

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Tese de Doutorado

**Estudos das Correlações Microestruturais, Eletrônicas e Ópticas
do BaZrO₃ Dopado com Terras Raras**

Rafael Uarth Fassbender

Pelotas, 2022

Rafael Uarth Fassbender

Estudos das Correlações Microestruturais, Eletrônicas e Ópticas
do BaZrO₃ Dopado com Terras Raras

Texto referente à tese de doutorado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Mario Lucio Moreira

Coorientador: Dra. Verônica de Carvalho Teixeira

Pelotas, 2022

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

F249e Fassbender, Rafael Uarth

Estudos das correlações microestruturais, eletrônicas e ópticas do BaZrO₃ dopado com terras raras / Rafael Uarth Fassbender ; Mario Lucio Moreira, orientador ; Verônica de Carvalho Teixeira, coorientadora. — Pelotas, 2022.

114 f. : il.

Tese (Doutorado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

1. Hidrotérmico assistido por microondas. 2. Perovskitas. 3. Zirconato de Bário. 4. Campo cristalino. I. Moreira, Mario Lucio, orient. II. Teixeira, Verônica de Carvalho, coorient. III. Título.

CDD : 537.52

Rafael Uarth Fassbender

Título: Estudos das Correlações Microestruturais, Eletrônicas e Ópticas do BaZrO₃
Dopado com Terras Raras

Tese de Doutorado aprovado, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26 de agosto de 2022

Banca examinadora:

Mario Lucio Moreira (Orientador)

Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Cristiane Wienke Raubach

Doutora em Química
Universidade Federal de Pelotas

Luis Fernando da Silva

Doutor em Ciências
Universidade Federal de São Carlos

José Rafael Bordin

Doutor em Ciências
Universidade Federal de Pelotas

Sergio da Silva Cava

Doutor em Química
Universidade Federal de Pelotas

Tatiana Martelli Mazzo

Doutora em Química
Universidade Federal de São Carlos

Pedro Lovato Gomes Jardim (Suplente)

Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

“A arte não é um trabalho manual, ela é a transmissão de sentimentos que o artista experimentou.”

LEON TOLSTOI.

*A minha esposa, Larissa Pires Bilhalba e ao meu filho, Raul
Bilhalba Fassbender.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Larissa, minha esposa e amiga, por estar sempre presente em todos os momentos ao longo dessa jornada.

Agradeço ao Raul, meu filho, que mesmo ainda pequeno, já acostumou com minhas ausências constantes durante o doutorado.

Agradeço aos meus pais e a minha irmã, por acreditarem em mim e depositarem todas as suas energias para que eu concluísse este trabalho.

Gostaria de agradecer ao meu orientador Mário, por tanto me incentivar e acreditar em minha capacidade.

Agradeço minha coorientadora Verônica, que mesmo distante, não mediu esforços para me ajudar e me incentivar a concluir este ciclo.

A todos os meus amigos e familiares, por me apoiarem e aceitarem minhas ausências.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa de estudos e pelo auxílio financeiro para viagens e congressos.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Gostaria também de agradecer os laboratórios de pesquisa que foram utilizados durante o desenvolvimento deste trabalho - CCAF, LNLS, Centro de Microscopia(Furg).

RESUMO

FASSBENDER, Rafael, **Estudos das Correlações Microestruturais, Eletrônicas e Ópticas do BaZrO₃ Dopado com Terras Raras** 2022, 112p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2022.

O melhor entendimento das propriedades estruturais de um material, permite a construção de dispositivos eletrônicos e ópticos para as mais diversas aplicações tecnológicas, como diodos emissores de luz, transistores a laser, sensores de gás e células solares. Este trabalho apresenta um estudo experimental sobre as distorções locais ou periódicas da estrutura e conseqüentemente da estrutura eletrônica do composto Zirconato de Bário BaZrO₃ (BZO) no seu estado puro e codopado com os íons Terras Raras Têrbio (Tb) e Itérbio (Yb), sintetizado via método hidrotérmico assistido por micro-ondas em forma de pó, resultando em propriedades ópticas específicas e dependentes dos parâmetros estruturais e eletrônicos do material. As amostras co-dopadas foram preparadas por meio de solução sólida com os íons Tb e Yb obedecendo o modelo de substituição 2ⁿ gerando um sistema Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}YbO₃ sendo (x = 1% e y = 1, 2, 4, 8%) em mol. A investigação estrutural por difração de raios x demonstra que a principal fase cristalina em todas as amostras é a fase cúbica do BZO, com eventual presença de fases secundárias de BaCO₃ e KCl. Os resultados da espectroscopia Raman apresentaram modos vibracionais associados às estruturas secundárias e às distorções na rede cristalina geradas pela presença dos dopantes na matriz do BZO cúbico. As micrografias indicaram para as amostras com altas concentrações de dopantes, a diminuição e a perda da regularidades na forma decaoctahedral dos cristais. A análise de absorção de raios x ao redor das bordas *L_{II}* e *L_{III}* dos átomos de Zircônio, mostrou que através da razão entre as intensidades dos picos das bordas, os íons dopantes induzem distorções estruturais no *cluster* ZrO₆ do composto. Os espectros de absorbância difusa indicaram pequenas alterações nos *band gaps* das amostras. Esses efeitos de distorções estruturais estão relacionados ao efeitos de campo cristalino octaédrico presente no composto associados aos efeitos de acoplamento spin-órbita em níveis de energia. Transições típicas de Tb³⁺ e Yb³⁺ foram identificadas nos espectros de fotoluminescência, confirmando a presença dos dopantes na matriz do BZO. Esse estudo detalhado dos processos estruturais e eletrônicos estabelece uma base sólida para estudos futuros de aplicações tecnológicas envolvendo o composto BZO puro e codopado.

Palavras Chave: Hidrotérmico assistido por microondas, Perovskitas, Zirconato de Bário, Campo Cristalino

ABSTRACT

FASSBENDER, Rafael, **Growth of Scintillating Crystals of BaZrO₃ Doped with Rare Earths via Microwave** 2022, 112p. Thesis (Doctorate Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2022.

Materials science is currently seeking a better understanding of the properties physicochemicals of advanced compounds. The best understanding of structural properties of a material, allows the construction of electronic and optical devices for the more diverse technological applications, such as light emitting diodes, laser transistors, gas sensors and solar cells. This work presents an experimental study on the local and global distortions of the structural and electronic levels of the composite Zirconate of Barium BaZrO₃ (BZO) in its pure state and codoped with Rare Earth ions Terbium (Tb) and Ytterbium (Yb), synthesized via the microwave assisted hydrothermal method in the form of ceramic powder. Non pure samples were doped in solid solution with Tb ions and Yb obeying the 2ⁿ substitution model generating a Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}YbO₃ system, being (x = 1% e y = 1, 2, 4, 8%) in mol. Structural investigation by x-ray diffraction demonstrates that the main crystalline phase in all samples is the cubic phase of BZO, with some secondary phases of BaCO₃ and KCl. The results of Raman spectroscopy presented vibrational modes associated with secondary structures and distortions in the crystal lattice generated by the presence of dopants in the cubic BZO matrix. The micrographs indicated for samples with high concentrations of dopants, the decrease and the loss of regularity of the crystals. The analysis of x-ray absorption around the edges. of the *L_{II}* and *L_{III}* of the Zirconium acts, showed that through the ratio between the intensities of the edge peaks, the doping ions induce structural distortions in the ZrO₆ cluster of the compost. Diffuse absorbance spectra indicated small changes in band sample gaps. These effects of structural distortions are related to the effects of octahedral crystalline field present in the compound associated with coupling effects spin-orbit in energy levels. Typical Tb³⁺ and Yb³⁺ transitions have been identified in the photoluminescence spectra, confirming the presence of dopants in the BZO. This detailed study of structural and electronic processes lays a foundation solid for future studies of technological applications involving pure BZO compound and codoped.

Key-words: Microwave hydrothermal assisted, Perovskites, Barium Zirconate, Crystalline Field

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Motivação	23
2 Revisão Bibliográfica	25
2.1 Sistema Hidritérmico Assistido por Micro-ondas	25
2.2 Zirconato de Bário (BaZrO_3)	31
2.3 Campo Cristalino	32
2.4 Luminescência	34
2.5 Deslocamento Stokes e Anti-Stokes	38
2.6 Íons Terras Raras	40
2.7 Elementos Yb e Tb	45
2.7.1 Íon Yb^{3+}	45
2.7.2 Íon Tb^{3+}	45
2.8 Conversão de Energia em Íons Terras Raras	47
2.8.1 Upconversion	48
2.8.2 Downconversion	49
2.9 Modelo de Transferência de Energia entre os Íons Tb^{3+} e Yb^{3+}	51
3 OBJETIVOS	57
3.1 Objetivo Geral	57
3.2 Objetivos Específicos	57
4 MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1 Preparo das suspensões e processamento	59
4.2 Caracterizações	62
4.2.1 Difração de Raios X (DRX)	63
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
4.2.3 Espectroscopia Raman	65
4.2.3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo a Borda de Absorção (XAS)	65

4.2.4	Espectroscopia de Fotoluminescência	66
4.2.5	Espectroscopia de Absorbância Difusa (DAS)	66
4.2.6	Luminescência Óptica estimulada por Raios X (XAS - XEOL)	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
5.0.1	Difração de Raios X	69
5.0.2	Espectroscopia Raman	72
5.0.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	73
5.0.4	Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo a Borda (XANES)	74
5.0.5	Fotoluminescência	79
5.0.6	Espectroscopia de Absorbância Difusa (DAS)	80
5.0.7	Luminescência Óptica estimulada por Raios-X (XAS-XEOL)	83
6	CONCLUSÕES	87
A	APÊNDICE A - Influência do Mineralizador na Cristalização do BZO Puro	89
B	APÊNDICE B - Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de BZO Puras Sob Influências do Agente Mineralizador	95
C	APÊNDICE C - Conclusões Prévias	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Orientação e desorientação simbólica dos dipolos de H ₂ O a partir da interação com o campo eletromagnético.	27
2.2 Esquema do aparato HAM, adaptado a partir do forno de microondas caseiro.	29
2.3 Forno micro-ondas hidrotermal (HAM).	30
2.4 Estrutura cristalina da perovskita BaZrO ₃	32
2.5 Íon metálico em estrutura octaédrica coordenado por seis átomos ligantes e seus respectivos desdobramentos do orbital <i>d</i>	33
2.6 Respectivos desdobramentos do orbital <i>4f</i> para um íon lantânico presente em uma matriz octaédrica.	34
2.7 Processo de excitação e emissão de um material hipotético.	37
2.8 Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência Stokes.	39
2.9 Representação esquemática do deslocamento de Stokes.	39
2.10 Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência Anti-Stokes.	40
2.11 Representação esquemática do deslocamento Anti-Stokes.	40
2.12 Distribuições radial das cargas do íon (Gadolínio) usado como referência para os demais íons TR.	43
2.13 Diagrama dos níveis de energia <i>4f¹³</i> do ion Yb ³⁺	46
2.14 Diagrama simplificado dos níveis de energia do ion Tb ³⁺ sob excitação de 980nm.	47
2.15 Esquema dos processos <i>upconversion</i> de energia. As setas de sentido para cima representam absorções fotônicas da rede e as de sentido para baixo indicam os decaimentos fotônicos. (a) Absorção de estado excitado, (b) Absorção de dois fótons, (c) Transferência de energia cooperativa, (d) Transferência de energia sequencial e em (d) Relaxação cruzada.	49
2.16 Esquema dos processos <i>Downconversion</i> de energia. As setas de sentido para cima representam absorções fotônicas da rede e as de sentido para baixo indicam os decaimentos fotônicos. (a) Emissão em cascata, (b) Transferência de energia cooperativa, (c) Transferência assistida por fônons, (d) Transferência de energia sequencial e em (d) Relaxação cruzada.	50
2.17 Modelo esquemático dos níveis de energia para um sistema co-dopado com íons Tb ³⁺ /Yb ³⁺	52
2.18 Modelo esquemático dos níveis de energia para um sistema co-dopado com íons Tb ³⁺ /Yb ³⁺	54

4.1	Fluxograma da rota sintética das amostras na forma de pó de BZO puro, ao intermédio do método HAM com uma temperatura fixa de 140°C.	62
4.2	Fluxograma do processo de síntese das amostras de BZO codopadas com Tb e Yb através do método HAM.	63
5.1	Difratogramas das amostras da fase BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó. (♦) indica fases de BaCO ₃ ; (▼) indica a presença de KCL.	69
5.2	Difratogramas dos picos principais das amostras da fase BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó.	70
5.3	Espectros Raman das amostras BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó.	73
5.4	Micrografias das amostras BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.	74
5.5	XANES da borda L _{III} das amostras BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.	75
5.6	XANES da borda L _{II} das amostras BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.	76
5.7	Razão (B/A) das áreas sob os picos A e B em função da concentração de Yb para ambas as bordas Zr-L _{II} e L _{III}	76
5.8	Representação esquemática do deslocamento do centróide do BZO em função do <i>cluster</i> ZrO ₆ quando dopado com Yb ³⁺	78
5.9	Espectros de emissões FL do Tb ³⁺ para as amostras dopadas com Tb/Yb, excitadas a 370 nm.	79
5.10	Espectros de emissões FL do Yb ³⁺ para as amostras dopadas com Tb/Yb, excitadas a 300 nm.	80
5.11	Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para as amostra BZO e BZO1Tb/1Yb.	81
5.12	Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para as amostra BZO1Tb/2Yb e BZO1Tb/4Yb.	81
5.13	Espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para a amostra BZO1Tb/8Yb.	82
5.14	Espectros de XANES e área XEOL das amostras BZO1Tb/1Yb e BZO1Tb/2Yb, no entorno da borda L _{III} do TB ³⁺	83

5.15	Espectros de XANES e área XEOL das amostras BZO1Tb/4Yb e BZO1Tb/8Yb, no entorno da borda L_{III} do Tb^{3+}	84
A.1	Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 100% de KOH como agente mineralizador.	89
A.2	Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 95% de KOH e 5% de Thiuréia como agentes mineralizadores.	90
A.3	Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 85% de KOH e 15% de Thiuréia como agentes mineralizadores.	91
A.4	Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 50% de KOH e 50% de Thiuréia como agentes mineralizadores.	91
A.5	Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 35% de KOH e 75% de Thiuréia como agentes mineralizadores.	92
A.6	Difratograma de Raios X do pico principal das amostras de BZO com fase cúbica.	93
B.1	Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 100% de KOH.	95
B.2	Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 95% de KOH e 5% de Thiuréia.	96
B.3	Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 85% de KOH e 15% de Thiuréia.	97
B.4	Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 50 e 75% de Thiuréia.	98

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Adaptado de [25]. Valores do fator $\tan\delta$ para alguns solventes.	28
2.2 Adaptado de [62]. A tabela indica o número atômico, distribuição eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR.	41
4.1 Característica dos reagentes químicos utilizados nas sínteses HAM, dos compostos BZO puro e dopados com Tb e Yb. (*) Todos os reagentes foram fabricados pela Sigma-Aldrich com exceção do Nitrado de Itérbio fabricado pela Alfa Aesar.	60
5.1 Posição dos picos de difração principal das amostras BaZrO ₃ pura e codopada no sistema Ba _{1-x} Tb _x Zr _{1-y} Yb _y O ₃ , com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó.	71
5.2 Carga, número de coordenação e raios iônicos para os cátions presentes na matriz BZO:Tb/Yb.	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Nos últimos anos, devido à crescente demanda de materiais com propriedades avançadas e com alto potencial de aplicações tecnológicas, os compostos de estrutura perovskita têm sido constantemente alvo de estudo de muitos pesquisadores [1] [2]. As propriedades apresentadas por esses materiais estão diretamente relacionadas com os seus aspectos estruturais, como principalmente sua forma cristalina e sua forma [3] [1]. Esses motivos, corroboram para que atualmente a comunidade científica busque aperfeiçoamentos na obtenção de estruturas automontadas com formas específicas para essa classe de materiais. Essa busca requer métodos de sínteses aprimorados, com alta eficiência, alto controle e com baixos custos de operação. Esses aspectos representam uma etapa crucial para que os compostos sintetizados apresentem propriedades opto/eletrônicas estáveis e principalmente de interesse científico e tecnológico.

A utilização do método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas (HAM) como rota de síntese do composto BaZrO_3 (BZO) puro e/ou acrescido com elementos quimicamente inseridos em substituição ao Zircônio (Zr) ou ao Bário (Ba), tem-se mostrado muito eficiente no que diz respeito à obtenção desses cristais com dimensões diferentes dos métodos convencionais [4]. Geralmente, óxidos micro ou nanoestruturados são obtidos por síntese Hidrotermal convencional o que ocorre em temperaturas relativamente baixas, da ordem de 120° a 200°C , com uma demanda de tempo elevada, que pode variar entre 12 a 72 horas [5]. O aumento de tempo poderia comprometer a estabilidade do processo, como o controle das temperaturas e pressões envolvidas. Nessa rota os precursores são aquecidos indiretamente via condução térmica através do reator, originando assim um gradiente de temperatura que pode provocar baixas taxas de nucleação. A demora para se obter o composto acarreta em altos consumos elétricos, situação relevante nos dias atuais.

