desses níveis de modo que distintos graus de polarização de cargas ao longo da rede desses materiais podem ter sido gerados.

Os parâmetros envolvidos no procedimento de síntese (tempo, temperatura, pressão e as micro-ondas) podem ter influenciado também na formação de defeitos nos *clusters* que compõem os materiais. Como as soluções sólidas foram preparadas nas mesmas condições experimentais que o Ag_2WO_4 , essas distorções também podem ser atribuídas à introdução de átomos de Ni na rede cristalina da matriz (formação de *clusters* $[NiO_n]$), visto que a presença deste substituinte provocou alterações na morfologia e nos espectros MR e IV do tungstato de prata (Secções 4.2 e 4.3, respectivamente).

4.6 Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência foi empregada para extrair informações acerca da estrutura eletrônica das amostras e seus graus de ordem-desordem estrutural a média distância.

Os defeitos estruturais de um material são os principais responsáveis por distorções ou quebra de simetria local entre os *clusters* levando ao surgimento de estados interbandas, relacionados diretamente com a redistribuição de densidade de carga ao redor de cada átomo constituinte da rede cristalina no denominado efeito de polarização [41, 50]. Os níveis de energia originados dentro do *band gap* são comumente denominados buracos profundos ou rasos. Os defeitos rasos são estados de energia situados adjacentes as bandas valência e de condução, relacionados a emissões mais energéticas (emissão de luzes violeta e azul). Ao passo que os demais níveis interbandas responsáveis pela fotoluminescência em regiões menos energéticas do espectro eletromagnético visível (verde, amarelo e vermelho) podem ser associados aos buracos profundos [41, 84].

As interações *interclusters* e *intracluster* num semiconductor podem ocorrer de diferentes formas: orientação, indução e dispersão. A interação por orientação está associada com a correlação entre o movimento de rotação e os momentos permanentes nos diferentes *clusters* complexos $[WO_6] - [WO_6]$, $[AgO_n] - [AgO_n]$ ou $[WO_6] - [AgO_n]$ (considerada de médio alcance). A interação por indução ocorre via processo de polarização dos *clusters* de

$[AgO_n]$ ou $[WO_6]$ pelo momento permanente de outro *clusters* $[AgO_n]$ ou $[WO_6]$ vizinhos (curto alcance). A interação por dispersão surge a partir da correlação entre os elétrons situados nas vizinhanças de *clusters* $[AgO_n]$ ou $[WO_6]$ (longo alcance) [9, 123].

Os resultados teóricos têm mostrado que o processo de quebra de simetria (efeito de ordem-desordem) na estrutura de vários semicondutores é uma condição necessária para a existência de níveis de energia intermediários dentro da banda proibida [53]. Estas alterações estruturais estão relacionados com a carga de polarização a curta e média distância, que podem ser manifestações do confinamento quântico. O ponto chave do confinamento quântico é a presença de níveis de energia discretos dentro do intervalo de banda, que não são possíveis para um cristal com periodicidade a longa, média e curta distância.

As Figuras 4.33 ilustram os espectros FL dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) usando excitação de 350 nm a temperatura ambiente.

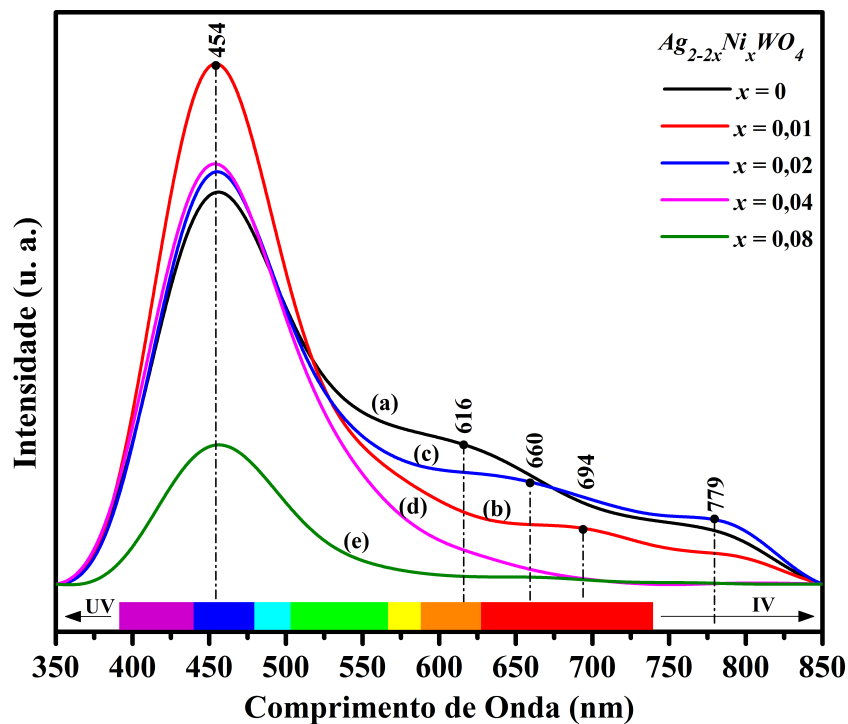


Figura 4.33 – Espectros de FL dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$.

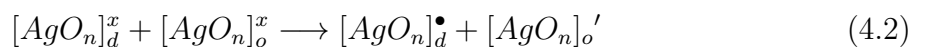
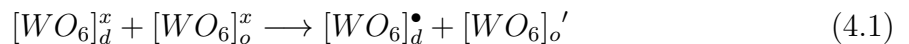
Os perfis dos espectros de FL dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ (Figura 4.33) têm um comportamento típico de processos multifotônicos ou multiníveis, ou seja, sistemas sólidos em que o relaxamento ocorre por vários caminhos, com a participação de numerosos estados de energia dentro do *gap*. Além disso, os espectros FL dos microcristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ apresentaram uma intensa emissão de luminescência azul com máximo em 454 nm, Figura 4.33. A luminescência larga é uma resposta aos vários tipos de defeitos

extrínsecos e intrínsecos diretamente associados ao grau de ordem-desordem estrutural.

A transferência de carga de *cluster* para *cluster* (TCCC) num cristal, que contém mais de um tipo de *cluster*, é caracterizada por excitações que envolvem transições eletrônicas de um *cluster* para outro. Gouveia et al. [118] demonstraram que o mecanismo TCCC num conjunto hierárquico do Ag_2MoO_4 ($[MoO_4] - [MoO_4]$ e/ou $[AgO_6] - [AgO_6]$) pode ser considerado uma nova classe de transições eletrônicas envolvidas durante as emissões FL.

Neste trabalho, *clusters* $[WO_6]_o^x - [WO_6]_d^x$ e/ou $[AgO_n]_o^x - [AgO_n]_d^x$ ($n = 2, 4, 6$ e/ou 7 ; o = ordenado ; d = distorcido) podem resultar de distorções dentro da estrutura do α - Ag_2WO_4 e possibilitar transições eletrônicas entre estes. Assim, os *clusters* $[WO_6]_o^x - [WO_6]_d^x$ e/ou $[AgO_n]_o^x - [AgO_n]_d^x$ podem apresentar defeitos intrínsecos, que estão ligadas aos efeitos de ordem-desordem na estrutura eletrônica, superfícies e interfaces, comumente verificados em materiais com estrutura do tipo scheelita sintetizados no SHM [123].

No processo de transferência de carga fotoinduzida, os elétrons podem ser promovidos de níveis ocupados em *clusters* doadores para níveis vazios de *clusters* de receptores, ocorrendo o processo de recombinação elétron-buraco ($e' - h^\bullet$) e, conseqüentemente, a fotoluminescência. Provavelmente, os *clusters* $[WO_6]_o^x - [WO_6]_d^x$ e/ou $[AgO_n]_o^x - [AgO_n]_d^x$ ($n = 2, 4, 6$ e/ou 7) são ativados durante o processo de excitação, alterando sua simetria. Desse modo, quando a energia de fótons ($\lambda = 350 \text{ nm} \approx 3,54 \text{ eV}$) é absorvida pelos cristais, os processos representados pela notação de Kröger-Vink [124], nas Equações 4.1 a 4.2, podem ocorrer:



O espectro de emissão FL de tungstatos são frequentemente decomposto em componentes de luz violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelha. No entanto, existem muitas controvérsias no que se trata das atribuições de emissões FL, principalmente, azuis e verdes destes materiais. Blasse e Wiegel [125] e Korzhik *et al.* [51] concluíram que as emissões verdes surgem a partir de centros de WO_3 . De acordo com Sokolenko *et al.* [126] as emissões verde e vermelho são resultantes de complexos deficientes em oxigênios ($WO_3.V_o$). Sinelnikov *et al.* [127] sugeriram que os *clusters* tetraédricos distorcidos de $[WO_4]$ causam a formação de vacâncias de oxigênio, resultando na banda luminescência verde.