Tendo em vista a demanda, a utilização de um forno de micro-ondas caseiro adaptado ao laboratório, se aplica como uma tecnologia alternativa para o processamento de materiais avançados, assim o método HAM, mostra-se uma eficiente técnica para o desenvolvimento de materiais micro e nanoestruturados com formas e propriedades diferenciadas.

O sistema HAM, utiliza a radiação eletromagnética na faixa das micro-ondas ($\simeq 2,25$ GHz) como fonte de energia para aquecer as moléculas de água presentes na

solução reacional, produzindo um aquecimento direto e homogêneo da solução. Esse aquecimento envolve mecanismos de polarização iônica e dipolar resultantes da variação do campo eletromagnético oscilante presente na radiação. Com a associação do processo hidrotermal/solvotermal a depender da quantidade de água presente no processo, jundo à radiação das micro-ondas, o gradiente de temperatura se torna praticamente nulo, gerando assim uma nucleação mais homogênea o que possibilita o crescimento das partículas de maneira mais uniforme. Desta forma, a obtenção de materiais micro ou nanoestruturados pode acontecer em condições de baixas temperaturas com tempos de síntese relativamente curtos por estabelecer condições termodinâmicas favoráveis (controle de pressão e temperatura). [6] [7] [8].

Na ciência contemporânea, materiais da classe perovskita de fórmula geral ABO_3 estão dentro de uma fascinante linha de pesquisa na área de ciência dos materiais, em razão de suas propriedades físicas e químicas diferenciadas [9] [10]. O BZO puro é um semicondutor do tipo- n com um *band – gap* da ordem de 5 eV, e é um composto que apresenta propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas a temperaturas ambientes. Além de ser um composto com uma estrutura periódica cúbica pertencente ao grupo espacial $Pm - 3m$ facilitando estudos teóricos com simulações computacionais [5] [11]. Os elementos Tb e Yb apresentam emissões luminescentes intrínsecas, assim, a dopagem em solução sólida destes compostos podem gerar propriedades híbridas de conversão de energia, ampliando assim o conhecimento científico e tecnológico, viabilizando inovações e aprimoramentos das metodologias de síntese aplicadas. O interesse nesses tipos de materiais, encontra-se no cerne da tecnologia moderna, com um alto potencial de aplicação na área da óptica, eletrônica e aeroespacial [12].

Recentemente no campo da ciência experimental, a utilização de técnicas teóricas embasadas em números e modelos vem se mostrando eficientes no que diz respeito a obtenção de dados na escala nanométrica. Um bom modelo não só ajuda cientistas experimentais a racionalizar seus resultados, mas também ajuda a fazer previsões que desafiam as capacidades de técnicas experimentais disponíveis nos laboratórios [13]. O papel dos teóricos contemporâneos, está além de derivar teorias e métodos precisos suficientes para caracterizar e prever propriedades físico-químicas da matéria. Mas também desenvolver modelos tão simples quanto possível. Assim, neste trabalho utilizaremos muito do que já foi simulado a respeito deste sistema o que contribuirá com as discussões. No presente trabalho, discutiremos de forma sistemática o cerne das correlações entre a estrutura cristalina fina destes compostos puro e dopados e suas características eletrônicas e ópticas resultantes.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Sistema Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas

A busca por novas metodologias de síntese de materiais avançados, que sejam mais aprimoradas e principalmente que demandem baixos tempos de processamento e baixos consumos energéticos durante o processo, representa um alto interesse por parte dos pesquisadores da atualidade. Esse interesse se relaciona com a busca de materiais de propriedades físico-químicas que sejam aplicáveis às necessidades científicas e tecnológicas. Dentre as diversas rotas sintéticas já utilizadas, as reações hidrotermal/solvotermal mostram-se vantajosa nos processos de produção de óxidos cerâmicos avançados, oferecendo um bom controle durante o processamento, como o controle do pH e dos íons presentes no meio reacional, assim como o controle da forma e composição dos materiais. Esse método tem sido largamente utilizado por algumas décadas no processamento de materiais avançados. Além disso, essa técnica mostra-se interessante na obtenção de compostos de fases puras, sob temperaturas relativamente baixas da ordem de 240°C. Porém, deixa a desejar quanto aos tempos envolvidos durante a síntese, podendo variar entre 1 hora e uma semana. Mesmo que as reações hidrotermal/solvotermal tenham sido amplamente utilizadas durante os últimos anos, ainda não existe uma descrição única para a sua definição. Shi et al., definiram a síntese hidrotermal sendo “*um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas e mudanças de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado*” [12]. Outro grupo de pesquisadores, como Byrappa et al., utilizaram o termo hidrotermal como “*qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente acima da temperatura ambiente e uma pressão maior que 1 atm em um sistema fechado*” [14].

No decorrer dos últimos anos, com a introdução das micro-ondas como fonte de aquecimento direto durante o processo de síntese hidrotermal, surgiu uma nova rota de síntese, que passou a ser conhecida como hidrotermalização assistida por micro-ondas ou método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Essa nova metodologia vem sendo extensivamente utilizada para a produção de materiais avançados, e por gerar uma elevada taxa de aquecimento do meio reacional, apresenta muitas vantagens quando comparadas com o método convencional [15]. O método HAM tem se mostrado versátil durante as sínteses tanto para compostos orgânicos como inorgânicos, atuando à baixas temperaturas durante o processamento e com intervalos de tempo menores em comparação ao método hidrotermal. Além das vantagens de processamento, o HAM possibilita a sintetização de materiais com propriedades físico-químicas diferenciadas,

se mostrando eficiente na produção de materiais micro e/ou nanoestruturados, além de facilitar no controle da morfologia e tamanho dos cristais [1]. Estudos recentes envolvendo essa metodologia, apontam para a diminuição do tempo e da temperatura durante os processos da síntese em comparação com métodos tradicionais. A otimização causada pelo método HAM torna o consumo energético relativamente menor durante as sínteses, isso ocorre devido ao aquecimento direto e uniforme dos precursores, resultando em uma alta taxa de nucleação como resultado do alto número de choques efetivos entre os cátions em solução. [16] [17]. Komarmeni et al., (1992) foram os pioneiros na obtenção de óxidos sintetizados pelo método HAM, indicando uma melhora considerável na cinética de reação de diversos compostos, como TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 e KNbO_3 [6].

Assim como no método hidrotermal, os cientistas ainda não unificaram as definições a fim de explicar fisicamente o método HAM, deixando lacunas que ainda devem ser investigadas. Os pesquisadores De La Hoz et al., explicaram que durante o processo de síntese, ocorrem efeitos provenientes das reações químicas, que são uma combinação de efeitos térmicos e não térmicos, existentes nas interações das microondas com o meio aquoso. Os efeitos térmico foram classificados como um efeito de superaquecimento da solução, e os não térmicos são provenientes da interação do campo elétrico, junto com a mobilidade e difusão dos contatos efetivos entre íons presentes na solução [18]. Outros apontam que, o efeito das microondas durante a síntese hidrotermal é baseado no aquecimento homogêneo e efetivo da solução, a partir do calor específico que solventes e reagentes presentes no meio aquoso, facilitando ou não a absorção e conversão da energia das microondas em energia térmica [15]. O processo de aquecimento por microondas, pode ser chamado de aquecimento dielétrico, existindo um mecanismo principal no processo de transformação da energia eletromagnética em calor. Esse mecanismo é acionado pela rotação dos dipolos moleculares de água, ocasionado pelo alinhamento (orientação) das moléculas com o campo elétrico proveniente das microondas. As interações ocorrem, a partir da incidência das microondas no meio reacional, provocando o alinhamento dos dipolos e íons presentes na mistura. Isso ocorre porque a radiação eletromagnética apresenta uma junção entre campos elétricos e magnéticos oscilantes, forçando o alinhamento dos dipolos e íons com o campo elétrico oscilante. Após a remoção dos campos, as moléculas retornam a um estado de desorientação de forma natural, liberando a energia absorvida durante o processo de alinhamento com o campo elétrico, em forma de energia térmica, ocasionando o aquecimento do meio reacional. Os tempos necessários para a orientação e desorientação dos dipolos e íons com o campo elétrico, é uma característica intrínseca dos materiais, podendo haver quantidades diferentes de calor produzido por esse processo de transformação de energia, e também pelos choques efetivos das moléculas existentes no meio reacional. Estudos indicam que, se a frequência dos campos oscilante nas microondas

for muito maior que o tempo de resposta dos dipolos e íons presentes no meio reacional, o aquecimento ocorrerá de forma moderada, impossibilitando o processo de nucleação durante a formação de fases cristalinas [19]. A Figura 2.1 ilustra o processo de interação das moléculas de água com o campo elétrico oscilante presente nas microondas. As

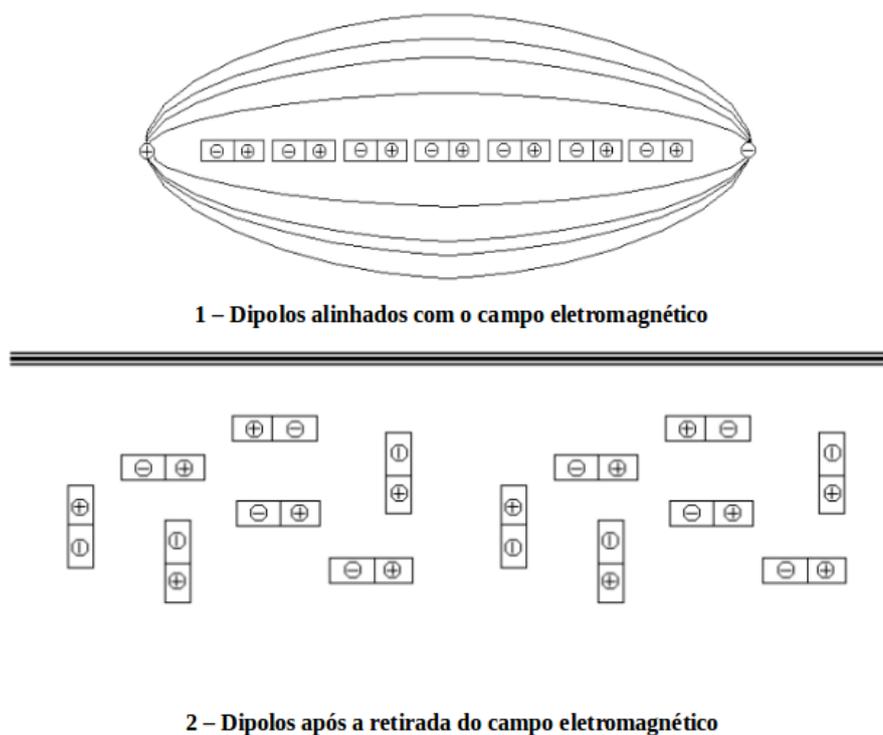


Figura 2.1 - Orientação e desorientação simbólica dos dipolos de H₂O a partir da interação com o campo eletromagnético.

Fonte: [20].

microondas representam uma faixa do espectro eletromagnético que está compreendida entre 1mm à 1m de comprimentos de onda. Usualmente a microonda utilizada pelos fornos caseiros é a de 12cm de comprimento de onda, que corresponde à frequência de 2,45 Ghz. A frequência de 2,45 Ghz é extensivamente utilizada nos processos de síntese de materiais avançados [21]. Um dos motivos da radiação de microondas oferecer reações às quais não ocorreriam apenas pelo método hidrotermal, é simplesmente justificável, devido ao fenômeno de ressonância das moléculas de água com os campos oscilantes. A molécula de água possui harmônicos ressonantes que coincidem com o valor de 2,45 Ghz, ocasionando um acoplamento direto da radiação de micro-ondas com as moléculas de água presentes no meio reacional. Esse fenômeno produz um aquecimento de maneira quase instantânea na solução, isso ocorre porque durante o processo, as radiações penetram

na solução provocando uma transferência de calor mais uniforme e homogênea por toda a solução, ocasionando um aquecimento em massa do material gerando uma elevada taxa de variação na temperatura do sistema. Um aquecimento uniforme e eficiente pode eliminar principalmente os gradientes de temperatura, otimizando assim o processo de nucleação durante a formação dos cristais [22] [20] [23].

Além disso, as altas taxas de aquecimento geradas pelo método, propiciam reduções significativas no consumo de energia e principalmente uma diminuição considerável no tempo de síntese. Esses fatores se tornam relevantes para que a metodologia seja aceita em aplicações industriais de larga escala [24].

Entende-se que dois fatores são importantes durante a síntese pelo método HAM. O primeiro, é a necessidade de se ter água no meio reacional, visto que a radiação de micro-onda utilizada pelo forno possui frequência de oscilação próxima à frequência de ressonância da molécula de água. Também pode-se utilizar outro solvente que possua harmônicos ressonantes com a frequência de oscilação da radiação de micro-ondas (2,45 GHz). O segundo fator diz respeito a importância dos solventes utilizados no processo de síntese. Os solventes possuem uma constante dielétrica (ϵ') relacionada com a capacidade de polarização do material durante a exposição da radiação, e uma constante (ϵ'') que representa a perda dielétrica do material. A perda dielétrica está diretamente relacionada com a eficiência na conversão da radiação eletromagnética em energia térmica. Assim, o cálculo da capacidade de absorção da energia proveniente da radiação por um determinado solvente, pode ser obtido através de um fator de relação adimensional entre as duas constantes, $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$. Essa razão pode ser considerada como uma constante de dissipação, podendo ser alta se ($\tan\delta > 0,5$), média ($\tan\delta = 0,1 - 0,5$) e baixa ($\tan\delta < 0,1$) [15]. A Tabela 2.1 mostra uma tabela com valores do fator $\tan\delta$ dos solventes mais utilizados nas sínteses por HAM.

Tabela 2.1 - Adaptado de [25]. Valores do fator $\tan\delta$ para alguns solventes.

Solvente	Fórmula Química	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$
Água	H ₂ O	0,123
Álcool benzílico	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	0,667
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	0,941
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	1,355

Para a sintetização de compostos tipo perovskita, os cientistas utilizam vários equipamentos comerciais como o "Anton Paar Multiwave 3000" e o "MARS-5 CEM Corp. Matthews NC", que se beneficiam das micro-ondas como fonte de aquecimento. Os primeiros pesquisadores a sintetizar o BaZrO_3 puro ou dopado utilizando a metodologia HAM, foram Moreira. et,al. [11]. Nesse trabalho os autores discutem uma forma cristalina decaoctahedral do BZO, indicando que essa estrutura é unicamente obtida a intermédio da metodologia HAM. Além disso, apontam para a otimização do processo de cristalização, em que o BZO é obtido de fase única à temperaturas da ordem de 140°C e tempo de síntese da ordem de 160 minutos, que são patamares consideravelmente baixos para a cristalização de materiais avançados a intermédio das micro-ondas. Esses estudos, indicam que as condições de síntese dependem fortemente dos parâmetros termodinâmicos do sistema, sendo a pressão uma variável determinante para o processo. Além de outros fatores como o volume da solução e sua viscosidade.

O sistema HAM mostrado na Figura 2.3, consiste em um forno de micro-ondas onde foi acoplado um reator hidrotermal elaborado à base de um polímero Teflon[®] (politetrafluoretileno), no qual é inserido um copo reacional também de Teflon[®], onde a mistura reacional é colocada. O sistema é composto por um controlador externo onde é acoplado um termopar, um manômetro e a válvula termoiônica magnetron que é responsável pela emissão das micro-ondas. Assim todo o controle da síntese se dá pelo controlador acoplado. A metodologia HAM foi desenvolvida utilizando um forno

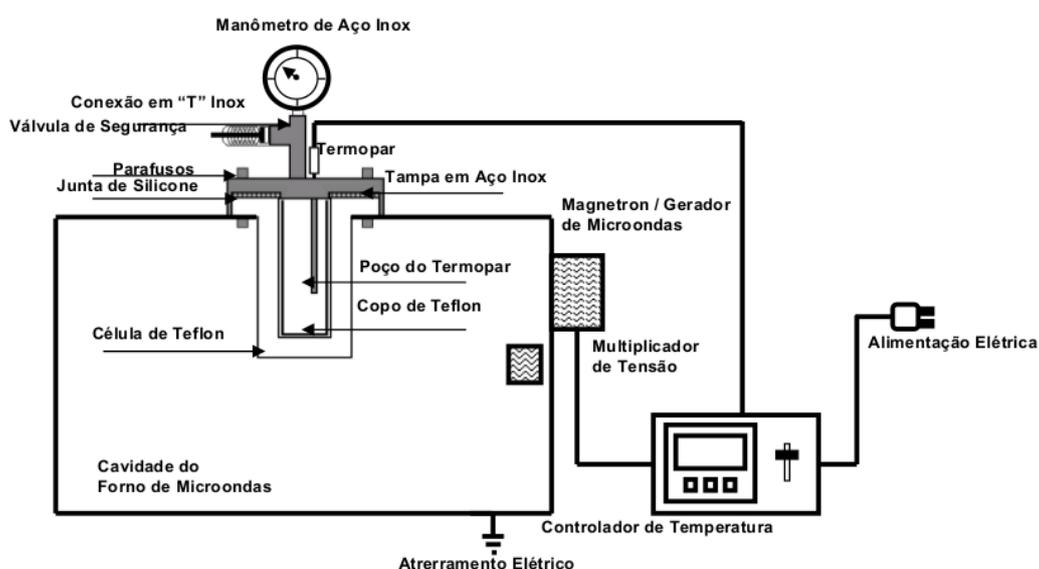


Figura 2.2 - Esquema do aparato HAM, adaptado a partir do forno de microondas caseiro.