De acordo com Shivakumara *et al.* [128] a ampla luminescência no comprimento de onda azul observada para os tungstatos é devida as transições intrínsecas do complexo $[WO_4]^{2-}$. A excitação do estado fundamental (1A_1) do $[WO_4]^{2-}$ origina quatro estados

excitados ($^1T_2, ^1T_1, ^3T_2$ e 3T_1), em que apenas a transição entre 1A_1 e 1T_2 é permitido por dipolo elétrico [129]. Entretanto, o complexo $[WO_4]^{2-}$ pode sofrer distorções e quebra de simetria do estado T orbitalmente degenerado, aumentando fortemente o número de transições observadas. Deste modo, transições como $^1A_1 \rightarrow ^1T_2, ^1T_1$ e $^3T_2 \rightarrow ^1A_1, ^3T_1$ ficam parcialmente permitidas, contribuindo para emissões FL na região de azul do espectro eletromagnético visível [128, 129]. Em geral, considera-se que o espectro de emissão de cristais MWO_4 ($M = \text{metal}$) estão associados às transições de transferência de carga dentro do *clusters* de $[WO_4]$ [128, 129] ou devido às vacâncias de oxigênios como $[WO_3.V_o]$ e $[MO_x.V_o]$.

Considerando que as fotoluminescências dos materiais estudados neste trabalho resultam de processos multifotônicos ou multiníveis, quatro picos (função Voigt Area, Equação 3.17) foram utilizados para o ajuste de cada um dos espectros de FL (Figura 4.33. Para garantir maior confiabilidade dos dados, os centros dos picos relativo a cada componente (violeta, azul, verde e laranja) foram fixados na mesma posição (Tabela 4.10).

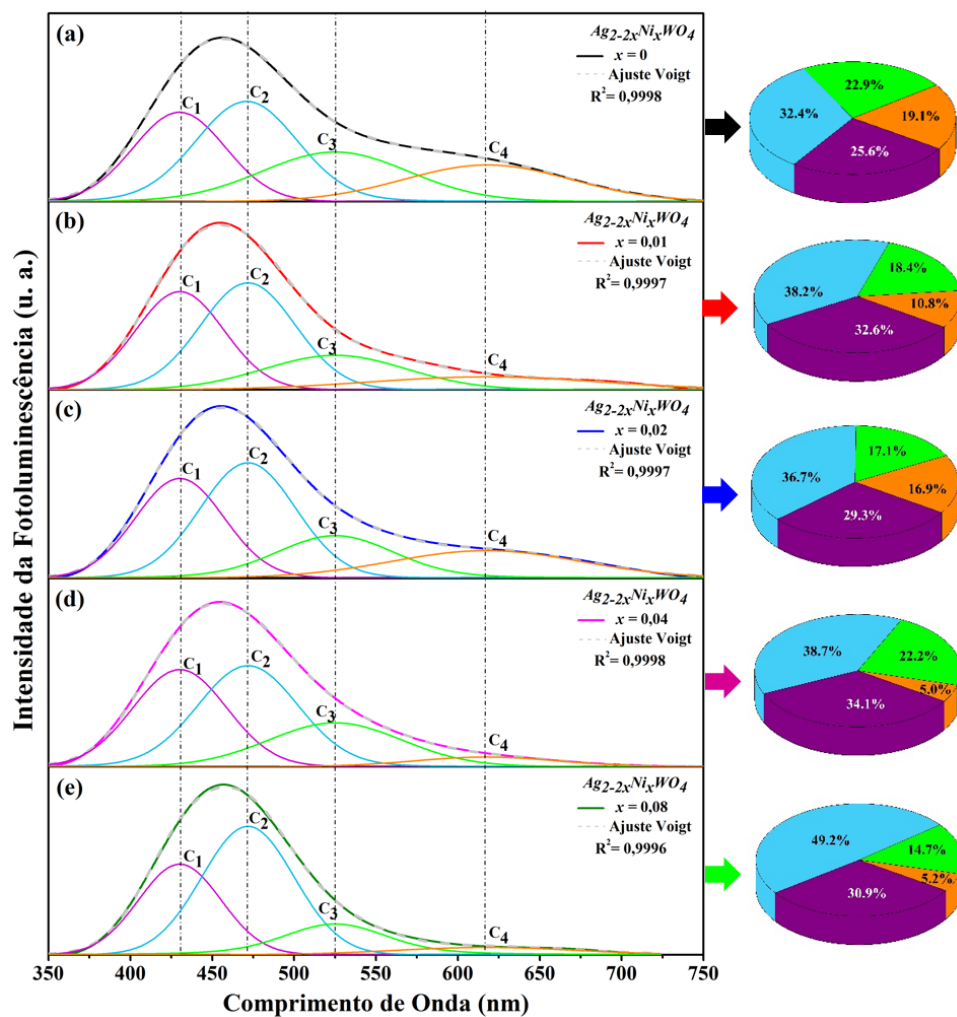


Figura 4.34 – Deconvolução dos espectros de FL dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$. Área percentual de contribuição de cada curva deconvoluída.

Tabela 4.10 – Dados da deconvolução dos espectros de FL dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$	C_1 (Violeta)		C_2 (Azul)		C_3 (Verde)		C_4 (Laranja)	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	(%)
$x = 0$	430	25,6	471	32,4	525	22,9	617	19,1
$x = 0,01$	430	32,6	471	38,2	525	18,4	617	10,8
$x = 0,02$	430	29,3	471	36,7	525	17,1	617	16,9
$x = 0,04$	430	34,1	471	38,7	525	22,2	617	5,0
$x = 0,08$	430	30,9	471	49,2	525	14,7	617	5,2

Adotando sempre o $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) como referência, verifica-se que dependendo da concentração de átomos de Ni , as amostras apresentaram distintas contribuições das componentes ou centro de cores nos espectros de fotoluminescência. Para facilitar a compreensão do efeito das diferentes concentrações da espécie substituinte na propriedade fotoluminescente do α - Ag_2WO_4 , os espectros de fotoluminescência das amostras foram analisados com base no somatório das contribuições de cores relativos as emissões mais (luz azul e violeta) ou menos energéticas (luz verde e laranja), associados a defeitos rasos e profundos, respectivamente.

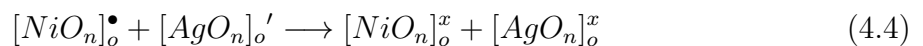
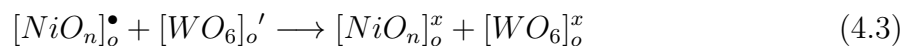
As conformações dos níveis dentro do *band gap* do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($x = 0$) parecem favorecer tanto os defeitos rasos, quanto os profundos, já que somatório das porcentagens de áreas dos componentes de emissões FL associadas a esses defeitos são praticamente equivalentes. À medida que maiores concentrações de íons Ni^{2+} foram empregadas na síntese das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ (exceto para $x = 0,02$), observou-se um aumento nas contribuições dos componentes de cores azul e violeta (associadas aos defeitos rasos) e diminuição de das emissões FL relacionados a buracos profundos (componentes de cores verde e laranja). Embora o $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0,02$ não esteja dentro dessa tendência, seu comportamento fotoluminescente foi similar as demais amostras com relação ao tungstato de prata puro, ou seja, maiores contribuições das componentes relativas as emissões FL mais energéticas e redução as contribuições de luz verde e laranja, Tabela 4.10.

Os átomos de Ni possivelmente também promoveram uma redistribuição dos níveis de energia interbandas, diminuindo a densidade de defeitos profundos dentro dos *clusters* de modo a desfavorecer as emissões FL (observado, principalmente, pela diminuição brusca nas intensidades das emissões FL do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0,08$ e pelo declínio das contribuições de componentes de cores verde e laranja observado para todas as soluções sólidas). Nesse contexto, os átomos de Ni influenciaram diretamente na estrutura do tungstato de prata ortorrômbico de modo a alterar o grau de ordem-desordem a médio

alcance.

Como demonstrado pelas análises de DRX e espectroscopias MR e IV (Secções 4.3 e 4.2, respectivamente), as soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) apresentaram maior organização a longa e curta distância, com relação ao correspondente puro (Ag_2WO_4). Assim, os estados de energia interbandas provavelmente resultam do efeito de ordem-desordem estrutural a médio alcance. Como discutido anteriormente, esses estados decorrem de distorções sobre os *clusters* de $[AgO_n]$ e $[WO_6]$, demonstrados pelos dados dos refinamentos de Rietveld (tênuas compressões ou expansões do volume da célula unitária e variações nas posições atômicas, Secção 4.1.1). Os espectros de FL apontaram que os átomos de *Ni* influenciaram na distribuição dos estados intermediários dentro do *gap* de modo a favorecer a formação mais pronunciada de defeitos rasos com relação aos buracos profundos.