Fonte: [26].

micro-ondas Panasonic[®], modelo MN-S46B, com frequência de 2.45 GHz e 800 W de potência máxima. A válvula magnetron do forno foi desligada do painel eletrônico do forno e conectada a um sistema de controle externo, que controla a temperatura do sistema a intermédio de um termopar. A célula reacional onde é inserida a solução reagente, foi confeccionada em Teflon[®], com paredes de espessura de 3cm e reforçada em sua parte superior com aço inox. Em sua parte superior, junto ao reforçamento de aço inox, um manômetro ligado a uma válvula de segurança foram acoplados a fim de garantir segurança em casos de aumento excessivo da pressão gerada pelo aquecimento da solução reagente. Assim, a metodologia fornece informações das variáveis termodinâmicas desejadas: *i*) Volume da solução (constante); *ii*) temperatura de síntese (termopar) e *iii*) pressão autogerada (manômetro). A Figura 2.4 ilustra o forno micro-ondas adaptado para realizar sínteses de materiais avançados. Durante o crescimento dos cristais a intermédio



Figura 2.3 - Forno micro-ondas hidrotermal (HAM).

Fonte: [27].

do HAM, pode-se estender os tempos e as taxas de aquecimento durante a síntese, servindo como uma adequação para a obtenção de cada sistema. Este fenômeno depende da capacidade específica dos solvente ou reagentes presentes na solução em absorver a energia das micro-ondas e convertê-la em calor [28]. Esses fenômenos físicos relacionados à ação das micro-ondas geram reações químicas às quais não poderiam ocorrer a intermédio de processos térmicos convencionais [29]. De forma geral, a síntese através do método HAM tem sido utilizada para se obter materiais com morfologias nanoestruturadas

diferentes das conhecidas. Uma parcela desses materiais que se tornaram importante para esses estudos são aqueles que apresentam propriedades luminescentes como os compostos cerâmicos do tipo perovskita [30].

2.2 Zirconato de Bário (BaZrO_3)

O composto zirconato de bário BaZrO_3 (BZO) é um dos óxidos cerâmicos que apresenta uma alta estabilidade físico-química a elevadas temperaturas, não apresenta transições de fase no intervalo 4 a 1600 K, possui um ponto de fusão da ordem de 2873 K [16]. Esse composto apresenta um vasto campo de aplicações tecnológicas, podendo ser empregue desde um substrato para crescimento de supercondutores como, ser utilizado na proteção contra corrosão no crescimento de centros de pinning para supercondutores. Além do mais, é um composto que mostra-se interessante quando dopado, podendo adquirir propriedades para ser utilizado em células de combustível e como condutor de prótons [31]. O BZO puro e quando dopado com elementos especiais como o Ródio (Rh) e Paládio (Pd) se mostra interessante para a utilização na conversão de metano e produção de hidrogênio [32].

O BZO é um óxido cerâmico que pertence ao grupo de estrutura perovskita com fórmula geral ABO_3 , onde ($A = \text{Ba}$) e ($B = \text{Zr}$). A célula unitária do BZO na sua forma pura é de uma estrutura cristalina cúbica octahedral de face centrada, definida por um átomo de zircônio coordenado por seis átomos de oxigênio dando origem ao *cluster* (ZrO_6). E também com átomos de bário sendo coordenado por 12 átomos de oxigênio, originando o *cluster* (BaO_{12}). A estrutura do BZO pertence ao grupo espacial $Pm-3m$ o que o torna passível de simulações computacionais. A Figura 2.5 ilustra a célula unitária do BZO puro e seus respectivos *clusters*. O BZO por ser um semicondutor com *gap* da ordem de 5,3eV apresenta boas possibilidades de aplicações no meio eletrônico. Podendo ser aplicado em memórias de acesso não voláteis, como capacitores cerâmicos de camadas, dispositivos de coleta de energia, antenas ressonantes e componentes eletrônicos [33]. Quando dopado com Ítrio (Y), se torna um material promissor para ser utilizado como eletrólito condutor de prótons [34] [35]. Atualmente as investigações das propriedades desses compostos, está direcionada a uma correlação dos resultados experimentais com modelos teóricos que justifiquem suas propriedades eletrônicas [36] [37]. Investigações teóricas a cerca das propriedades eletrônicas do BZO apontam para as relações de suas propriedades físico-químicas com seus aspectos estruturais, como contorno de grão, defeitos pontuais, energias de superfície, oxidações e hidratações [38] [3]. Estudos demonstram que a condução protônica do BZO está diretamente relacionada aos defeitos estruturais, principalmente pelas vacâncias de Oxigênio que surgem com a presença dos

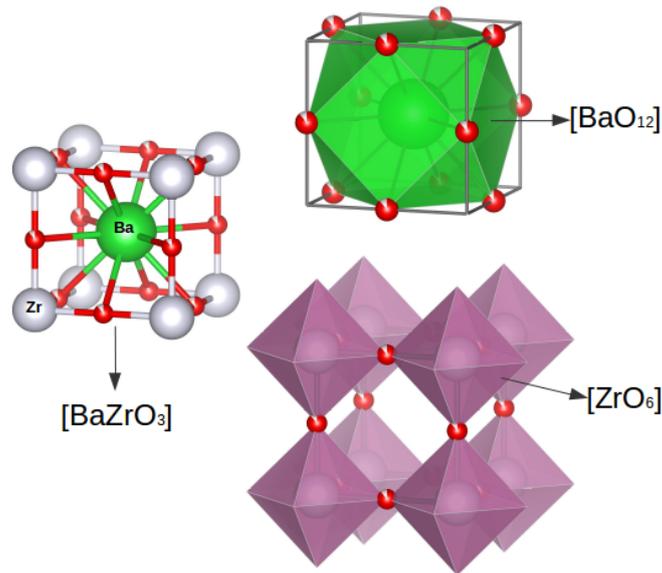


Figura 2.4 - Estrutura cristalina da perovskita BaZrO_3 .

dopantes utilizados para aumentar a condutividade protônica do composto [35] [39].

Nos últimos anos, devido demandas tecnológicas, o interesse em produzir materiais geradores de luz visível aumentou significativamente. Materiais de estrutura perovskita dopados com elementos Lantanídeos passaram a ser estudados com o objetivo de se compreender os mecanismos estruturais desses compostos que são responsáveis pela geração de luz. A literatura reporta uma maneira eficaz de gerar luz visível a partir de excitações. Tal maneira se dá através da Conversão Ascendente de Energia (*upconversion*) que converte fótons não visíveis através de processos multifotônicos, em fótons visíveis [40]. O interesse em sistemas com *upconversion* de energia cresceu significativamente devido às suas possibilidades de aplicações tecnológicas, como marcadores ópticos [41], produção de lasers [42], células solares [43], entre outros.

2.3 Campo Cristalino

De acordo com a teoria sobre campo cristalino, a interação eletrostática entre o íon central e os seus respectivos ligantes, desdobra parcialmente os estados degenerados dos orbitais d , que estão presentes no íon metálico central em estados com diferentes energias. Em um sistema Octaédrico, como indicado na Figura 2.5 típico em estruturas de cristalinidade cúbica, seis ligantes, se dispõem ao redor de um íon central gerando interações de natureza eletrostática com os orbitais d do íon metálico [44]. Os elétrons presentes nos orbitais d do íon central, interagem eletrostaticamente com os ligantes em diferentes magnitudes, os elétrons dos orbitais $d(z^2$ e $x^2 - y^2)$ são repelidos com

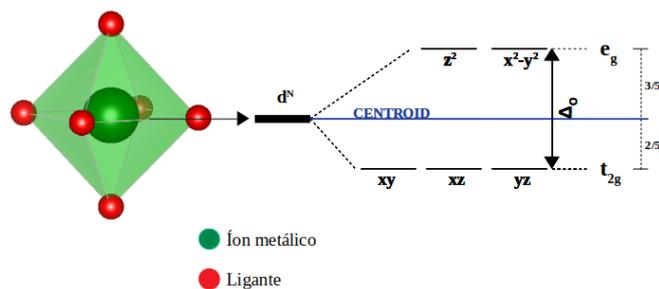


Figura 2.5 - Íon metálico em estrutura octaédrica coordenado por seis átomos ligantes e seus respectivos desdobramentos do orbital d .

maior intensidade por estarem mais próximos dos ligantes do que os elétrons dos orbitais $d(xy-xz-yz)$. essas diferenças nas interações, promovem um desdobramento dos níveis de energia do orbital d , dando origem aos níveis eletrônicos e_g e t_{2g} . O nível e_g , possui uma maior energia em relação à energia dos orbitais d do íon livre, enquanto t_{2g} possui menor energia. A diferença de energia entre os níveis e_g e t_{2g} , qualquer que seja o seu valor, é definida como $10Dq$ ou Δ_o no caso de um arranjo octaédrico.

Alguns fatores podem afetar a magnitude do Δ_o , dentre eles, destacam-se:

- **Estado de oxidação do íon metálico:** Este, quando apresenta uma carga positiva maior, atrairá eletrostaticamente os ligantes aniônicos com maior intensidade, aumentando o desdobramento octaédrico.
- **Natureza do íon metálico:** Quando se modifica o período, em uma família, ou seja, $3d - 4d - 5d$, surge uma tendência dos desdobramentos modificaram, também em virtude das diferentes interações eletrostáticas entre o íon metálico e seus ligantes.
- **Número e Geometria dos ligantes:** A magnitude Δ_o depende fortemente do número de ligantes presentes, bem como o seu arranjo em torno do íon metálico central.
- **Natureza dos ligantes:** O campo cristalino é diretamente influenciado pela presença de diferentes ligantes na estrutura. Diferentes ligantes geram desdobramentos diferentes para os orbitais d do íon metálico.

Na presença de um íon metálico da série Lantanídeos em uma estrutura octaédrica, o campo gerado pela distribuição de cargas no sítio, atua como uma perturbação, desdobrando os estados degenerados dos níveis J em estados de multipletos $g = (2J + 1)$ conhecidos como subníveis *Stark* [45]. Os subníveis *Stark* são desdobramentos nos

orbitais $4f$ semelhantes aos desdobramentos nos orbitais d demonstrados anteriormente. A Figura 2.6 demonstra de maneira qualitativa os desdobramentos em função das interações do meio. As camadas $4f^N$ de um íon da série dos lantanídeos sofrem perturbações fracas

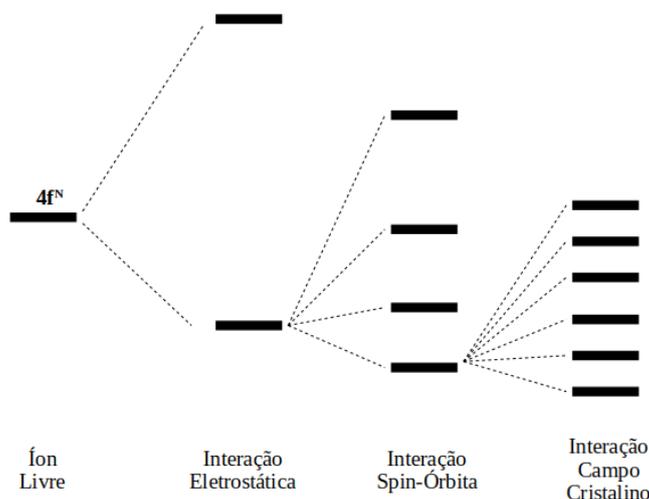


Figura 2.6 - Respectivos desdobramentos do orbital $4f$ para um íon lantanídico presente em uma matriz octaédrica.

Fonte: 46.

dos níveis eletrônicos dos ligantes, isso ocorre, porque essas camadas são protegidas e comprimidas pelas camadas $5s^2 5p^6$ mais externas. Essa é uma característica de todos os íons da série lantanídica. Esse efeito de blindagem torna os elétrons da camada $4f^N$ opticamente ativos [47]. Esses elétrons por não serem os mais externos e por serem levemente perturbados pelas cargas dos ligantes, apresentam uma alta eficiência de emissão, em consequência das transições internas nas camadas $4f^N$.

2.4 Luminescência

Define-se luminescência, como sendo a emissão da radiação eletromagnética compreendida dentro da região do espectro visível. Este fenômeno é observado em diversas substâncias orgânicas ou inorgânicas, como sólidos, líquidos e gases [48].

Os materiais, de uma forma geral são formados por átomos que por sua vez, possuem cargas elétricas distribuídas ao longo de seus níveis de energia. Entende-se que quando essas cargas ocupam seus respectivos níveis de menor energia, o sistema como um todo encontra-se em seu estado fundamental. Se houver uma absorção de energia pelo sistema, poderá ocorrer transições eletrônicas de um nível de energia para outro. Estas

transições, são conhecidas também como excitações eletrônicas, elas ocorrem exclusivamente se um elétron absorver energia ($E = h \nu$) cujo valor seja a diferença entre dois ou mais níveis energéticos disponíveis no sistema. Após uma excitação eletrônica, o sistema busca naturalmente o seu estado fundamental, para isso os elétrons decaem liberando a energia absorvida. Essa emissão de energia, pode ocorrer na forma de calor, através de reações químicas, ou em forma de luz. A emissão de luz proveniente do decaimento ocorre devido a emissão de fótons com energia ($\Delta E = E_2 - E_1$). De modo que E_2 e E_1 representam respectivamente a energia do estado excitado e do estado fundamental envolvidos no processo. Esse tipo de emissão de luz especificamente envolvendo excitação e decaimento de elétrons, é chamado de luminescência. As excitações eletrônicas podem ocorrer devido a diferentes processos, como: Quimioluminescência e bioluminescência, o qual os processos de excitação são decorrentes de reações químicas e biológicas. Triboluminescência, excitação a partir de interpelações mecânicas. Termoluminescência, decorrente de excitações térmicas. Fotoluminescência, excitação causada pela incidência de radiação eletromagnética. Eletroluminescência, causada por uma diferença de potencial aplicado na substância luminescente [49].

Os mecanismos luminescente são decorrente das transições eletrônicas de uma dada substância, tais transições dependem das absorções de energia de uma fonte excitadora. Posteriormente, a partir de um processo de excitação, os elétrons são promovidos a orbitais de maiores energias. Por último, após um intervalo de tempo, os elétrons retornam a seus estados fundamentais, cedendo uma certa quantidade de energia relativa às diferenças energéticas entre os dois estados envolvidos no processo de excitação e desexcitação eletrônica do material. Esse parcela de energia cedida pelo elétron pode ser reabsorvida pelo sistema ou ainda ser emitida na forma de luz [49]. A emissão de luz é entendida como um decaimento radiativo, enquanto as perdas fonônicas são entendidos como decaimentos não radiativo, pois não fazem parte da emissão de radiação. Estes processos de emissão de radiação, podem ser classificados de acordo com suas origens. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente normalmente ocorre dentro da região do espectro visível, podendo também emitir nas regiões do ultravioleta ou na região do infravermelho. O termo luminescência foi designado a uma generalização do fenômeno e passou a ser caracterizado pelo mecanismo de excitação e desexcitação dos elétrons.

Atualmente a utilização de materiais luminescentes passou a ser muito comum no cotidiano de todas as pessoas, estando presente em lâmpadas fluorescentes, telas de cristal líquido ou LCD, raios laser, aparelhos de raio X, dentre outros [50] [51]. Em todas as possíveis aplicações que envolvem os mecanismos luminescentes, dois modos de

emissão são caracterizados. A fluorescência e a fosforescência, os quais são distinguidos pela multiplicidade dos estados eletrônicos envolvidos nas transições eletrônicas e, principalmente pelo tempo médio que os elétrons gastam para retornarem aos seus estados fundamentais após estarem excitados [52]. A fluorescência tem o seu tempo de emissão relativamente curto, sendo da ordem de (10^{-5} à 10^{-8} segundos), isso ocorre porque a energia responsável pela transição eletrônica não provoca uma mudança no estado de spin eletrônico (estado singleto) do elétron. Já na situação de fosforescência a energia responsável pelas transições eletrônicas, provocam mudanças no estado de spin (estado tripleto) do elétron, fazendo assim que o tempo de decaimento aumente para a ordem de (10^{-4} até vários segundos) [53]. Em ambos os casos pode ocorrer o processo de emissão radiativa que é precedido ou não por recombinações eletrônicas não-radiativas entre estados pertencentes à banda de condução do material [54].

A Figura 2.7 ilustra de forma esquemática as possíveis transições radiativas ou não-radiativas para um material hipotético, entre os estados de energia pertencentes às banda de condução e de valência. Sendo E_0 o estado de energia fundamental, enquanto E_1 a E_5 são estados excitados. A baixas temperaturas e na ausência de energias necessárias para promover excitações dos elétrons, apenas o nível de energia fundamental E_0 é ocupado. Os elétrons só serão excitados, quando receberem parcelas quantizadas de energia, correspondentes as diferenças energéticas entre os níveis. No processo de decaimento dos elétrons, se a diferença de energia entre um nível excitado e um nível adjacente mais baixo for pequena, os elétrons decaem na forma não radiativa, liberando energia na forma de calor pela produção de fônons [27]. No caso de emissões radiativas, ocorre um decaimento com energia suficientemente grande ao ponto de não poder ser absorvida pelas vibrações da rede, emitindo assim um fóton de energia característica e correspondente a diferença entre as energias dos estados [27]. Este tipo de emissão pode estar situada em comprimentos de onda maiores do que os comprimentos de onda das da excitações, devido às contribuições não radiativas. Os espectros luminescentes de uma material, podem ser utilizados inclusive como técnicas de caracterização, pois informam importantes estados da estrutura eletrônica e de propriedades fotoeletrônicas do composto. Os espectros quando comparados com modelos teóricos, que em sua maioria são feitos para estruturas homogêneas e periódicas, podem estimar a formação de estados intermediários no interior do “*band-gap*”, através de defeitos presentes na matriz cristalina estudada [55] [56] [1] [3].

O estudo envolvendo as sínteses e o comportamento luminescente de materiais avançados tipo perovskitas ABO_3 têm se tornado um grande campo de pesquisa no meio científico. Investigações sobre a origem do comportamento fotoluminescente desses

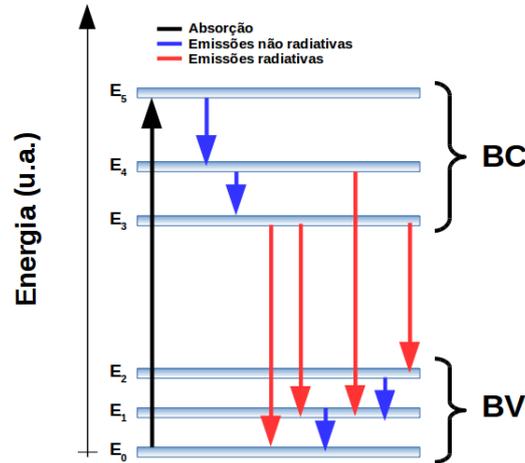


Figura 2.7 - Processo de excitação e emissão de um material hipotético.

materiais, centrados na análise dos estados dos cátions localizados nos *clusters*, que geralmente são utilizados para a compreensão da organização da estrutura cristalina à curta e média distância [57]. Além disso, o estudo dos comportamentos luminescentes podem informar os possíveis estados eletrônicos do material, inclusive se o material apresenta deficiências ou superpopulação de cargas, pois essas desigualdades geram comportamentos luminescentes diferentes do esperado [58]. Entre vários mecanismos para a análise da fotoluminescência em materiais com estrutura ABO_3 , o efeito da recombinação das armadilhas de elétrons e a transferência de cargas vibracionais “*exciton*” são as bases dos estudos mais atuais [59]. Acredita-se que a origem do processo luminescente de um material, está associada à presença de níveis eletrônicos intermediários presentes dentro do “*band-gap*”, motivo ocorrido pela quebra de simetria local, quando existem defeitos pontuais na rede cristalina, como vacâncias de oxigênio, impurezas e/ou dopantes [55].

A ideia de elétrons armadilhados foi introduzida por Landau [55] que descreve um acúmulo de elétrons aprisionados por um potencial localmente gerado em um cristal com defeitos estruturais. Essa ideia se apoia na teoria de que o elétron fica aprisionado se a interação elétron-fônon for muito forte, originando assim uma quase partícula conhecida como “*polaron*” [27]. O mecanismo mais aceito para descrever as origens fotoluminescentes nos estudos atuais, é baseado nesse modelo de Landau do auto-armadilhamento de elétrons “*self-trapped*” e de buracos “*holes*” e a transferência da carga vibrônica do “*exciton*”.

Atualmente, sabe-se que as propriedades luminescentes de um material, dependem exclusivamente da condição estrutural e eletrônica do material. Existem estudos ex-

perimentais demonstrando que cristais de estrutura ABO_3 altamente ordenados, não apresentam propriedades de luminescência [60]. Estudos do comportamento de materiais de estrutura ABO_3 que apresentam propriedades luminescentes a temperatura ambiente, demonstram que tais propriedades estão diretamente ligados a desordens estruturais, provenientes de uma estrutura eletrônica não uniforme, que gera estados intermediários no “*band-gap*”. A presença desses estados foi demonstrada experimentalmente e teoricamente a partir de simulações semi-empíricas para o titanato de chumbo $PbTiO_3$ [61], para o zirconato de bário $BaZrO_3$ [1] [3] apresentando emissões fotoluminescentes na faixa do azul-verde a temperaturas ambientes [4]. A relação de propriedades ópticas com desordem cristalina, cria um grande desafio na investigação desses materiais, que é a descoberta de quais defeitos estão relacionados com as propriedades do material e quais as transições eletrônicas que levam as emissões luminescente. É importante salientar que as emissões fotoluminescentes de um material podem possuir energias diferentes das energias absorvidas durante as excitações, isso introduz a necessidade de uma discussão sobre deslocamentos de frequência, também conhecidos como deslocamento *Stokes* e *Anti – Stokes*.

2.5 Deslocamento Stokes e Anti-Stokes

É denominado de deslocamento de *Stokes*, quando os fótons emitidos por um material, possuem energias menores do que os fótons absorvidos na excitação. Esse comportamento foi observado primeiramente por George Gabriel Stokes em 1952, na Universidade de Cambridge. Stokes observou emissões de luz de uma amostra de Quinina na banda do azul, sob excitações de luz ultravioleta provenientes da radiação do solar [52]. O deslocamento *Stokes* é proveniente de diversos processos, como: (a) Um fóton absorvido promove uma excitação no sistema, na sequência o sistema decai não radiativamente para um estado de menor energia. em seguida decai para um estado fundamental emitindo um fóton com menor energia do que a excitação. (b) Um fóton absorvido promove o sistema para um estado excitado, na sequência ocorre um decaimento radiativo para um estado de menor energia. Logo, através da emissão de um fônon, o elétron ainda excitado retorna ao seu estado fundamental. (c) Após uma excitação, o sistema decai não radiativamente para um estado de menor energia, na sequência decai novamente emitindo um fóton. E por fim decai novamente de forma não radiativa para um estado de menor energia. A Figura 2.8 ilustra esses processos. A Figura 2.9 nos mostra o deslocamento *Stokes*, onde a energia da radiação emitida é menor do que a energia absorvida.

O deslocamento *Anti – Stokes* ocorre quando os fótons emitidos apresentam energias maiores do que os fótons absorvidos durante o processo de excitação. Essa diferença

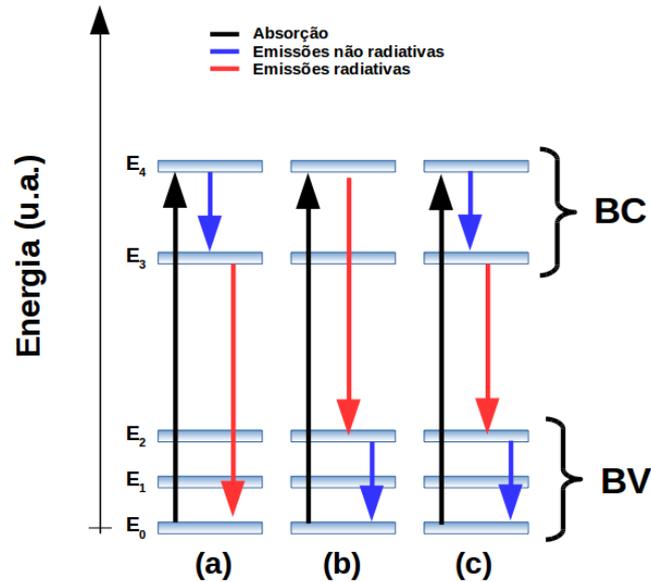


Figura 2.8 - Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência Stokes.

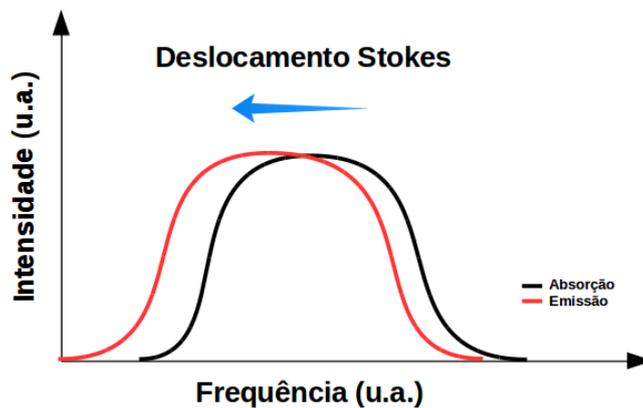


Figura 2.9 - Representação esquemática do deslocamento de Stokes.

de energia pode ocorrer por diferentes processos, como exemplo: (a) O elétron é excitado mediante a absorção de um fóton de energia (E) mais (n) fônons de energia (E'), na sequência em seu decaimento para o estado fundamental, o elétron emite um fóton com energia maior. (b) O elétron absorve dois fótons sequencialmente, sendo excitado duas vezes, quando decai emite um fóton de energia superior. (c) O sistema pode ser excitado a um estado de energia (E) através da absorção simultânea de dois ou mais fótons com energias menores do que a diferença entre os níveis de energia do sistema. Na sequência, o sistema relaxa emitindo um fóton de maior energia. A Figura 2.10 ilustra essas discussões. A Figura 2.11 nos mostra o deslocamento *Anti - Stokes*, onde a energia da radiação emitida é maior do que a energia absorvida.

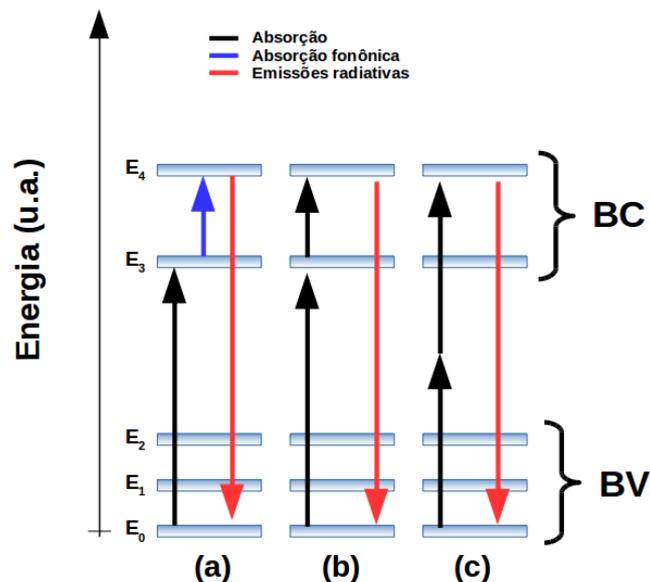


Figura 2.10 - Representação esquemática dos possíveis processos de fotoluminescência Anti-Stokes.

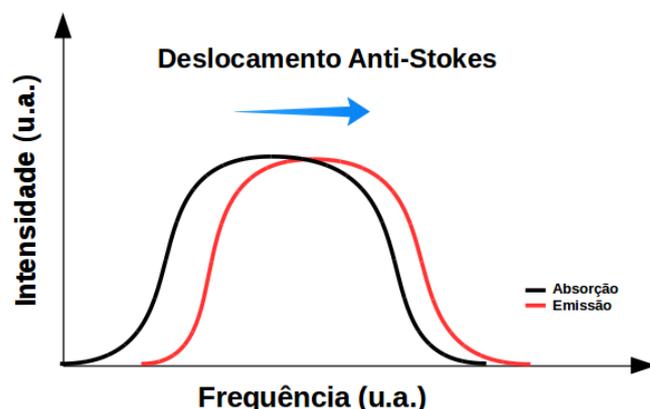


Figura 2.11 - Representação esquemática do deslocamento Anti-Stokes.

2.6 Íons Terras Raras

Segundo as definições da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), as Terras Raras (TR) são representadas na tabela periódica dos elementos pelo grupo dos lantanídeos (elementos com número atômico entre Lantânio $Z = 57$ e Lutécio $Z = 71$) junto com dois elementos do grupo IIIB Escândio ($Z = 21$) e o Ítrio ($Z = 39$). A denominação TR surgiu devido à grande dificuldade de extrair os elementos que foram inicialmente isolados na forma de óxidos dos minerais em que são encontrados. Esses óxidos inicialmente eram chamados de "Terras", assim o termo "Raras" está diretamente relacionado com as dificuldades em isolar de maneira pura os elementos citados. Ao contrário do que se pensa, os íons TR são abundantes na crosta terrestre, a dificuldade

fica por conta da difícil extração com alta pureza desses íons.

A configuração eletrônica dos íons TR pode ser analisada pela Tabela 2.2 a seguir, onde percebemos que com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, todos os demais apresentam a subcamada $4f$ incompleta. Essa característica possibilita um efeito de blindagem sob os elétrons presentes nessa camada realizada pelos elétrons das subcamadas $5s$, $5p$, $5d$ e $6s$. Em sua totalidade, os íons TR formam cátions trivalentes de configuração eletrônica $4f^{(n-1)} 5s^2 5p^6$, outros formam cátions bivalente ou tetravalentes de configuração $4f^n 5s^2 5p^6$. Com exceção do Escândio ($[Ar]3d^1 4s^2$) e o Ítrio ($[Kr]4d^1 5s^2$), os demais íons TR em sua forma trivalente, apresentam uma estrutura eletrônica semelhante há do gás Xenônio ($[Xe] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6$), dada por $[Xe]4f^n$, onde n varia de 0 a 14.

Tabela 2.2 - Adaptado de [62]. A tabela indica o número atômico, distribuição eletrônica, raio iônico e as configurações trivalentes dos elementos TR.

N° Atômico	Elemento	Conf. Elet. Neutra	Raio Iônico TR ³⁺ (Å)	TR ³⁺
57	La-Lantânio	$[Xe]6s^2 4f^0 5d^1$	1,15	f ⁰
58	Ce-Cério	$[Xe]6s^2 4f^1 5d^1$	1,02	f ¹
59	Pr-Praseodímio	$[Xe]6s^2 4f^3$	1,00	f ²
60	Nd-Neodímio	$[Xe]6s^2 4f^4$	0,99	f ³
61	Pm-Promécio	$[Xe]6s^2 4f^5$	0,98	f ⁴
62	Sm-Samário	$[Xe]6s^2 4f^6$	0,97	f ⁵
63	Eu-Európio	$[Xe]6s^2 4f^7$	0,97	f ⁶
64	Gd-Gadolínio	$[Xe]6s^2 4f^7 5d^1$	0,97	f ⁷
65	Tb-Térbio	$[Xe]6s^2 4f^9$	1,00	f ⁸
66	Dy-Disprósio	$[Xe]6s^2 4f^{10}$	0,99	f ⁹
67	Ho-Hólmio	$[Xe]6s^2 4f^{11}$	0,97	f ¹⁰
68	Er-Érbio	$[Xe]6s^2 4f^{12}$	0,96	f ¹¹
69	Tm-Túlio	$[Xe]6s^2 4f^{13}$	0,95	f ¹²
70	Yb-Itérbio	$[Xe]6s^2 4f^{14}$	0,98	f ¹³
71	Lu-Lutécio	$[Xe]6s^2 4f^{14} 5d^1$	0,93	f ¹⁴

Essa característica na distribuição eletrônica dos íons TR, lhes confere a mesma estrutura eletrônica nas subcamadas $5s^2 5p^6 6s^2$, que são camadas preenchidas acima

da subcamada incompleta $4f$, criando o efeito de blindagem para os elétrons $4f$, e possibilitando que os efeitos ópticos dos íons TR sejam governados pela subcamada $4f$. Outro efeito de interesse científico a cerca dessas distribuições eletrônicas está relacionado a contração lantanídica, que ocorre em íons com a subcamada $4f$ semi-preenchida, que é a diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico [63]. Este comportamento ocorre devido ao aumento da carga nuclear efetiva, promovida pelo aumento do número atômico (número de prótons), ocorrendo uma maior atração do núcleo pelos elétrons $4f$, resultando assim em uma diminuição no volume da configuração $4f^n$, e conseqüentemente, do raio iônico.