Dessa maneira, a substituição de íons Ag^+ por Ni^{2+} parecem favorecer a formação de *clusters* ordenados de $[NiO_n]_{\bullet}$ na rede cristalina das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$). A carga residual positiva nos novos *clusters* $[NiO_n]$ propostos é baseado no fato de que dois íons Ag^+ precisam ser deslocados para a entrada de cada íon Ni^{2+} . A geração mais pronunciada de buracos (h^{\bullet}) pode justificar a redução da FL do α - Ag_2WO_4 a proporção que mais *clusters* de $[NiO_n]$ encontram-se presentes em sua estrutura, isso porque esses novos *clusters* parecem atuar como centros supressores das emissões FL, interagindo com elétrons provenientes dos *clusters* de $[WO_6]_{\circ}'$ e/ou $[AgO_n]_{\circ}'$ (neutralizando-os e contribuindo para a reorganização estrutural) e, conseqüentemente, reduzindo o número de recombinações $e' \rightarrow h^{\bullet}$, conforme representados pelas Equações 4.3 e 4.4:



Nestas equações, o expoente x indica *clusters* neutros, o \bullet indica *cluster* com um buraco e ($'$) representa *cluster* com um elétron, n é igual a 2, 4, 6 e/ou 7 para o *cluster* $[AgO_n]$, enquanto que para o *cluster* $[NiO_n]$ o n apresenta maiores possibilidades de valores 4 e/ou 7 (com base nos resultados do refinamento de Rietveld).

As emissões FL observadas em regiões menos energia do espectro FL do α - Ag_2WO_4 podem está relacionadas à distorções nos *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) [23]. Tais emissões também são observadas nos espectros de FL de outro óxidos metálicos complexos envolvendo diferentes *clusters* de prata [22,117,118]. Assim, as emissões FL nas regiões de luz verde e laranja podem está relacionadas com transições eletrônicas envolvendo *clusters*

de $[AgO_n]$, visto que a substituição de íons Ag^+ por Ni^{2+} , em maiores concentrações, levaram uma redução significativa das contribuições de emissões FL de luz verde e laranja.

Além da FL dos cristais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ estarem relacionada a distorções em *cluster* de $[WO_6]$ e $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e o surgimento e interação dos novos *clusters* de $[NiO_n]$, essa propriedade parece estar associada a alterações na morfologia e efeito de agregação das partículas. Os aspectos morfológicos são capazes de deslocar planos da rede de cristal, bem como partículas em agregados adjacentes, produzindo diferentes densidades de defeitos nos cristais [118]. Assim, as mudanças na forma e no tamanho das partículas podem ser considerado outro fator responsáveis pelos distintos espectros FL dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$, Figura 4.6.

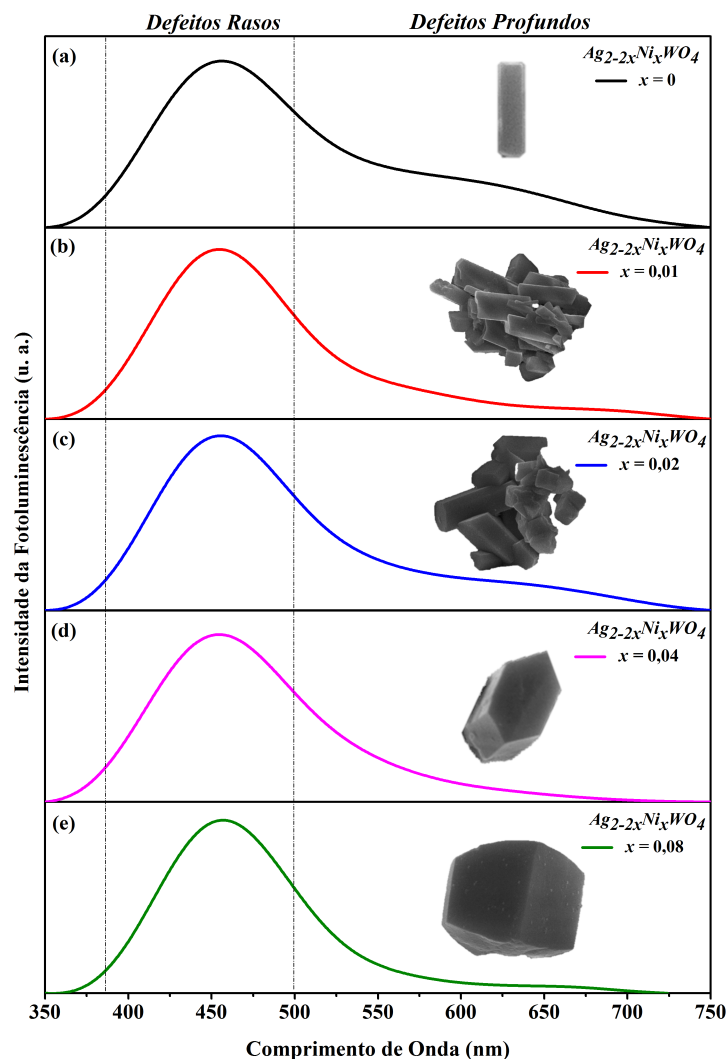


Figura 4.35 – Espectros de FL e evolução morfológica das partículas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

A Figura 4.6 ilustra as emissões FL dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ em função da morfologia das partículas com relação as respectivas concentrações de átomos de Ni , dado por x . Almeida *et al.* relataram que a substituição de íons Ca^{2+} por Zn^{2+} no

tungstato de cálcio aumenta suas emissões FL a temperatura ambiente devido a mudanças microestruturais e efeitos de agregação que ocasionam defeitos específicos nos cristais.

Na presente pesquisa, observou-se que baixas concentrações de átomos de *Ni* (soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0,01$ e $x = 0,02$) ocasionaram maior aglomeração das partículas com relação ao tungstato de prata puro, reduzindo as emissões FL relacionadas aos defeitos profundos, Figuras 4.6a a 4.6c, possivelmente o efeito de agregação das micropartículas origina defeitos superficiais e de interfaces que desfavorece tais emissões.

As soluções sólidas sintetizadas com maiores concentrações de íons Ni^{2+} , como foi dito, são compostas predominantemente por partículas na forma de hexágonos e microcubos facetados ($Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com $x = 0,04$ e $x = 0,08$, respectivamente). A introdução de átomos de *Ni* na estrutura do tungstato de prata, nessas concentrações, alterou a energia de superfície das partículas de modo que a evolução morfológica pode ser observada. As novas formas e tamanho dos cristais contribuem de maneira mais pronunciada para diminuição das emissões FL de luz verde e laranja, Figuras 4.6d e 4.6e. No entanto, mais estudos precisam ser realizados para melhor compreender as relações existentes entre morfologia e fotoluminescência destes sistemas.

Conclusão

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que:

- foi possível obter sistemas monofásicos do Ag_2WO_4 puro e soluções sólidas de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) pelo o método hidrotérmico de micro-ondas;
- os padrões de DRX mostraram que todos os pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$) apresentaram estruturas ortorrômbicas e organização a longa distância;
- os dados dos refinamentos de Rietveld apontaram a existência de distorções sob os *clusters* de $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7) e $[WO_6]$ dos materiais. As sutis alterações nos parâmetros de rede e nas coordenadas atômicas são indicativos dessas distorções e da incorporação do Ni na estrutura do tungstato de prata ortorrômbico, possivelmente originando *clusters* de $[NiO_4]$ e $[NiO_7]$;
- a detecção de dois picos nos espectros de IV das soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) relativo a ligação $Ni - O$ evidencia a inserção de átomos de Ni na rede cristalina do α - Ag_2WO_4 . Os espectros de MR e IV revelaram que esses materiais apresentam ordem a curto alcance;
- as micrografias de MEV mostraram que as diferentes concentrações de íons Ni^{2+} alteraram as energias de superfícies das partículas do tungstato de prata ortorrômbico de modo que distintas morfologias foram obtidas, nas condições estudadas;
- os valores da E_{gap} estimados por meio dos espectros de UV-vis, sugerem a existência de estados intermediários na região proibida. O surgimento desses níveis eletrônicos pode ser atribuído a presenças de defeitos estruturais sob *clusters* de $[WO_6]$ e $[AgO_n]$ ($n = 2, 4, 6$ e 7);
- os espectros de FL mostraram que as distintas concentrações de Ni^{2+} influenciaram na propriedade fotoluminescente do tungstato de prata. Os átomos de Ni alteraram a relação de ordem-desordem a média distância e favorecem emissões FL mais energéticas associada aos defeitos rasos.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Determinar quantitativamente o teor de Ni nas soluções sólidas $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,08$) por ICP-AES (Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente) de modo a correlacionar as concentrações teóricas e experimentais;
- Buscar informações mais aprofundadas em relação ao sítio de coordenação e estado de oxidação do Ni por meio de outras técnicas, tal como: XPS (Espectroscopia fotoeletrônica de raios X);
- Avaliar a atividade catalítica do α - Ag_2WO_4 , antes e após sua irradiação com feixe de elétrons, frente a oxidação de álcoois;
- Estudar o efeito da concentração dos íons Ni^{2+} nas propriedades fotocatalíticas do tungstato de prata na degradação da rodamina B;
- Realizar ensaios magnéticos nas amostras de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ para avaliar a influência dos íons Ni^{2+} nesta propriedade.

Apêndices

APÊNDICE A – Coordenadas Atômicas dos

$Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0,01 \leq x \leq 0,04$)

Tabela A.1 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,01$

Átomo	x	y	z
W1	0,254	0,000	0,525
W2	0,000	0,847	0,500
W3	0,000	0,138	0,500
Ag1	0,751	0,171	0,988
Ag2	0,235	0,818	0,009
Ag3	0,000	0,987	0,000
Ag4	0,000	0,653	0,000
Ag5	0,000	0,315	0,000
Ag6	0,000	0,509	0,500
O1	0,355	0,619	0,163
O2	0,369	0,390	0,234
O3	0,443	0,755	0,829
O4	0,412	0,278	0,796
O5	0,170	0,490	0,246
O6	0,416	0,485	0,845
O7	0,183	0,618	0,834
O8	0,210	0,407	0,880

Tabela A.2 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,02$

Átomo	x	y	z
W1	0,254	0,000	0,525
W2	0,000	0,847	0,500
W3	0,000	0,138	0,500
Ag1	0,751	0,171	0,988
Ag2	0,235	0,818	0,009
Ag3	0,000	0,987	0,000
Ag4	0,000	0,653	0,000
Ag5	0,000	0,315	0,000
Ag6	0,000	0,509	0,500
O1	0,362	0,619	0,170
O2	0,352	0,394	0,225
O3	0,434	0,757	0,851
O4	0,403	0,271	0,803
O5	0,174	0,50	0,247
O6	0,409	0,484	0,842
O7	0,180	0,618	0,845
O8	0,218	0,410	0,876

Tabela A.3 – Coordenadas atômicas do $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: $x = 0,04$

Átomo	x	y	z
W1	0,254	0,000	0,525
W2	0,000	0,847	0,500
W3	0,000	0,138	0,500
Ag1	0,751	0,171	0,900
Ag2	0,235	0,818	0,009
Ag3	0,000	0,987	0,000
Ag4	0,000	0,653	0,000
Ag5	0,000	0,315	0,000
Ag6	0,000	0,509	0,500
O1	0,383	0,628	0,162
O2	0,336	0,400	0,215
O3	0,421	0,747	0,807
O4	0,400	0,261	0,810
O5	0,188	0,502	0,242
O6	0,406	0,475	0,839
O7	0,185	0,615	0,854
O8	0,216	0,403	0,874

APÊNDICE B – Espectros de micro-Raman dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$)

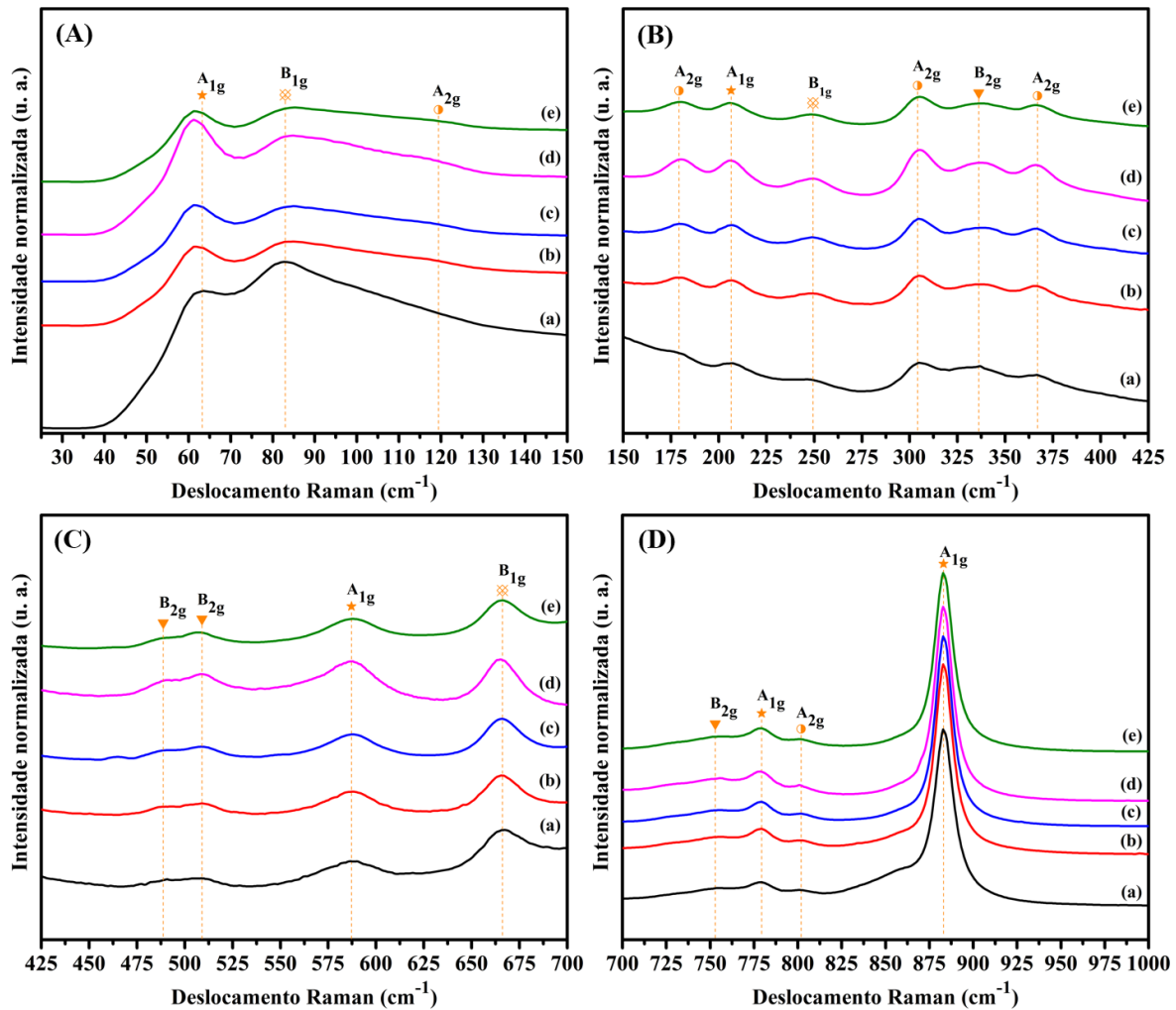


Figura B.1 – Espectros de MR dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$): ((A)) de 25 a 150 cm^{-1} , (B) de 150 a 425 cm^{-1} , (C) de 425 a 700 cm^{-1} e (D) de 425 a 1000 cm^{-1} , respectivamente. As linhas verticais indicam as posições relativas dos modos ativos Raman.

APÊNDICE C – Espectros de vibraçionais na região do infravermelho dos pós $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$)

A Figura C.1 mostra os espectro vibraçionais na região entre $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ ($0 \leq x \leq 0,08$).