O efeito da blindagem eletrostática dos elétrons $4f$ ocorre porque os elétrons mais externos $5s^2 5p^6 6s^2$ possuem funções de onda com maior extensão radial que os orbitais $4f$, desta forma, os elétrons $4f$ sofrem menos interações com o campo cristalino da matriz hospedeira, mantendo os níveis de energia dos íons TR mais estáveis a perturbações externas. Essa propriedade torna os íons TR excelentes elementos para dopagens em materiais avançados. Isso porque os elétrons responsáveis pelas transições eletrônicas e conseqüentemente pelas emissões luminescentes, são os elétrons da subcamada incompleta $4f$, que quando absorvem energia de uma fonte externa executam transições dentro da própria subcamada $4f$. Isso favorece o estudo teórico dos mecanismos eletrônicos, pois uma boa aproximação para as funções de onda dos elétrons $4f$, são as funções de onda dos íons livres. Essa aproximação tem validade, uma vez que os efeitos da contração e da blindagem possibilitam que o íon trivalente se comporte como um íon isolado, considerando-se apenas as interações entre os próprios elétrons da subcamada $4f$. Assim, as funções de onda desses íons livres constituem uma boa aproximação de ordem zero para descrever as propriedades de estado sólido. Os níveis de energia da configuração $4f$ de vários íons TR foram analisados e estudados e, os resultados mostram que existe pouca diferença entre as energias dos estados livres e dos estados de um íon sentindo a presença do campo cristalino. De modo geral, a diferença é de uma ordem menor do que 100cm^{-1} , e raramente chegam a 200cm^{-1} ou mais [64].

A Figura 2.12, mostra as relações entre as distâncias radiais das subcamadas em relação ao núcleo do átomo. É importante salientar que dentro do grupo TR, apenas os íons Ítrio e o Escândio não apresentam configurações eletrônicas semelhante a essa discussão. A blindagem eletrostática interfere diretamente nos mecanismos de absorção e emissão dos íons TR, pois a pouca interferência do campo cristalino sobre os elétrons $4f$, diminui as perturbações de seus níveis de energia oferecendo transições eletrônicas preferenciais na subcamada $4f$. Quando os íons TR são inseridos na rede cristalina de um material hospedeiro, as linhas de absorção e emissão não são alteradas, no entanto, com

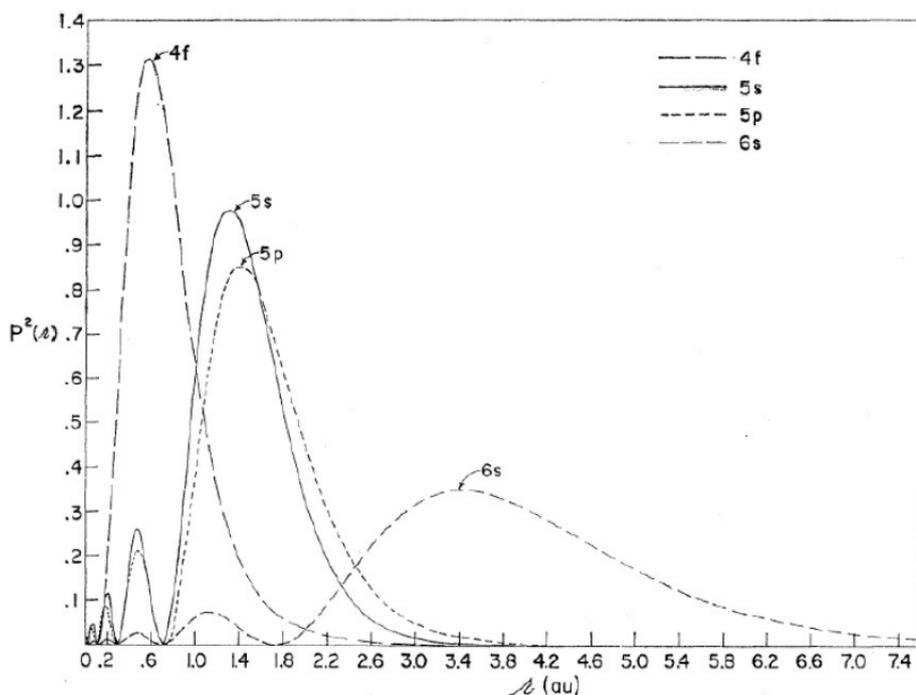


Figura 2.12 - Distribuições radial das cargas do íon (Gadolínio) usado como referência para os demais íons TR.

Fonte: 65.

o aumento da concentração dos íons na rede, e quanto mais uniforme e periódica for o campo cristalino, mais haverá um alargamento das linhas devido a interação dos átomos TR entre si. Em 1963 Dixie e Roswhite estudaram a influência do campo cristalino sobre o sistema dos níveis de energia dos íons TR [66]. Este estudo foi necessário para que se montasse o espectro dos subníveis $4f$ destes íons. Para isso os autores levaram em consideração a interação entre os momentos angulares orbital e de spin de cada elétron opticamente ativo (interação spin-órbita), e através da regra de Hund, foi feita a distribuição energética dentro da subcamada $4f$ à qual pertence esses elétrons.

Lembrando que as estruturas dos íons TR não se modificam significativamente na presença de uma matriz hospedeira, deve-se interpretar os níveis de energia dos íons TR considerando-se apenas as interações elétron-elétron dentro da camada $4f$. Para isso a aproximação de que todas as demais camadas eletrônicas sejam simetricamente esféricas, assim seus efeitos sobre os elétrons $4f$ serão também simétricos, não contribuindo significativamente para os deslocamentos relativos dos níveis de energia $4f$. Assim é

escrito um Hamiltoniano que determina os níveis de energia desta subcamada, como:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Z^* e^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) S_i \cdot L_i. \quad (2.1)$$

Onde $N = 1, 2, 3, \dots, 14$ e representa o número de elétrons na subcamada $4f$, Z^*e é a carga efetiva do núcleo, r_i é a distância entre o núcleo e o elétron i , r_{ij} é a distância entre dois elétrons interagentes i e j , S_i é o spin do elétron i , L_i é o momento angular do elétron e $\xi(4_i)$ é a função de acoplamento spin-órbita, dada por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m_e c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i}. \quad (2.2)$$

Onde $U(r_i)$ é o potencial no qual o elétron está submetido.

O primeiro termo no Hamiltoniano da Equação 2.1, representa a energia cinética dos elétrons $4f$ e o segundo termo indica sua interação eletrostática com o núcleo. Aqui é importante salientar que se existir uma interação dos elétrons $4f$ com as outras camadas energéticas, apenas o segundo termo do Hamiltoniano se modificará somente em magnitude, mas não em simetria. Assim podemos substituir a carga efetiva do núcleo pela carga blindada. Os dois últimos termos do Hamiltoniano, representam a interação Coulombiana (H_c) mútua entre os elétrons $4f$ e suas interações spin-órbita (H_{so}), que representam os principais responsáveis por gerar a estrutura dos níveis de energia dos elétrons $4f$.

A teoria atômica apresenta dois casos limites para essas duas interações: Para (H_c) \gg (H_{so}), temos um acoplamento Russel-Saunders, onde a interação spin-órbita representa uma pequena perturbação sobre a estrutura dos níveis de energia $4f$; Para (H_c) \ll (H_{so}) temos um acoplamento j-j. Em íons TR, o termo H_c e H_{so} são da mesma ordem de magnitude [64].

Íons TR apresentam muitas propriedades de interesse científico devido aos efeitos da blindagem eletrostática sofrida pela subcamada $4f$. Apresentam emissões de radiação que vão do infravermelho, passando pelo visível até o ultravioleta, e quando dopados adequadamente em materiais hospedeiros, podem ser aplicados na área de fotônica, medicina dentre outras [67] [68].

A química das terras raras é predominantemente iônica e determinada pelo tamanho de seus cátions trivalentes. Uma das propriedades de interesse ao uso desses materiais

como dopantes ativadores em óxidos do tipo ABO_3 , destaca-se no comportamento espectroscópicos, onde a existência de fenômenos intrínsecos como a luminescência ou fluorescência de certos íons, especialmente do Têrbio (Tb) e Ytérbio (Yb) ser existente. O estado trivalente característico desses materiais, possibilitam uma substituição parcial do elemento A no sítio do *cluster* (AO_{12}) e do elemento B no sítio do *cluster* (BO_6) [69], o que garante a possível formação de fase cúbica do BZO dopado.

2.7 Elementos Yb e Tb

2.7.1 Íon Yb^{3+}

O íon trivalente Yb^{3+} apresenta uma configuração eletrônica do estado fundamental $[Xe]4f^{13}$, seus níveis de energia da configuração $4f^{13}$ apresentam um estado eletrônico fundamental $^2F_{7/2}$ e um estado excitado $^2F_{5/2}$ próximo à região do infravermelho de aproximadamente 980nm correspondendo a transição $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$. Esses dois níveis estão em um estado degenerado separados por aproximadamente 10.000cm^{-1} [70]. Essa simplicidade na estrutura eletrônica, minimiza algumas complicações frequentes nos níveis de energia mais complexos, como decaimentos multifitônicos e relacção cruzada, por exemplo. Outra característica do íon Yb^{3+} , é o tempo de vida do estado $^2F_{5/2}$, que pode estar na ordem de mili-segundos, permitindo um eficiente armazenamento de energia [70] [71].

Um aspecto importante do íon trivalente Yb^{3+} , é que seu espectro de emissão é equivalente à região de maior eficiência de células solares, o tornando um ótimo dopante para sistemas ativos [72] [73] [74]. Fica evidente que o íon é adequado para ser utilizado como íon aceitador em um processo de conversão descendente de energia, principalmente para ser aplicado para aumentar a eficiência de células solares. Assim, a co-dopagem do Yb^{3+} com outros íons doadores TR se mostra promissora. O íon Yb^{3+} é muito utilizado com elemento dopante em matrizes ativas cristalinas ou vítreas para *lasers* de estado sólido, exibindo uma alta eficiência de emissão quando incidido com *laser* de diodo na faixa de 980nm, favorecendo a obtenção de *lasers* de alta potência com tempos de emissão na casa dos femto-segundos [75] [76] [77].

2.7.2 Íon Tb^{3+}

O íon Tb de número atômico igual 65 apresenta uma configuração eletrônica mais estável $[Xe]4f^8$ na sua forma trivalente Tb^{3+} . A forma trivalente do íon Tb, apresenta transições eletrônicas que abrangem a região do infravermelho até o ultravioleta [78]. A Figura 2.14 ilustra um diagrama simplificado dos níveis de energia do íon Tb^{3+} e as possíveis

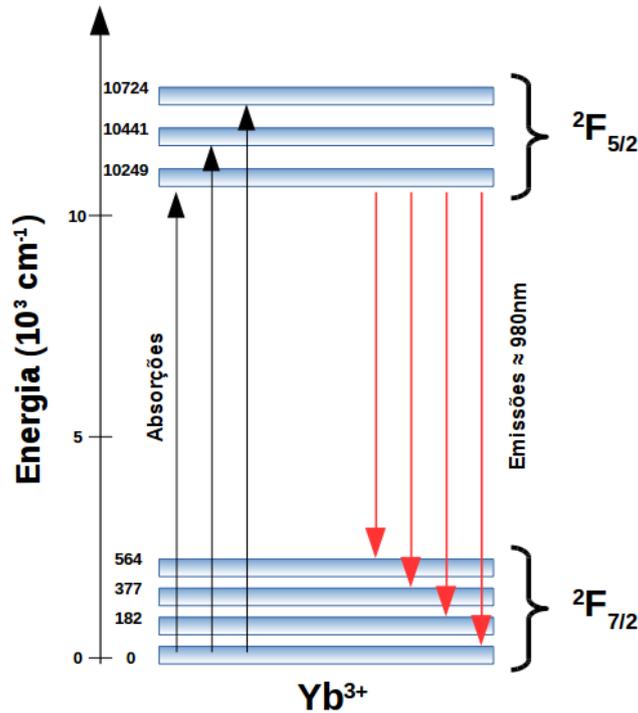


Figura 2.13 - Diagrama dos níveis de energia $4f^{13}$ do íon Yb^{3+} .

emissões visíveis de radiação quando excitado com uma reação de 980nm [79]. A Figura 2.14 ilustra as emissões na banda do visível provenientes principalmente das transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_j$ ($j = 3, 4, 5$ e 6) [79]. As emissões dentro do espectro visível do íon Tb^{3+} o tornam um ótimo candidato para desenvolvimentos de *lasers* compactos que necessitam desse tipo de emissão, devido às suas possíveis aplicações, como armazenamento de dados, leitores ópticos, no melhoramento da eficiência de células solares [80] [81] [82].

Pesquisas tem demosntrado a utilização do íon Tb^{3+} em processos de co-dopagem em matrizes vítreas e cristalinas com o íon Yb^{3+} a fim de invetigar mecanismos que envolvem *upconversion* e *downconversion* de energia [71] [74] [79]. A utilização dessa co-dopagem é de relevância científica, pois a energia de emissão em 545nm do Tb^{3+} é aproximadamente o dobro em valor de energia da banda utilizada para excitar o íon Yb^{3+} . Essa conveniência entre ambos íons, possibilita um transporte de carga entre os elementos, favorecendo a emissão de dois fótons de menor energia devido a absorção de um fótom mais energético.

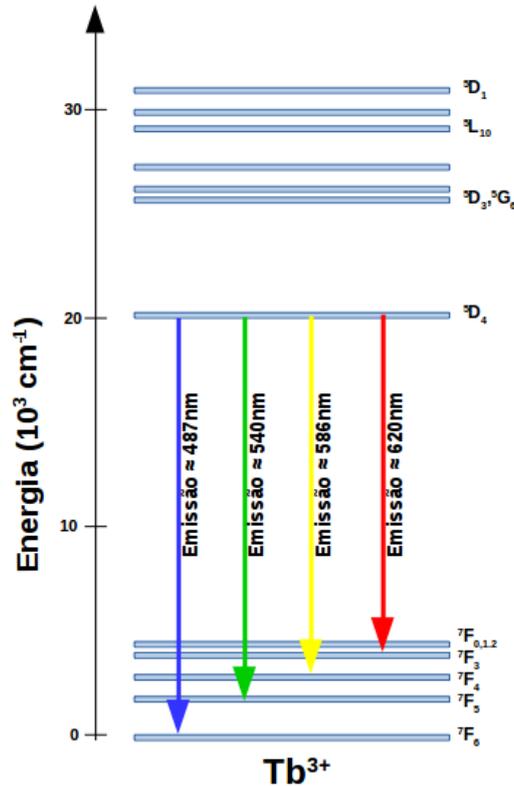


Figura 2.14 - Diagrama simplificado dos níveis de energia do ion Tb³⁺ sob excitação de 980nm.

2.8 Conversão de Energia em Íons Terras Raras

A busca pela alta eficiência de células solares atualmente representa uma das mais atuais linhas de pesquisa. A dopagem ou co-dopagem de elementos TR em matrizes vítreas ou cristalinas vem sendo investigada a larga escala, a fim de compreender os mecanismos luminescentes desses materiais e tornar a alta eficiência das células solares possível. No processo da conversão de energia fotovoltaica, a eficiência da célula está relacionada com a absorção de fótons com energia equivalente a diferença energética entre as bandas de valência e de condução ($gap = E_g$) do material fotovoltaico e, posteriormente, a conversão em corrente elétrica. Fótons menos energéticos do que E_g são transmitidos e acabam não participando dos processos de conversão energética. E fótons com energia muito acima do valor de E_g podem ser absorvidos, mas não integralmente utilizados para a conversão, pois o excesso de energia é dissipado. Assim, uma das formas de se aproveitar as perdas de energia envolvidas nesses processos, é através da modificação dos espectros de absorção das células solares. Isso exige um material que absorva fótons específicos de uma ou mais regiões do espectro eletromagnético e posteriormente emita na região de interesse. Os íons trivalentes de TR apresentam características intrínsecas que os qualificam para serem utilizados nos processos de conversão de energia. Pois apresentam estruturas energéticas

que podem gerenciar a mudança das energias dos fótons absorvidos e emitidos, através de processos de conversão ascendente (*upconversion*) ou descendente (*downconversion*) de energia.