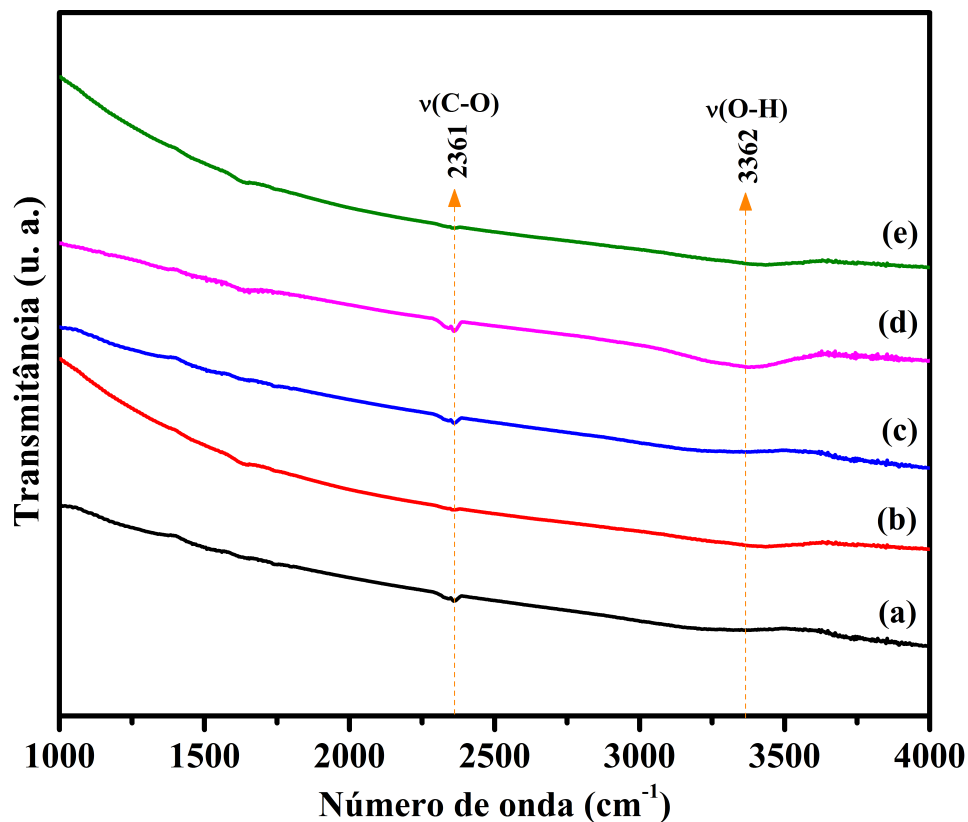


Figura C.1 – Espectros vibraçionais na região do infravermelho para os materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$: (a) $x = 0$; (b) $x = 0,01$; (c) $x = 0,02$; (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$ na região de $1000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Nos espectros de infravermelho no intervalo mencionado, foram detectados as bandas de absorção entre $2237 - 2365 \text{ cm}^{-1}$ e $3198 - 3631 \text{ cm}^{-1}$ que podem ser atribuídas aos estiramentos $\nu(C - O)$ pertencente ao CO_2 presente na atmosfera e $\nu(O - H)$ presente na molécula de água devido à umidade do ar, respectivamente [85].

APÊNDICE D – Imagens de MEV dos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$

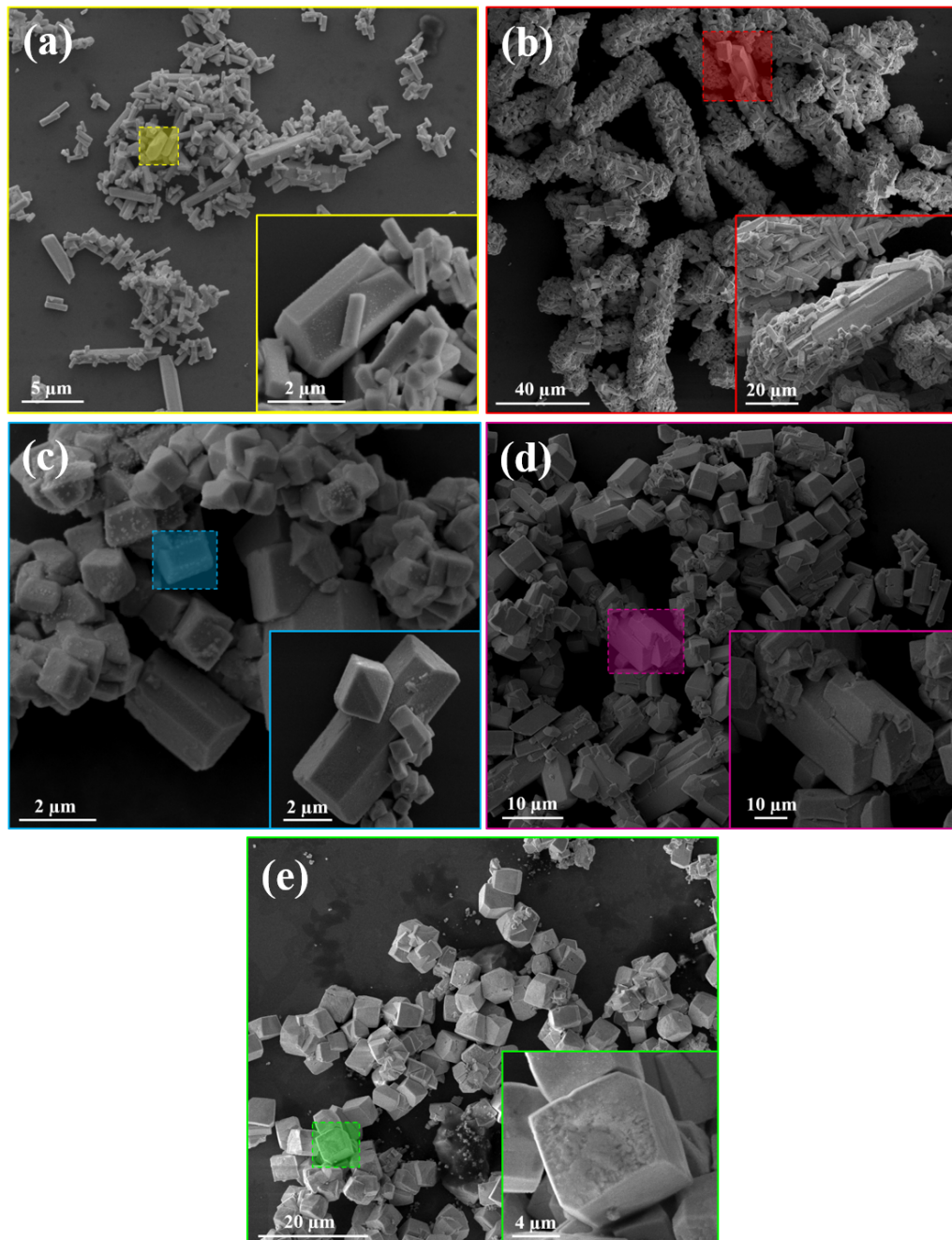


Figura D.1 – Imagens de MEV dos pós de $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$ com (a) $x = 0$, (b) $x = 0,01$, (c) $x = 0,02$ (d) $x = 0,04$ e (e) $x = 0,08$.

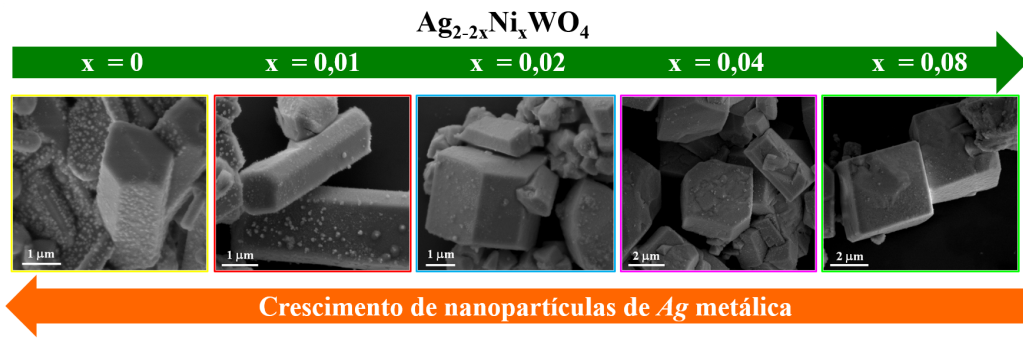


Figura D.2 – Crescimento de nanoestruturas de *Ag* metálica em função da concentração de *Ni*, dado por x nos materiais $Ag_{2-2x}Ni_xWO_4$.

Referências

- 1 ZARBIN, A. J. G. Química de nanomateriais. *Quim. Nova*, Scielo Brasil, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- 2 LUO, Z. et al. Controlled synthesis of different morphologies of $BaWO_4$ crystals via a surfactant-assisted method. *J. Cryst. Growth*, v. 300, n. 2, p. 523–529, 2007.
- 3 SHANG, H. et al. Doping effects in nanostructured cadmium tungstate scintillation films. *J. Lumin.*, v. 121, n. 2, p. 527–534, 2006.
- 4 ZHANG, J. et al. Structural investigation and scintillation properties of $Cd_{1-x}Zn_xWO_4$ solid solution single crystals. *Cryst. Eng. Comm.*, v. 17, p. 3503–3508, 2015.
- 5 HUANG, Y. S. et al. Growth and optical properties of high-quality and large-sized ultraviolet birefringent crystal of $Ba_{1-x}Sr_xB_2O_4$ ($x = 0.006 - 0.13$) solid solution. *J. Cryst. Growth*, v. 324, p. 255–258, 2011.
- 6 ALMEIDA, M. A. P. et al. Effect of Zn^{2+} ions on the structure, morphology and optical properties of $CaWO_4$ microcrystals. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer, v. 72, p. 1–7, 2014.
- 7 NOGUEIRA, I. C. et al. Rietveld refinement, morphology and optical properties of $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ crystals. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 46, p. 1434–1446, 2013.
- 8 KUZMIN, A.; PURANS, J. Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types. *Radiat. Meas.*, v. 33, n. 5, p. 583–586, 2001.
- 9 CAVALCANTE, L. S. et al. Cluster coordination and photoluminescence properties of α - Ag_2WO_4 microcrystals. *Inorg. Chem.*, ACS Publications, v. 51, n. 20, p. 10675–10687, 2012.
- 10 ZHANG, X. X. et al. Construction of silver tungstate multilevel sphere clusters by controlling the energy distribution on the crystal surface. *Cryst. Eng. Comm.*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 5, p. 1129–1138, 2015.
- 11 ZHANG, R. et al. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of rod-like nanosized silver tungstate. *Micro Nano Lett.*, IET, v. 7, n. 12, p. 1285–1288, 2012.
- 12 CHEN, H.; XU, Y. Photoactivity and stability of Ag_2WO_4 for organic degradation in aqueous suspensions. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier, 2014.
- 13 ROCA, R. A. et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties in α - Ag_2WO_4 crystals: Combining experimental data and theoretical insights. *Cata. Sci. Technol.*, 2015.
- 14 VIGNESH, K.; KANG, M. Facile synthesis, characterization and recyclable photocatalytic activity of $Ag_2WO_4@g-C_3N_4$. *Mater. Sci. Eng., B*, v. 199, p. 30–36, 2015.

- 15 LONGO, V. M. et al. Potentiated electron transference in α - Ag_2WO_4 microcrystals with Ag nanofilaments as microbial agent. *Phys. Chem. A*, ACS Publications, 2014.
- 16 DUTTA, D. P. et al. High adsorption capacity for cationic dye removal and antibacterial properties of sonochemically synthesized Ag_2WO_4 nanorods. *Eur. J. Inorg. Chem.*, v. 2014, p. 5724–5732, 2014.
- 17 SONG, Q.-W. et al. Efficient chemical fixation of CO_2 promoted by a bifunctional Ag_2WO_4/Ph_3P system. *Green Chem.*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 3, p. 1633–1638, 2014.
- 18 PAN, L.; LI, L.; CHEN, Y. Synthesis and electrocatalytic properties of microsized Ag_2WO_4 and nanoscaled MWO_4 ($M = Co, Mn$). *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, Springer, v. 66, n. 2, p. 330–336, 2013.
- 19 MUTHAMIZH, S. et al. Silver tungstate nanoparticles: Characterization and electrochemical sensing property. *Int. J. Chem. Tech. Res.*, v. 6, n. 6, p. 3392–3394, 2014.
- 20 FADEEVA, V. P. et al. Determination of organogenic elements in the composition of functional compounds and materials. *J. Struct. Chem.*, v. 55, p. 972–979, 2014.
- 21 WANG, X. et al. Hierarchically porous metastable β - Ag_2WO_4 hollow nanospheres: controlled synthesis and high photocatalytic activity. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 24, n. 16, p. 165602, 2013.
- 22 SANTANA, Y. V. B. D. et al. Silver molybdate and silver tungstate nanocomposites with enhanced photoluminescence. *Nanomaterials and Nanotechnology*, Intech Europe Janeza Trdine 9, Rijeka, 51000, Croatia, v. 4, 2014.
- 23 LONGO, E. et al. Toward an understanding of the growth of Ag filaments on α - Ag_2WO_4 and their photoluminescent properties: A combined experimental and theoretical study. *J. Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 18, p. 1229–1239, 2014.
- 24 BERG, A. J. Van den; JUFFERMANS, C. A. H. The polymorphism of silver tungstate Ag_2WO_4 . *J. Appl. Crystallogr.*, International Union of Crystallography, v. 15, n. 1, p. 114–116, 1982.
- 25 ANDRÉS, J. et al. Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on α - Ag_2WO_4 induced by electron irradiation. *Sci. Rep.*, Nature Publishing Group, v. 4, 2014.
- 26 PEREIRA, W. S. et al. Elucidating the real time Ag nanoparticle growth on α - Ag_2WO_4 during electron beam irradiation: experimental evidence and theoretical insights. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 7, p. 5352–5359, 2015.
- 27 POURMORTAZAVI, S. M. et al. Synthesis, structure characterization and catalytic activity of nickel tungstate nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, Elsevier, v. 263, p. 745–752, 2012.
- 28 RYU, J. H. et al. Microwave-assisted synthesis of nanocrystalline MWO_4 ($M : Ca, Ni$) via water-based citrate complex precursor. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 31, n. 6, p. 883–888, 2005.

- 29 PULLAR, R. C.; FARRAH, S.; ALFORD, N. *MgWO₄, ZnWO₄, NiWO₄ and CoWO₄ microwave dielectric ceramics*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, Elsevier, v. 27, n. 2, p. 1059–1063, 2007.
- 30 KUZMIN, A.; KALINKO, A.; EVARESTOV, R. A. First-principles LCAO study of phonons in *NiWO₄*. *Cent. Eur. J. Phys.*, Springer, v. 9, n. 2, p. 502–509, 2011.
- 31 PANDEY, P. K.; BHAVE, N. S.; KHARAT, R. B. Structural, optical, electrical and photovoltaic electrochemical characterization of spray deposited *NiWO₄* thin films. *Electrochim. Acta*, Elsevier, v. 51, n. 22, p. 4659–4664, 2006.
- 32 MANCHEVA, M. N. et al. Direct mechanochemical synthesis of nanocrystalline *NiWO₄*. *Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 111, n. 3, p. 1101–1104, 2007.
- 33 KEELING, R. O. The structure of *NiWO₄*. *Acta Crystallogr.*, International Union of Crystallography, v. 10, n. 3, p. 209–213, 1957.
- 34 NIU, L. et al. Simple synthesis of amorphous *NiWO₄* nanostructure and its application as a novel cathode material for asymmetric supercapacitors. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, ACS Publications, v. 5, n. 16, p. 8044–8052, 2013.
- 35 FARSI, H.; HOSSEINI, S. A. The electrochemical behaviors of methylene blue on the surface of nanostructured *NiWO₄* prepared by coprecipitation method. *J. Solid State Electrochem.*, Springer, v. 17, n. 7, p. 2079–2086, 2013.
- 36 BEG, M. A.; JAIN, A.; GHOUSE, K. M. Studies on silver tungstate-mercuric iodide reaction in solid state. *J. Solid State Chem.*, Elsevier, v. 75, n. 1, p. 1–6, 1988.
- 37 TURKOVIC, A. et al. High temperature raman spectroscopy of silver tetratungstate, *Ag₈W₄O₁₆*. *Mater. Res. Bull.*, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 189–195, 1977.
- 38 SLADE, P. G. Variations in contact resistance resulting from oxide formation and decomposition in *Ag – W* and *Ag – WC – C* contacts passing steady currents for long time periods. *IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol.*, IEEE, v. 9, n. 1, p. 3–16, 1986.
- 39 TAWDE, D.; SRINIVAS, M.; MURTHY, K. V. R. Effect of lead source and cerium (III) doping on structural and photoluminescence properties of *PbWO₄* microcrystallites synthesized by hydrothermal method. *Phys. Status Solidi A*, Wiley Online Library, v. 208, n. 4, p. 803–807, 2011.
- 40 CUI, X. et al. Selective synthesis and characterization of single-crystal silver molybdate/tungstate nanowires by a hydrothermal process. *Chem. Eur. J.*, Wiley Online Library, v. 10, n. 1, p. 218–223, 2004.
- 41 SCZANCOSKI, J. C. *Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de SrMoO₄ processados em sistemas hidrotérmicos*. Tese de doutorado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2011.
- 42 KEYSON, D. et al. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of *Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃* powders. *J. Mater. Process. Technol.*, Elsevier, v. 189, n. 1, p. 316–319, 2007.