2.8.1 Upconversion

O processo de *upconversion* pode aparecer em sistemas dopados com um único elemento Lantânico, ou em sistemas com dois ou mais elementos. Este mecanismo funciona a partir da conversão de uma radiação incidente de alto comprimento de onda, em emissões de radiação com baixos comprimentos de onda, ou seja, as energias dos fótons emitidos são maiores do que as energias dos fótons absorvidos durante o processo de excitação [40]. Esse processo é garantido pelo princípio de conservação de energia, visto que são necessários dois ou mais fótons de menor energia para produzir um fóton de maior energia, no entanto, na maioria dos casos ainda existe a participação de fônons da rede cristalina do material hospedeiro durante os processos de excitação. O mecanismo de *upconversion* de energia resulta basicamente das interações multipolar do campo eletromagnético da luz incidente, com os dopantes iônicos de Terras Raras presentes na matriz hospedeira do material. Independente dos mecanismos envolvidos durante o processo de excitação, os íons Terras Raras são levados a estados de maior energia, e durante o decaimento para estados de menor energia, emitem energia por processos radiativos e/ou não-radiativos. A energia emitida pode ter aspecto fotônico e/ou fonônico. Esses mecanismos podem ocorrer em apenas um único íon ou com a interação de dois ou mais através de um processo cooperativo. A compreensão do funcionamento desses mecanismos eletrônicos, possibilita adequar o material de acordo com a aplicação desejada. Por exemplo, se a busca for obter um material dopado com Terras Raras para fornecer uma amplificação de frequência, pode-se escolher sistemas com maior eficiência de *upconversion* energia emitindo fótons. Mas se a busca for por um material que retenha energia podendo convertê-la em calor, o adequado é fazer a escolha de materiais com baixas eficiências de *upconversion* de energia, de modo que a energia emitida seja de forma fonônica e seja utilizada integralmente para vibração da rede cristalina.

Nos casos de única dopagem, a *upconversion* de energia geralmente ocorre por um processo de absorção de um estado excitado (AEE), onde ocorre a absorção sequencial de dois fótons, fazendo com que o íon seja excitado para um nível intermediário de energia (E_i) e em seguida pela nova absorção fotônica seja excitado para um nível energético final (E_f), na sequência o decaimento energético do íon faz com que a emissão seja de maior energia do que as energias individuais de excitação. Outro processo recorrente nesses sistemas, é a absorção de dois fótons simultaneamente (A2F). Essa absorção eleva

a energia do sistema absorvedor para um nível de energia igual ao dobro da energia dos fótons absorvidos. Também não se pode descartar a possibilidade de três ou mais fótons serem absorvidos, seguindo a mesma logística anterior. Figura 2.15 ilustra algumas formas de excitação para sistemas dopados com íons Terras Raras, onde (a) indica a absorção de um estado excitado, (b) absorção simultânea de dois fótons pelo mesmo íon, (c) transferência de energia cooperativa, onde dois íons sensibilizados transferem simultaneamente sua energia para um íon receptor. O esquema (d) transferência de energia sequencial, onde dois ou mais íons transferem suas energias para um íon receptor, e em (e) por relaxação cruzada, neste caso dois íons são excitados e na sequência um relaxa para o estado fundamental excitando o outro para um estado de maior energia [83]. Em sistemas de co-dopagem ou mais, um elemento atua como receptor, e é responsável

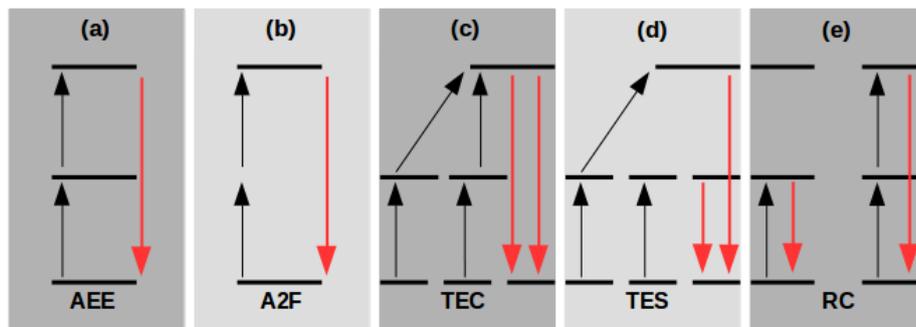


Figura 2.15 - Esquema dos processos *upconversion* de energia. As setas de sentido para cima representam absorções fotônicas da rede e as de sentido para baixo indicam os decaimentos fotônicos. (a) Absorção de estado excitado, (b) Absorção de dois fótons, (c) Transferência de energia cooperativa, (d) Transferência de energia sequencial e em (e) Relaxação cruzada.

pela absorção dos fótons seguida de uma excitação e transferência de energia para outro elemento químico. Este por possuir estados metaestáveis se torna responsável pelo armazenamento de energia excitada recebida do elemento anterior, fazendo com que haja emissões fotônicas de maior energia. Esse processo também é conhecido como efeito antena.

2.8.2 Downconversion

Íons de TR podem ser utilizados em aplicações que necessitam de *Downconversion* de energia, principalmente em dispositivos fotovoltaicos como células solares. O material ideal precisa ser um conversor de energia que absorva em regiões menores do que 500nm de comprimento de onda e que emita em regiões acima desse valor, principalmente na faixa do infravermelho de 900nm à 1100nm. Essa conversão consiste na absorção de fótons de maior energia e posteriormente na emissão de um ou mais fótons de menor

energia. Esse efeito geralmente é realizado por sistemas co-copados. A Figura 2.16 demonstra um esquema dos mecanismos de *Downconversion* de energia que ocorre nos íons TR. A Figura 2.16 (a) indica processos realizados por apenas um íon através de

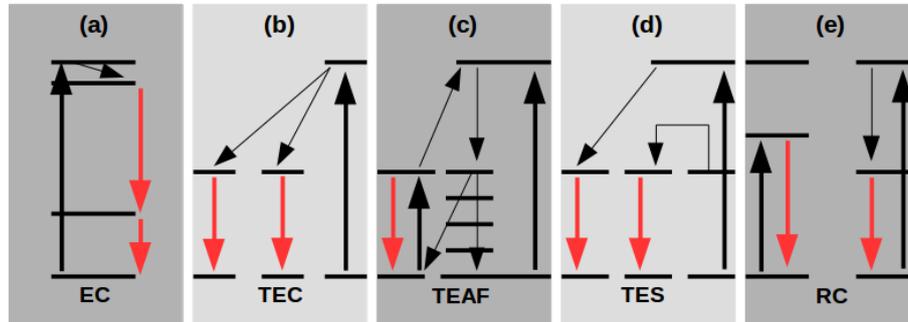


Figura 2.16 - Esquema dos processos *Downconversion* de energia. As setas de sentido para cima representam absorções fotônicas da rede e as de sentido para baixo indicam os decaimentos fotônicos. (a) Emissão em cascata, (b) Transferência de energia cooperativa, (c) Transferência assistida por fônons, (d) Transferência de energia sequencial e em (e) Relaxação cruzada.

emissão em cascata (EC). Nos processos envolvendo dois ou mais íons a Figura 2.16 (b) indica a transferência de energia cooperativa (TEC) onde um íon absorve um fóton mais energético e transfere sequencialmente essa energia para dois ou mais íons, que emitirão uma radiação de menor energia. Em (c), a transferência de energia assistida por fônons (TEAF), ocorre por uma absorção de energia por um íon que a transfere de forma ressonante para outro íon que emite radiação de menor frequência. Em (d) a transferência de energia sequencial (TES) ocorre através de uma absorção por um nível intermediário de um íon sensibilizador que por ressonância transfere a energia para um nível excitado do íon receptor. E em (e) ocorre a transferência de energia via relaxação cruzada (RC).

O processo de *Downconversion* de energia pode ser dividido em duas categorias. A de *Down – Shifting* que envolve processos onde fótons de maior energia são absorvidos e posteriormente convertidos em fótons de menor energia, a característica desses processos, é a perda de energia por emissões fonônicas. A outra categoria é conhecida como *Quantum – Cutting*, onde o fóton absorvido é dividido em mais fótons de menor energia. Na Figura 2.16 com exceção da transferência de energia assistida por fônons (TEAF), os demais esquemas ilustram a categoria *Quantum – Cutting*, em que um fóton absorvido gera dois emitidos.

Nos processos de co-dopagem, o íon trivalente Tb^{3+} demonstra ótimo potencial

de aplicação como íon sensibilizador nos processos de *Downconversion* de energia. Principalmente para aplicações em células fotovoltaicas, buscando aumentos de eficiência. O Tb^{3+} possui intrinsecamente uma faixa de energia em 485nm referente ao estado excitado 5D_4 como indicado na Figura 2.14, também apresenta transparência à radiação na faixa de 500nm à 1800nm, onde localiza-se principalmente o infravermelho. E o íon receptor para entrar no processo de co-dopagem, necessita que suas emissões sejam em maior quantidade na região de maior eficiência do dispositivo fotovoltaico. células solares de silício cristalino por exemplo, apresentam melhor resposta na região compreendida entre 900nm à 1100nm. Para esse exemplo, o íon trivalente Yb^{3+} se mostra ideal, devido a sua transição intrínseca na faixa de 980nm. Assim, torna-se interessante utilizar esses dois íons trivalentes, em um processo de co-dopagem em uma matriz cristalina, a fim de utilizar o composto para as conversões de energia em células solares, aumentando a sua eficiência.

2.9 Modelo de Transferência de Energia entre os Íons Tb^{3+} e Yb^{3+}

Compreender os mecanismos de transferência de energia entre íons TR envolvidos nos processos de co-dopagem, é de fundamental importância, a fim de adequar as melhores dopagens em matrizes vítreas ou cristalinas. Este estudo dos processos é essencial para estimar a sua eficiência nas *Upconversion* ou *downconversion* de energia. Uma maneira de se fazer essa análise, é estudar os espectros luminescentes das amostras em função da potência do *laser* utilizado na excitação. Através do processo de transferência de energia entre o íon doador/sensibilizador para o íon aceitador/emissor ocorre a emissão de radiação *Stokes* ou *Anti - Stokes*. Assim, é realizada a medida de intensidade (I) desta radiação em função da potência (P) do *laser* de excitação. a curva ($I \times P$) obedecem uma lei de potência (P^n), sendo ($n = f_a/f_e$) uma relação entre os fótons absorvidos e emitidos.

Em 2011 Duan et, al., realizaram uma discussão sobre os mecanismos de transferência de energia cooperativa (TEC) para amostras de oxifluoreto co-dopadas com Tb^{3+}/Yb^{3+} . Os autores identificaram o processo de *Downconversion* de energia nas amostras, através de medidas de luminescência, medindo uma diminuição na emissão próximo ao infravermelho, atribuída aos íons Yb^{3+} , indicando a ocorrência de transferência de energia entre os íons TR [71]. Para determinar os mecanismos de transferência de energia, os autores mediram a intensidade (I) de luminescência em função da potência (P) do *laser* (473nm) de excitação, obtendo um coeficiente angular ($n = 1$). Propondo de acordo com os resultados, que o principal mecanismo de transferência de energia entre os íons TR, é o de (TEC), apresentando um esquema dos diagrams de níveis de energia

para o sistema co-dopado. A Figura 2.17 mostra o diagrama apresentado por Duan et, al. Os autores desse trabalho, apresentam equações que descrevem as taxas de transição

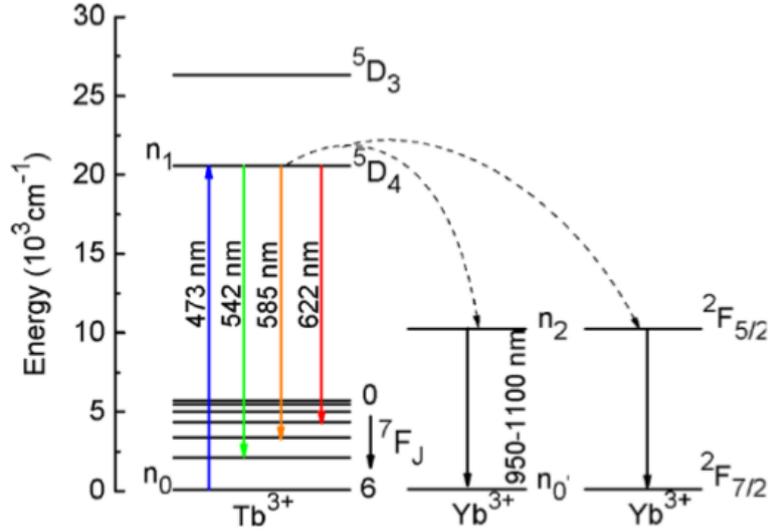


Figura 2.17 - Modelo esquemático dos níveis de energia para um sistema co-dopado com íons Tb^{3+}/Yb^{3+} .

Fonte: 71.

energética dos níveis apresentado na Figura 2.17.

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{01}\rho n_0 - n_1 A_1 - \omega n_1 n_{0'}^2; \quad (2.3)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = 2\omega n_1 n_{0'}^2 - n_2 A_2. \quad (2.4)$$

Onde (σ_{01}) representa a seção de choque da absorção do estado fundamental do Tb^{3+} , (ρ) é uma constante de bombeio, (A_1) e (A_2) representam as taxas de radiação dos estados $(^5D_4)$ do Têrbio e $(^2F_{5/2})$ do Itêrbio, $(n_0, n_1, n_{0'}$ e $n_2)$ são respectivamente as populações dos níveis $(^7F_6$ e $^5D_4)$ do Têrbio e $(^2F_{7/2}$ e $^2F_{5/2})$ do Itêrbio, ω representa a probabilidade de transferência de energia. Ao resolver as equações de taxas de transmissão para o estado fundamental,

$$\frac{dn_1}{dt} = \frac{dn_2}{dt} = 0, \quad (2.5)$$

obtiveram como solução para as populações dos níveis excitados:

$$n_1(0) = \frac{\sigma_{01} n_0}{A_1 + \omega n_{0'}^2} \rho \propto \rho; \quad (2.6)$$

$$n_2(0) = \frac{2\omega n_0^2}{A_2} n_1 = \frac{2\omega n_0^2 \sigma_{01} n_0}{A_2(A_1 + \omega n_0^2)} \rho \propto \rho. \quad (2.7)$$

Percebe-se a existência de uma dependência linear da população (n_2) do estado excitado (${}^2F_{5/2}$) do Itérbio com a constante de bombeio (ρ). Essa linearidade explica o resultado ($n = 1$) obtido para o coeficiente angular, indicando a dependência linear de emissão por parte dos íons de Itérbio com a potência de excitação. Para mostrar que a (TEC) é a responsável pela transferência de energia dos íons de Tébrio para os de Itérbio, os autores relacionaram o coeficiente angular ($n = 1$) com a dependência ($I \propto n_2 \propto \rho$) [71]. Outros trabalhos que estudaram os mecanismos de transferência de energia em sistemas co-dopados com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, atribuíram para o coeficiente angular um valor de ($n = 1/2$) obtido por processos de transferência de energia por etapas [73] [84].

Duan et, al., descreveram o comportamento de transferência de energia para um sistema NaYF_4 co-dopadas com $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, demonstrando que nesse caso existe uma contribuição do processo linear (TEC) ($n = 1$) e sublinear por transferência de energia em duas etapas ($n = 1/2$). As amostras foram excitadas com um *laser* de 473nm. As medidas de emissão luminescentes das amostras indicaram uma diminuição da intensidade na banda do visível referente aos íons Tb^{3+} e observaram emissões na região próxima a do infravermelho referente aos íons Yb^{3+} [84]. Para determinar os processos de transferência de energia os autores aplicaram as medidas de Intensidade (I) de luminescência em função da potência (P) de excitação, medindo um coeficiente angular dependente da concentração do íon de Yb^{3+} com valores de ($n = 0,71$) e ($n = 0,83$). Apartir desse comportamento sublinear, Duan et, al., propuseram como mecanismo responsável pelas transferências de energia entre os íons como sendo a união de dois processos: (TEC) para o caso linear ($n = 1$) em que o íon de Tébrio transfere sua energia simultâneamente para dois íons de Itérbio, e para o caso sublinear ($n < 1$) a transferência de energia se dá por duas etapas. Assim, os autores escreveram novamente as equações de taxas de energia para esses sistemas considerando os dois mecanismos de transferência e descartando a transferência de energia assistida por fônons por ser de baixa energia. Para descrever as equações de taxas, os autores consideraram que a excitação do nível virtual ocorre através de mecanismos de relaxação cruzada de constante (D_1) ao mesmo tempo em que os processos de desexcitação também ocorrem por relaxação cruzada de constante (D_2), formando as seguintes equações de taxa:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma \rho N_0 - A_1 N_1 + D_2 N_V^2 - D_1 N_1 N_0. \quad (2.8)$$

$$\frac{dN_V}{dt} = 2D_1 N_1 N_0 - 2D_2 N_V^2. \quad (2.9)$$

Onde (σ) é a seção de choque de absorção do estado fundamental do Tb^{3+} , (ρ) é uma constante de bombeio, (A_1) é a taxa de radiação do estado (5D_4) do Têrbio, (N_0) , (N_1) e (N_V) representam as populações dos níveis (7F_6), (5D_4) e do nível virtual do Tb^{3+} .