- 43 SILVELENE, A. S. *Síntese Química e Calcinação por Micro-ondas de Pós Nanoestruturados de Alumina*. Dissertação de mestrado — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, 2010.
- 44 ZHU, Y. J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. *Chem. Rev.*, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014.
- 45 SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. *Quim. Nova*, Scielo Brasil, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002.
- 46 BRAGA A. N. S. SIMÕES, V. N.; GAMA, L. Síntese de zeólitas pelo método hidrotérmico assistido por microondas: Uma revisão da literatura. *Rev. Eletrônica Mater. Processos*, v. 7, n. 3, 2012.
- 47 SUTTON, W. H. Microwave processing of ceramic materials. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, American Ceramic Society, v. 68, n. 2, p. 376–386, 1989.
- 48 LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, v. 50, n. 314, p. 138, 2004.
- 49 SANTOS, M. A. et al. Contribution of structural order disorder to the green photoluminescence of $PbWO_4$. *Phys. Rev. B*, APS, v. 75, n. 16, p. 165105, 2007.
- 50 MOREIRA, M. L. *Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem*. Tese de doutorado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2010.
- 51 KORZHIK, M. V. et al. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in $PbWO_4$ single crystals. *Phys. Status Solidi A*, Wiley Online Library, v. 154, n. 2, p. 779–788, 1996.
- 52 LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. *Phys. Rev. B*, APS, v. 33, n. 12, p. 8649, 1986.
- 53 LONGO, V. M. et al. Understanding the origin of photoluminescence in disordered $Ca_{0.60}Sr_{0.40}WO_4$: An experimental and first-principles study. *Chem. Phys.*, Elsevier, v. 334, n. 1, p. 180–188, 2007.
- 54 TANG, J.; ZOU, Z.; YE, J. Photophysical and photocatalytic properties of $AgInW_2O_8$. *Phys. Chem. B*, ACS Publications, v. 107, n. 51, p. 14265–14269, 2003.
- 55 TANG, J.; YE, J. Correlation of crystal structures and electronic structures and photocatalytic properties of the W-containing oxides. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 15, p. 4246–4251, 2005.
- 56 LEMOS, P. S. *Síntese e estudo das propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas dos cristais de $\alpha-Ag_{2-2x}M_xWO_4$ ($M = Mg$ e Zn)*. Dissertação de mestrado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2014.
- 57 MURNI, S. Z. M. et al. Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4 ; $M = Ni, Ba, Bi$) synthesized by a sucrose-templated method. *Chem. Cent. J.*, Chemistry Central Ltd, v. 7, n. 1, p. 80, 2013.
- 58 HE, H. Y. Luminescence properties of $NiWO_4$ powders and films prepared with novel methods. *Mater. Res. Innovations*, Maney Publishing, v. 12, n. 3, p. 138–141, 2008.

- 59 JOHNSON, L. F.; DIETZ, R. E.; GUGGENHEIM, H. J. Optical maser oscillation from Ni^{2+} in MgF_2 involving simultaneous emission of phonons. *Phys. Rev. Lett.*, v. 11, p. 318–320, 1963.
- 60 MARTINS, E. et al. De-excitation mechanisms of the 3T_2 excited state in $BaLiF_3 : Ni^{2+}$ crystals. *J. Physics. Chem. Solids*, v. 58, n. 4, p. 655–658, 1997.
- 61 OETLIKER, U.; RILEY, M. J.; GUDEL, H. U. Excited state spectroscopy of Ni^{2+} doped chloride and fluoride lattices. *J. Lumin.*, Elsevier, v. 63, n. 1, p. 63–73, 1995.
- 62 MURUGADOSS, G.; KUMAR, M. R. Synthesis and optical properties of monodispersed Ni^{2+} -doped ZnS nanoparticles. *Appl. Nanosci.*, Springer, v. 4, n. 1, p. 67–75, 2014.
- 63 WENGER, O. S.; BENARD, S.; GUDEL, H. U. Crystal field effects on the optical absorption and luminescence properties of Ni^{2+} -doped chlorides and bromides: Crossover in the emitting higher excited state. *Inorg. Chem.*, ACS Publications, v. 41, n. 23, p. 5968–5977, 2002.
- 64 SUN, Q.; ZENG, Y.; ZUO, K. Different magnetic properties of rhombohedral and cubic Ni^{2+} doped indium oxide nanomaterials. *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 1, n. 4, p. 042102, 2011.
- 65 PAZHANIVELU, V.; SELVADURAI, A. P. B.; MURUGARAJ, R. Effect of Ni doping on structural, morphological, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ dilute magnetic semiconductors. *J. Supercond. Novel Magn.*, Springer, v. 27, n. 7, p. 1737–1742, 2014.
- 66 KUMAR, Y. et al. Effect of Ni doping on structural and dielectric properties of $BaTiO_3$. *Indian J. Eng. Mater. S.*, v. 16, n. 6, p. 390–394, 2009.
- 67 GAO, G. et al. Broadband NIR photoluminescence from Ni^{2+} -doped nanocrystalline $Ba - Al$ titanate glass ceramics. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 22, p. 2582–2588, 2012.
- 68 COSTA, G. K. B. et al. Optical and structural properties of Ni -doped magnesium gallate polycrystalline samples. *J. Alloys Compd.*, Springer, v. 534, p. 110–114, 2012.
- 69 THI, T. M. et al. The effect of polyvinylpyrrolidone on the optical properties of the Ni -doped ZnS nanocrystalline thin films synthesized by chemical method. *J. Nanomater.*, Hindawi Publishing Corp., v. 2012, p. 3, 2012.
- 70 OLIVEIRA, L. H. et al. Structural refinement and photoluminescence properties of irregular cube-like $Ca_{1-x}Cu_xTiO_3$ microcrystals synthesized by the microwave–hydrothermal method. *Mater. Chem. Phys.*, Elsevier, v. 136, n. 1, p. 130–139, 2012.
- 71 GOMES, S. A. P. *Comparação entre métodos de identificação de plantas com respostas ao degrau monotonicamente crescentes e sintonia de controladores PID*. Dissertação de mestrado — Universidade Federal do Rio De Janeiro - UFRJ, 2008.
- 72 CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Fundamentals of materials science and engineering : an integrated approach*. [S.l.]: Wiley, 2012.

- 73 TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 34, p. 210–213, 2001.
- 74 SAKATA, M.; COOPER, M. J. An analysis of the Rietveld profile refinement method. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 12, p. 554, 1979.
- 75 BISH, D. L.; HOWARD, S. A. Qualitative phase analysis using the Rietveld method. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 21, p. 86, 1988.
- 76 JANSEN, E.; SCHAFER, W.; WILL, G. R values in analysis of powder diffraction data using rietveld refinement. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 27, p. 492, 1994.
- 77 LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. General structure analysis system (GSAS). *Los Alamos National Laboratory Report LAUR*, p. 86–748, 1994.
- 78 THOMPSON, P.; COX, D. E.; HASTINGS, J. B. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 2, p. 79–83, 1987.
- 79 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAL, A. P. Correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 27, p. 892–900, 1994.
- 80 STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, v. 32, p. 281–289, 1999.
- 81 SANTOS, C. C. *Fônons nos sistemas RVO_4 e $La_{1-x}Ce_xPO_4$* . Dissertação de mestrado — Universidade Federal do Ceará - UFC, 2006.
- 82 RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Rev. Bras. Ens. Fis.*, Scielo Brasil, v. 34, n. 4, 2012.
- 83 MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A.; TEMPERINI, M. L. A. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. *Qui. Nova*, v. 28, p. 289–295, 2005.
- 84 NOGUEIRA, I. C. *Fotoluminescência dos compostos $(Ba_{1-x}Sr_x)MoO_4$ sintetizados com diferentes solventes*. Tese de doutorado — Universidade Federal de São Carlos-UFSCar, 2013.
- 85 CAVALCANTE, L. S. *Ordem-desordem: uma avaliação estrutural do $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$* . Tese de doutorado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2009.
- 86 DIAZ, J. C. C. A. *Influência da adição de $BaTiO_3$ nas propriedades estruturais, elétricas e anelásticas de cerâmicas piezoelétricas de $Ba_{0,5}Na_{0,5}TiO_3 - BaTiO_3$* . Dissertação de mestrado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2014.
- 87 EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física Quântica*. [S.l.]: Rio de Janeiro, 2001.
- 88 FORCHINI, M. *Síntese e determinação da afinidade eletrônica, potencial de ionização e energia de banda proibida de polímeros eletroluminescente*. Dissertação de mestrado — Universidade de São Paulo- USP, 2004.
- 89 LONGO, V. M. *Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas $SrTiO_3$ e $SrZrO_3$ ordem e desordem estrutural*. Tese de doutorado — Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, 2008.