A Figura 2.18 ilustra os mecanismos de transferência de energia propostas por Duan et, al., para amostras co-dopadas com Tb^{3+}/Yb^{3+} . Solucionando as equações de

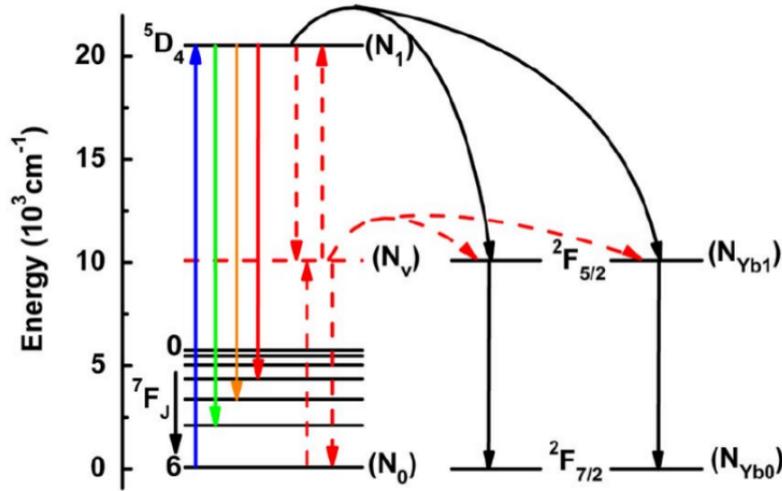


Figura 2.18 - Modelo esquemático dos níveis de energia para um sistema co-dopado com íons Tb^{3+}/Yb^{3+} .

Fonte: 84.

taxa para o estado fundamental, os autores obtiveram:

$$N_1 = \frac{\sigma N_0}{A_1} \rho \propto \rho. \quad (2.10)$$

$$N_V = \left(\frac{D_1 N_1 N_0}{D_2} \right)^{\frac{1}{2}} \propto \rho^{\frac{1}{2}}. \quad (2.11)$$

Sendo considerada a transferência de energia feita para os íons de Itêrbio, pelo processo de transferência de energia cooperativa ($2\omega N_1 N_{Yb0}^2$) e em duas etapas ($2\omega' N_V N_{Yb0}^2$), as equações de taxa são escritas, como:

$$\frac{dN_1}{dt} = \sigma \rho N_0 - A_1 N_1 - D_1 N_1 N_0 - \omega N_1 N_{Yb0}^2 - D_1 N_1 N_0. \quad (2.12)$$

$$\frac{dN_{Yb1}}{dt} = 2\omega' N_V N_{Yb0}^2 + 2\omega N_1 N_{Yb0}^2 - A_2 N_{Yb1}. \quad (2.13)$$

Sendo (N_{Yb0}) e (N_{Yb1}) as populações dos estados (${}^2F_{7/2}$) e (${}^2F_{5/2}$) do íon Itérbio, (ω) e (ω') representam respectivamente as probabilidades de transferência de energia cooperativa e a transferência em etapas e (A_2) é a taxa de radiação do estado (${}^2F_{5/2}$) do Itérbio. Solucionando as equações acima para o estado estacionário,

$$N_1 = \frac{\sigma N_0}{(A_1 + D_1 N_0 + \omega N_{Yb0}^2)} \rho \propto \rho. \quad (2.14)$$

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega' N_{Yb0}}{A_2} N_V + \frac{2\omega N_{Yb0}^2}{A_2} N_1 \propto (\rho^{\frac{1}{2}} + \rho). \quad (2.15)$$

Assim, se predominar a transferência de energia via processo cooperativo apenas prevalece a parte com dependência linear da constante (ρ) com $(n = 1)$,

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega N_{Yb0}^2}{A_2} N_1 \propto \rho. \quad (2.16)$$

Se a transferência de energia por etapas for predominante, apenas a dependência de $(\rho^{\frac{1}{2}})$ com $(n < 1)$ se torna importante,

$$N_{Yb1} = \frac{2\omega' N_{Yb0}}{A_2} N_V \propto \rho^{\frac{1}{2}}. \quad (2.17)$$

Os autores apresentaram uma equação que mede a intensidade de emissão dos íons Itérbio (I_{Yb}), baseada na Equação 2.13. Essa equação determina as contribuições dos mecanismos envolvidos:

$$I_{Yb} = N_{Yb1} = \chi[\eta\rho^{\frac{1}{2}} + (1 - \eta)\rho]. \quad (2.18)$$

Onde (χ) é uma constante de normalização e (η) uma proporção do mecanismo não linear de segunda ordem. A partir dessa equação de intensidade, os autores relacionaram os coeficientes angulares medidos e as curvas de potência com a Equação 2.13, encontrando $(\eta = 95\%)$ para $(n = 0,71)$ e $(\eta = 87\%)$ para $(n = 0,83)$ dependentes da concentração do íon Itérbio. Chegando a conclusão de que, o mecanismo de maior influência nos processos de transferência de energia entre os íons TR, é o sublinear por etapas e com menor contribuição do processo TEC [84].

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este projeto de pesquisa teve por objetivo obter as fases BaZrO_3 puro e dopado mediante ao sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{YbO}_3$ sendo ($x = 1\%$ e $y = 1, 2, 4, 8\%$) em mol, por intermédio do método Hidrotérmico Assistido por Micro-ondas, que é uma nova rota de síntese para esse estudo. A pesquisa foi realizada em dois momentos. O primeiro foi destinado ao crescimento desses cristais. Nesta etapa o controle sobre as características morfológicas e dimensionais através das condições de síntese e secagem dos pós cerâmicos obtidos foram priorizadas. Em um segundo momento, as caracterizações estruturais e morfológicas serviram para avaliar os sucessos ou insucessos de cada síntese, como também embasar o estudo experimental sobre as propriedades físico-químicas das amostras e suas características de campo cristalino.

3.2 Objetivos Específicos

a) Foi realizado estudos da morfologia dos pós obtidos por intermédio de difração de Raios X e microscopia eletrônica de varredura, a fim de qualificar os sucessos e insucessos de cada síntese em função da formação de fase cristalina dos compostos. Objetivando-se obter partículas micro e nanoestruturadas com morfologia, distribuição e tamanho de grãos controlados utilizando-se temperaturas e tempos reduzidos com altas taxas de aquecimento. Essa estratégia foi inovadora, pois o Zirconato de Bário dopado com Têrbio e Itérbio ainda não havia sido obtido mediante ao método HAM. Essa primeira etapa foi realizada na Universidade Federal de Pelotas (UFPel) em parceria com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

b) Em um segundo momento foi realizado um estudo qualitativo das propriedades estruturais do campo cristalino das amostras. Essa investigação, tem como objetivo, o entendimento de como as distorções cristalinas auxiliam nas propriedades cintilantes das amostras. Nessa etapa, foi criado um modelo ainda não discutido na literatura, que justifica as quebras de simetria no campo cristalino da amostra pura quando codopada com as TR.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Todas as sínteses do BZO puro ou dopado, foram desenvolvidas em um meio aquoso, onde os precursores foram diluídos e co-precipitados em um meio básico. A concentração da base utilizada junto aos cátions do sistema foi escolhida de acordo com as características que melhor atenderam as necessidades para a obtenção das amostras em fase pura e co-dopada.

Os elementos Térbio e Itérbio foram escolhidos devido as suas características estruturais e químicas semelhantes as do elemento Zircônio e Bário. Esses íons TR são passíveis de substituição na matriz do composto BZO puro. Desta forma, técnicas espectroscópicas experimentais como Difração de Raios X, Raman, infravermelho, UV-Visível e absorção de raios X próximo as bordas K e L do Zircônio, do Bário e das terras raras, foram úteis para avaliar as distorções estruturais presentes na rede cristalina deste sistema correlacionando com as propriedades ópticas cintilantes à temperatura ambiente.

Medidas de Fotoluminescência foram empregadas para avaliar a evolução das propriedades cintilantes desde o composto puro até os compostos co-dopados com terras raras.

Neste capítulo, serão descritas as técnicas utilizadas no processo de síntese das amostras BaZrO_3 pura e da fase $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$ na sua forma de pó cerâmico.

4.1 Preparo das suspensões e processamento

As amostras BaZrO_3 pura e dopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$ sendo ($x = 1\%$ e $y = 1$ a 8% em mol) na forma de pó, foram sintetizadas através do método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Na primeira etapa do trabalho, foram realizadas sob diferentes condições as sínteses do composto BZO puro, a fim de adequar e escolher a melhor rota para a síntese do composto dopado, bem como os melhores reagentes e mineralizadores a serem utilizados. Isso para garantir um melhor controle sobre as amostras que foram sintetizadas em co-dopagem com os íons de Terras Raras. Devido aos altos custos dos reagentes utilizados o controle e manuseio durante o processamento das amostras torna o menor desperdício possível.

Nessa etapa, O BZO foi sintetizado sob diferentes condições de tempo de síntese, variando entre 10 e 160 minutos à uma temperatura fixa de 140°C . A escolha dessa temperatura de síntese foi baseada nos estudos realizados por Moreira, et, al., que obtive-

ram com essa temperatura a estrutura mais estável para o BZO [11]. Após a adequação dos parâmetros de tempo da síntese, passou-se a alterar os agentes mineralizadores do sistema, a fim de avaliar qual a rota de melhor cristalização do composto. Este estudo prévio está presente no **Apêndice A e B**.

A Tabela ?? apresenta uma tabela com os precursores químicos utilizados no processo das sínteses dos compostos desejados.

Tabela 4.1 - Característica dos reagentes químicos utilizados nas sínteses HAM, dos compostos BZO puro e dopados com Tb e Yb. (*) Todos os reagentes foram fabricados pela Sigma-Aldrich com exceção do Nitrato de Itérbio fabricado pela Alfa Aesar.

Reagentes*	Fórmula Química	Pureza(%)
Cloreto de Zircônio Hidratado	ZrCl ₂ .2H ₂ O	99,90
Cloreto de Bário Hidratado	BaCl ₂ .2H ₂ O	99,90
Nitrato de Itérbio Hidratado	Yb(NO ₃) ₃ .xH ₂	99,90
Nitrato de Térbio Hidratado	Tb(NO ₃) ₃ .5H ₂	99,90
Hidróxido de Potássio	KOH	99,90
Tiourea	H ₂ NCSNH ₂	99,90

Após a adequação do agente mineralizador, as amostras puras e dopadas foram sintetizadas com hidróxido de potássio (KOH) que se mostrou mais eficiente no processo de co-precipitação dos hidróxidos, esta escolha será justificada na discussão dos resultados. Para todas as amostras de BZO puras foi empregue o cloreto de bário hidratado (BaCl₂.2H₂O), o cloreto de zircônio hidratado (ZrCl₂.2H₂O) mais o agente mineralizador. Para a sintetização do BZO dopado com Tb e Yb foi adicionado junto a solução, cloretos de Térbio e Itérbio (TbCl₄-YbCl₄) nas suas proporções adequadas.

A síntese inicia-se com a preparação de uma solução de KOH de concentração 6,0 mols (6M) a qual foi obtida pela dissolução das pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Essa primeira etapa é importante, pois a solução atua como um mineralizador favorecendo a co-precipitação dos hidróxidos antes do tratamento hidrotermal assistido por microondas [4].

A preparação da solução precursora BZO foi feita em um copo reacional, que é

basicamente um recipiente de *Teflon*[®]. Nesse copo 0,01 mol do precursor de Zr ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) e 0,01 mol de cloreto de bário dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) foram diluídos em 50 ml de água destilada e deionizada. Após 10 minutos, adicionou-se junto à solução precursora, 50 ml da solução de KOH. Antes da inserção da solução no forno, essa mistura foi mantida sob agitação constante à uma temperatura de 50 °C durante 30 minutos, a fim de evitar formação de fases secundárias associadas a grupos carbonatos. Na sequência, o copo reacional contendo a mistura, é inserido dentro da célula reacional, que é acoplada no interior do forno de microondas.

Para uma padronização das amostras, todas as sínteses foram realizadas à uma taxa de aquecimento de 140°C/1minuto e mantidas a essa temperatura por 160 minutos. O sistema HAM utiliza uma potência da ordem de 800 W com uma frequência de 2,45 GHz, a temperatura do processo de síntese é medida por um termopar tipo K. O aparato utilizado permite a realização de experimentos que atingem no máximo pressões da ordem de 9 Kgf/cm² [27].

Ao término de cada síntese, o sistema foi resfriando naturalmente até que a temperatura ambiente fosse atingida, sendo uma medida de precaução para poder remover o copo reacional do aparato. Após a obtenção da solução desejada, seu conteúdo foi centrifugado a 4000 Rpm's durante 5 minutos de forma alternada, lavando as amostras entre água destilada e álcool isopropílico, até atingirem um PH neutro. As amostras em forma de pó precipitado foram secas a uma temperatura de 80°C durante 12 horas, possibilitando assim, obter os pós sem resíduos orgânicos e completamente secos.

A Figura 4.1 é ilustrado um fluxograma dos processos envolvidos na síntese das amostras de BZO pura através do método HAM. Na Figura 4.2, é apresentado um fluxograma que exemplifica os processos de síntese das amostras de BZO dopadas com Tb e Yb no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$ sendo ($x = 1\%$ e $y = 1$ a 8% em mol). Utilizou-se o método de 2^n para as substituições no sítio do zircônio, possibilitando uma maior abrangência da porcentagem do dopante. A síntese das amostras dopadas foi realizada seguindo a mesma modelagem das amostras de BZO puras. Em um primeiro momento, a síntese destes compostos teve como prioridade avaliar o limite de solubilidade dos íons de Tb e Yb na matriz do composto BZO puro, para isso utilizou-se resultados já obtidos do comportamento do BZO frente a dopagens em solução sólida via HAM, feito em trabalhos passados [1].

Da mesma forma que na síntese do composto puro, no copo reacional, a solução foi diluída em 50 ml de água destilada e deionizada, sendo então dissolvido os nitratos

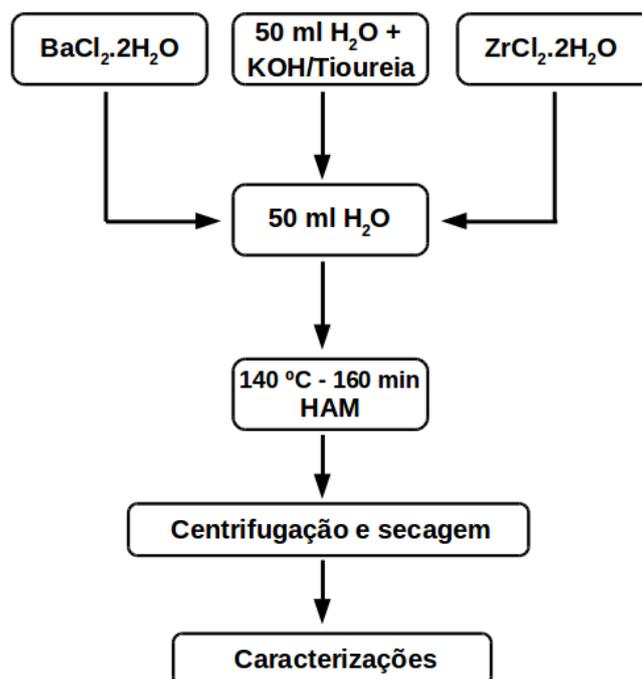


Figura 4.1 - Fluxograma da rota sintética das amostras na forma de pó de BZO puro, ao intermédio do método HAM com uma temperatura fixa de 140°C.

de Tb ($\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e Yb ($\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Após dez minutos, adicionou-se 50 ml da solução KOH (6M). Após as misturas, a solução foi mantida sob agitação vigorosa a 50°C durante 30 minutos, a fim de evitar fases de carbonatos. Em seguida a solução foi introduzida na célula reacional do sistema HAM. Os parâmetros utilizados nesse processo foram, temperatura de 140°C, taxa de aquecimento de 140°C/1 minuto e tempo de patamar de 160 minutos, igualmente às das amostras pura. Para a obtenção das amostras em forma de pó, utilizou-se o mesmo procedimento de lavagem e centrifugagem das amostras pura.

4.2 Caracterizações

No processo do estudo estrutural e eletrônico das amostras em forma de pó do composto BaZrO_3 puro e codopado com Tb e Yb, adotou-se para todas as amostras a seguinte rota de caracterização. Em um primeiro momento aplicou-se a técnica de difração de Raios X (DRX) no estudo das amostras, a fim de validar os sucessos e insucessos de cada síntese no que diz respeito a formação de fase cristalina e morfologia desejada. Na sequência, foi feita uma caracterização microestrutural das amostras com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão eletrostática por força de campo (FE-SEM). Este tipo de microscopia permitiu obter imagens de alta resolução, podendo assim determinar a forma, tamanho e distribuição dos cristais.