- 90 WOOD, D. L.; TAUC, J. S. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. *Phys. Rev. B*, APS, v. 5, n. 8, p. 3144, 1972.
- 91 NOWAK, M.; KAUCH, B.; SZPERLICH, P. Determination of energy band gap of nanocrystalline *SbSI* using diffuse reflectance spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, AIP, v. 80, n. 4, p. 046107–046107, 2009.
- 92 PHILIPS-INVERNIZZI, B.; DUPONT, D.; CAZE, C. Bibliographical review for reflectance of diffusing media. *Optical Engineering*, International Society for Optics and Photonics, v. 40, n. 6, p. 1082–1092, 2001.
- 93 MARQUES, V. S. et al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of *CaMoO₄* crystals and their optical properties. *Cryst. Growth Des.*, ACS Publications, v. 10, n. 11, p. 4752–4768, 2010.
- 94 KIM, D. W. et al. Photophysical and photocatalytic properties of *Ag₂M₂O₇* (*M* = *Mo*, *W*). *J. Am. Ceram. Soc.*, Wiley Online Library, v. 93, n. 11, p. 3867–3872, 2010.
- 95 CAVALCANTE, L. S. et al. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of *CaWO₄* crystals. *Cryst. Eng. Comm.*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012.
- 96 NUCCI, N. V.; VANDERKOOI, J. M. Effects of salts of the hofmeister series on the hydrogen bond network of water. *J. Mol. Liq.*, v. 143, p. 160–170, 2008.
- 97 SKARSTAD, P. M.; GELLER, S. $W_4O_{16}^{8-}$ polyion in the high temperature modification of silver tungstate. *Mater. Res. Bull.*, Elsevier, v. 10, n. 8, p. 791–799, 1975.
- 98 GEORGE, T.; JOSEPH, S.; S., M. Synthesis and characterization of nanophased silver tungstate. *Pramana*, Springer, v. 65, n. 5, p. 793–799, 2005.
- 99 CAVALCANTE, L. S. et al. Local electronic structure, optical band gap and photoluminescence (PL) properties of *Ba(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃* powders. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, Elsevier, v. 16, n. 3, p. 1035–1045, 2013.
- 100 MARQUES, A. P. A. et al. Effect of the order and disorder of *BaMoO₄* powders in photoluminescent properties. *J. Fluoresc.*, Springer, v. 18, n. 1, p. 51–59, 2008.
- 101 KHOBRADE, N. et al. Structural, optical and microwave dielectric properties of *Sr_{1-x}Ca_xWO₄* ceramics prepared by the solid state reaction route. *Ceram. Int.*, Elsevier, v. 39, n. 8, p. 9627–9635, 2013.
- 102 FIGUEIREDO, A. T. et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT: Sm. *Chem. Mater.*, ACS Publications, v. 18, n. 12, p. 2904–2911, 2006.
- 103 FROST, R. L.; DUONG, L.; WEIER, M. Raman microscopy of selected tungstate minerals. *Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc.*, Elsevier, v. 60, n. 8, p. 1853–1859, 2004.
- 104 PRIYA, A.; SINHA, E.; ROUT, S. K. Structural, optical and microwave dielectric properties of *Ba_{1-x}Sr_xWO₄* ceramics prepared by solid state reaction route. *Solid State Sci.*, Elsevier, v. 20, p. 40–45, 2013.

- 105 HOSONO, M. et al. Structure and ionic conductivity of rapidly quenched $AgI - Ag_2WO_4$ superionic conductor glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, Elsevier, v. 244, n. 1, p. 81–88, 1999.
- 106 MACZKA, M. et al. Vibrational characteristics of new double tungstates $Li_2M^{II}(WO_4)_2$ ($M = Co, Ni$ and Cu). *J. Raman Spectrosc.*, Wiley Online Library, v. 33, n. 1, p. 56–61, 2002.
- 107 LI, B.; AI, M.; XU, Z. Mesoporous $\beta-Ni(OH)_2$: synthesis and enhanced electrochemical performance. *Chem. Commun.*, Royal Society of Chemistry, v. 46, n. 34, p. 6267–6269, 2010.
- 108 SIRIWONG, P. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and optical properties of wolframite $ZnWO_4$ nanorods. *Cryst. Eng. Comm.*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 5, p. 1564–1569, 2011.
- 109 CLARK, G. M.; DOYLE, W. P. Infra-red spectra of anhydrous molybdates and tungstates. *Spectrochim. Acta*, Elsevier, v. 22, n. 8, p. 1441–1447, 1966.
- 110 CHENG, L. et al. Photoswitches of one-dimensional Ag_2MO_4 ($M = Cr, Mo$, and W). *Phys. Chem. C*, v. 113, p. 1764–1768, 2009.
- 111 LONGO, E. et al. Direct in situ observation of the electron-driven synthesis of Ag filaments on $\alpha-Ag_2WO_4$ crystals. *Sci. Rep.*, Nature Publishing Group, v. 3, 2013.
- 112 SUGIMOTO, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, Elsevier, v. 28, p. 65–108, 1987.
- 113 TRANQUILIN, R. L. *Estudo das propriedades estruturais, ópticas e fotocatalíticas do $PbMoO_4$ por intermédio do método hidrotermal*. Tese de doutorado — Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - UNESP, 2013.
- 114 MOREIRA, M. L. et al. Synthesis of fine micro-sized $BaZrO_3$ powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. *Cryst. Growth Des.*, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 833–839, 2008.
- 115 PENN, R. L.; SOLTIS, J. A. Characterizing crystal growth by oriented aggregation. *Cryst. Eng. Comm.*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 8, p. 1409–1418, 2014.
- 116 LIANG, C. et al. Polyhedral Fe_3O_4 nanoparticles for lithium ion storage. *New J. Chem.*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 4, p. 2651–2656, 2015.
- 117 BOTELHO, G. et al. Experimental and theoretical study on the structure, optical properties, and growth of metallic silver nanostructures in Ag_3PO_4 . *Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 119, n. 11, p. 6293–6306, 2015.
- 118 GOUVEIA, A. F. et al. Experimental and theoretical investigations of electronic structure and photoluminescence properties of $\beta-Ag_2MoO_4$ microcrystals. *Inorg. Mater.*, ACS Publications, v. 53, n. 11, p. 5589–5599, 2014.
- 119 LEITE, E. R.; RIBEIRO, C. *Crystallization and growth of colloidal nanocrystals*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.

- 120 PORTA, F. A. L. et al. Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method. *J. Alloys Compd.*, Elsevier, v. 556, p. 153–159, 2013.
- 121 BOMIO, M. R. D. et al. Structural refinement, growth mechanism, infrared/raman spectroscopies and photoluminescence properties of $PbMoO_4$ crystals. *Polyhedron*, Elsevier, v. 50, n. 1, p. 532–545, 2013.
- 122 LONGO, V. M. et al. Hierarchical assembly of $CaMoO_4$ nano-octahedrons and their photoluminescence properties. *Phys. Chem. C*, ACS Publications, v. 115, n. 13, p. 5207–5219, 2011.
- 123 CAVALCANTE, L. S. et al. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of $CaWO_4$ crystals. *Cryst. Eng. Comm.*, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 3, p. 853–868, 2012.
- 124 KROGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *J. Phys. C Solid State*, Elsevier, v. 3, p. 307–435, 1956.
- 125 BLASSE, G.; WIEGEL, M. The luminescence of MoO_3 and WO_3 : a comparison. *J. Alloys Compd.*, Elsevier, v. 224, n. 2, p. 342–344, 1995.
- 126 SOKOLENKO, E. V. et al. Luminescent properties of oxygen-disordered scheelite-structure tungstates. *Inorg. Mater.*, v. 34, p. 499–502, 1998.
- 127 SINEL'NIKOV, B. M.; SOKOLENKO, E. V.; ZVEKOV, V. The nature of green luminescence centers in scheelite. *Inorg. Mater.*, Springer, v. 32, n. 9, p. 999–1001, 1996.
- 128 SHIVAKUMARA, C. et al. Scheelite-type MWO_4 ($M = Ca, Sr$, and Ba) nanophosphors: Facile synthesis, structural characterization, photoluminescence, and photocatalytic properties. *Mater. Res. Bull.*, Elsevier, v. 61, p. 422–432, 2015.
- 129 ZHANG, F. et al. Room-temperature preparation, characterization, and photoluminescence measurements of solid solutions of various compositionally-defined single-crystalline alkaline-earth-metal tungstate nanorods. *Chem. Mater.*, ACS Publications, v. 20, n. 17, p. 5500–5512, 2008.