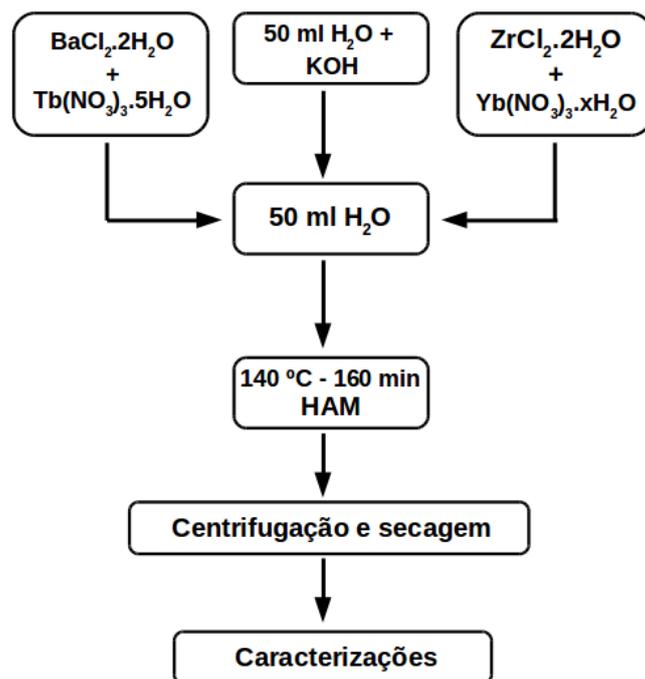


Figura 4.2 - Fluxograma do processo de síntese das amostras de BZO codopadas com Tb e Yb através do método HAM.

Realizou-se também como técnica complementar ao DRX, medidas de espectroscopia Raman, a fim de avaliar as mudanças de parâmetros de ordem local, fornecendo informações do retículo cristalino do material. A fim de investigar as propriedades eletrônicas das amostras junto com sua simetria local, medidas de espectroscopia de absorção de Raios X (XAS) próximo a borda do elemento foram realizadas. Como o interesse está centrado no comportamento luminescente desses materiais, medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente foram coletadas, avaliando as propriedades ópticas das amostras BZO pura e codopada com Tb e Yb em forma de pó.

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX para os pós foram realizadas na linha de difração de raios x (XRD1) do Laboratório Brasileiro de Luz Síncrotron (LNLS), em temperatura e pressão ambiente, com energia de excitação de 12 Kev ($1,033 \text{ \AA}$), utilizando um detector Mythen 24K da Dectris, com passo 2θ de $0,004^\circ$ [85]. Os difratogramas obtidos foram comparados e indexados aos padrões existentes na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para a confirmação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s).

A análise por DRX apoia-se em uma teoria consolidada proposta por William La-

wrence Bragg, que particularmente estudou a incidência de um feixe de raios x sobre um cristal com certos ângulos de incidência (θ), que apresenta uma distribuição ordenada e periódica de seus átomos no espaço e que possui uma distância interatômica (d) da ordem do comprimento de onda dos Raios X. Bragg descobriu que esses cristais expostos a essa situação, produzem picos de radiação difratada a partir de interferências construtivas em certas direções e destrutivas em outras. Isso caracteriza o fenômeno de difração de raios x, pois um feixe que difrata, pode ser compreendido como um feixe composto por vários raios espalhados pelos planos atômicos do cristal, que são reforçados uns aos outros. Ou seja, os planos atômicos espalham o feixe de raios x incidente em todas as direções e quando, os feixes espalhados estão completamente em fase, reforçam-se uns aos outros originando um feixe difratado.

A relação matemática entre a estrutura cristalina e a condição para ocorrer a difração de raios x no cristal, é dada pela lei de Brag que é indicada na Equação 4.1.

$$n.\lambda = 2.d.\sin\theta. \quad (4.1)$$

Essa lei é uma condição geométrica que o arranjo experimental deve satisfazer para se obter padrões de difração de raios r. Onde n (ordem de reflexão) representa um número inteiro que normalmente assume valor 1 para os raios espalhados consecutivamente. Porém para d , λ e θ fixos, o máximo valor de n é tal que $n.\lambda/2d \leq 1$ [86].

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras de BZO pura e codopada com Tb e Yb, foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão eletrostática Jeol (Thermo Fisher Scientific Quanta 650 FEG) operado a 5 kV sob diferentes magnificações, equipado com um detector “*in lens*” o que permitiu altas resoluções para grandes magnificações, disponível no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LNNano/CNPEM). O uso da microscopia eletrônica de varredura foi essencial para o estudo das características morfológicas, permitindo obter imagens de alta resolução e de excelentes qualidades, auxiliando na determinação da natureza e da forma dos cristais sintetizados como também na identificação de defeitos macroscópicos, como trincas, auto-organização e porosidade do sistema.

Para a realização e obtenção das imagens no modo varredura, as amostras BZO puro e codopadas foram inicialmente preparadas com a adição de uma pequena quantidade de amostra em um béquer contendo álcool isopropílico, no qual foi submetido a um tratamento de ultra-som por 15 minutos. Na sequência, com a ajuda de uma pipeta, gotas

da solução foram pingadas sobre um substrato de silício que foi previamente colado com uma fita de carbono no “*stub*” (porta-amostra). No próximo momento após a secagem da solução no “*stub*”, foi feito um recobrimento de ouro para aumentar a condutividade elétrica das amostras.

4.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste em uma técnica muito sensível às mudanças de parâmetros de ordem local de uma estrutura cristalina. Por esse motivo, ela foi utilizada como técnica complementar ao DRX, fornecendo informações sobre o retículo cristalino das amostras. Esta técnica, consiste no espalhamento inelástico da luz visível gerado pela matéria, resultando mudanças de frequência entre luz incidente e espalhada quando há absorções de pacotes característicos de energia. Essa diferença corresponde a energia necessária para promover a vibração da rede cristalina. Como cada composto possui vibrações características, a técnica de espectroscopia Raman permite obter uma espécie de assinatura do material estudado, podendo assim ser identificado.

Assim, as duas técnicas juntas são complementares no estudo das formações das fases cristalinas do composto. Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos usando um espectrômetro tipo FT-Raman (Fourier Transform Raman) Bruker modelo (RFS100S) com laser de Nd:YAG com um comprimento de onda de 1064 nm com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e potência de 100 mW por meio da acumulação de 28 scans disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS-Campinas SP).

4.2.3.1 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo a Borda de Absorção (XAS)

Com o intuito de investigar as propriedades estruturais a curto alcance junto com a estrutura eletrônica das amostras, medidas de espectroscopia de absorção de Raios X (XAS) foram realizadas. Neste trabalho, medidas do espectro XANES na borda L_{III} do átomo de Zr (onde sua energia de ionização é de 2223 eV) foram coletadas na linha (D04A-SXS) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Todas as medidas foram realizadas pelo método de *total electron yield*, em que os pós das amostras são depositados sobre fitas de carbono, e o feixe é colimado por um monocromador tipo “*channel-cut*” de silício (220) *InSb*.

A espectroscopia XANES permite avaliar a coordenação local dos *clusters* em cada amostra. Isto só é possível devido as mudanças de estrutura local criadas pela presença dos íons dopantes na matriz do composto puro. A introdução dos dopantes na matriz,

promove principalmente mudanças ao redor da distribuição de carga dos *clusters* envolvidos, provocando assim mudanças na borda de absorção. Essa técnica experimental fornece informações sobre os estados eletrônicos e de oxidação como também sobre a geometria dos *clusters*.

A intermédio dos Espectros de Absorção de Raios X, pretende-se avaliar a correlação entre características estruturais e eletrônicas utilizando a coordenação local de Zircônio e Bário em função da presença de dopantes na matriz. Estudamos as simetrias locais do *cluster* ($Zr_{1-y}Yb_yO_6$) a partir das alterações dos espectros de absorção XANES das amostras.

4.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Medidas de fotoluminescência foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Espectroscopia Óptica Avançada (LMEOA) do instituto de Química da Unicamp, a intermédio do equipamento Espectrofluorímetro Jobin Yvon Horiba.

A espectroscopia de fotoluminescência associada a outras técnicas de caracterização estrutural, permite uma avaliação do grau de ordem e desordem imposta ao sistema durante a síntese e processamento. Assim, as emissões fotoluminescentes serão tratadas como uma técnica de caracterização espectroscópica pois a estrutura do sistema é organizada pelo arranjo eletrônico, que por sua vez, é responsável pelas interações com o meio externo, como campos elétricos, magnéticos ou a própria luz.

4.2.5 Espectroscopia de Absorbância Difusa (DAS)

As medidas de DAS na região do UV-Vis são essenciais para se estimar o valor da energia do *band gap* óptico (E_{gap}) das amostras pura e dopadas. Essas medidas foram realizadas no laboratório do nosso grupo de pesquisa (CCAF) presente na Universidade Federal de Pelotas (UFPel), com auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis de modelo Cary (5G) com uma esfera integradora. Essa medida é feita com a coleta dos espectros de refletância a temperatura ambiente em um intervalo de 200 a 900 nm.

Após as análises dos espectros de refletância das amostras, foi possível de maneira aproximada estimar a presença dos dopantes na matriz do BZO puro, devido aos diferentes comportamentos dos espectros de absorbância das amostras. Os valores das energias de absorção, foram encontrados utilizando um método empírico proposto por *Kubelka-Munk* (K-M), com correção feita por Fresnel (1971) para materiais cerâmicos. A função (K-M) relaciona os coeficientes de absorção (K) e o espalhamento (S) com a

refletância (R), de acordo com a Equação 4.2,

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R}. \quad (4.2)$$

A função (K-M) corrigida, considera a refletância especular e interna,

$$\frac{K}{S} = \frac{0,45(1 - R)^2}{(R^2 + 1,36R - 0,056)}. \quad (4.3)$$

A Equação 4.3 fornece a razão dos parâmetros ($\frac{K}{S}$) para qualquer material cerâmico a partir dos dados de refletância [87]. A determinação do valor de E_{gap} foi realizada utilizando dados coletados pelo espectro de absorbância das amostras. A partir da curva obtida por um gráfico ($\frac{K}{S}$) *versus* a energia do fóton ($h\nu$), foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação da reta tangente a curva. Assim, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (energia do fóton) corresponde ao valor de E_{gap} óptico da amostra.

4.2.6 Luminescência Óptica estimulada por Raios X (XAS - XEOL)

A luminescência óptica estimulada por raios-x (XEOL) é uma técnica que utiliza parte da energia absorvida pela amostra em emissões ópticas. Quando combinada à técnica de absorção de raios-x (XAS), a XEOL se torna importante nas análises dos mecanismos luminescentes existentes em um material. Isso porque essa técnica é sensível a níveis estruturais de estrutura fina, presentes nos sítios luminescentes e suas vizinhanças [88] [89]. O uso da técnica de espectroscopia de absorção de raios-x com luminescência óptica excitada por raios-x, foi usada para investigar a origem dos mecanismos da luminescência em função da concentração do dopante Têrbio na matriz do BZO. As medidas de absorção de raios-x foram realizadas na linha de luz XAFS2 na borda L_{III} do Tb, a intermédio de uma fonte monocromática de raios-x disponível no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Essa técnica, consiste em ionizar elétrons da borda estudada para regiões do contínuo, criando vacâncias nesse nível de energia. Nesse processo, redistribuições eletrônicas podem ocorrer para preencher as vacâncias criadas, emitindo raios-x característicos ou emissões luminescentes de raios-x [90].

Os processos de emissões integrais em função da energia de excitação, foram medidos por uma fotomultiplicadora Hamamatsu R924 simultaneamente nas regiões próximas a borda de absorção (XANES), permitindo um estudo correlacional entre os processos envolvidos na luminescência, com defeito e distorções estruturais.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações estruturais e ópticas das amostras da fase BaZrO_3 pura e codopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$ sintetizadas pelo método HAM na forma de pó cerâmico.

5.0.1 Difração de Raios X

Os difratogramas apresentados na Figura 5.1 indicam que a fase cristalina predominante nas amostras é identificada como fase cúbica de Zirconato de Bário, a qual foi indexada pela “Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)” pelo código $\neq 90049$. A análise

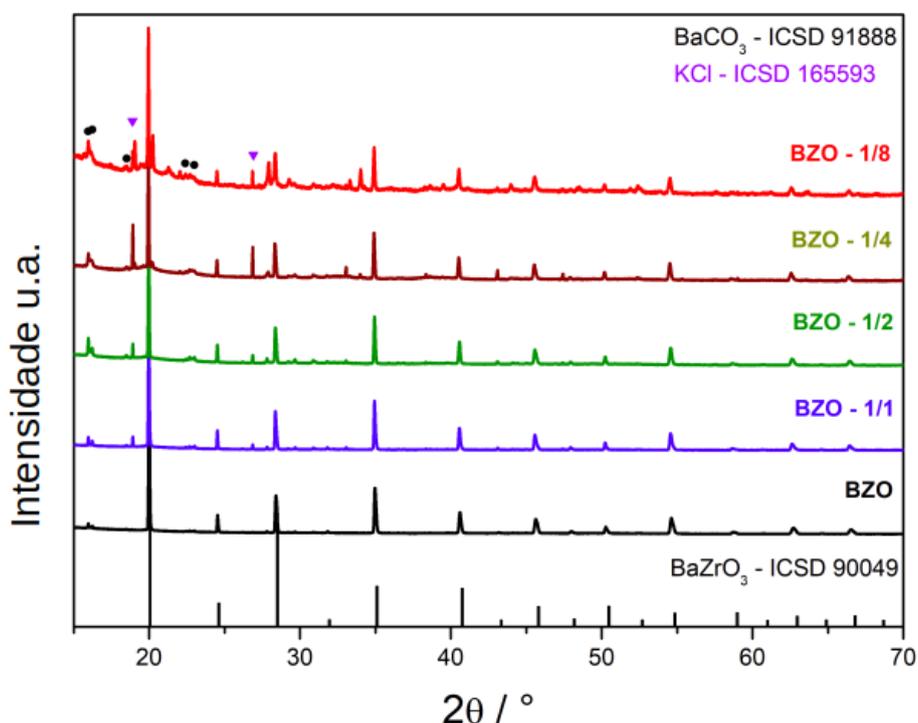


Figura 5.1 - Difratogramas das amostras da fase BaZrO_3 pura e codopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1,2,4$ e 8%) em forma de pó. (♦) indica fases de BaCO_3 ; (▼) indica a presença de KCl.

detalhada dos DRX indica a presença em todas as amostras de difrações de baixas intensidades, ambas referentes à fase de BaCO_3 e de KCl, principalmente no intervalo 2θ de 20 - 30°. Essas fases epúrias são subprodutos do processo de síntese. Porém, conforme demonstrado em trabalhos anteriores, o BaCO_3 não apresenta emissões de luminescência, e suas propriedades estruturais não afetam as propriedades de campo cristalino da matrix hospedeira de BZO [91]. A presença do sal KCl pode ser atribuída à combinação dos precursores de cloreto e do agente de precipitação KOH. É provável que o KCl não

tenha sido completamente eliminado durante as lavagens das amostras. Para as amostras codopadas, a presença de picos de difração intermediários que não existem na amostra pura, não puderam ser associados aos óxidos dos íons TR e também ao presursores utilizados.

Na Figura 5.2 é mostrado uma ampliação do pico principal das amostras ($2\theta \simeq 20^\circ$), com intensidades não normalizadas. Este resultado indica a definição bem como as perdas de intensidade no pico de difração em função da presença dos íons dopantes na matrix hospedeira. Esse resultado sugere que a inserção de Tb e Yb afeta a cristalização do BZO. É notável que ocorre um deslocamento sutil no pico principal para regiões de

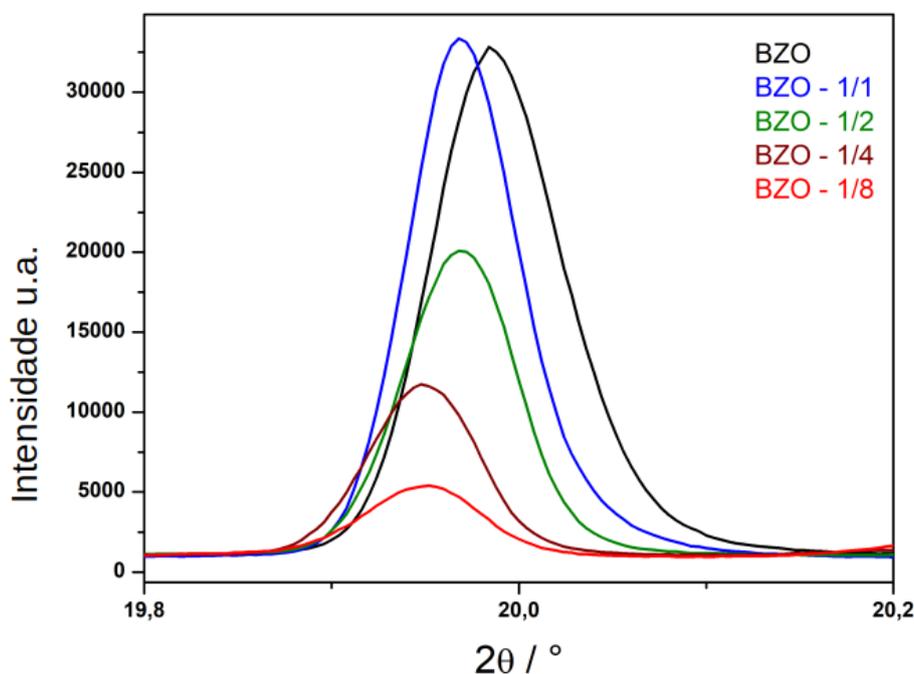


Figura 5.2 - Difratogramas dos picos principais das amostras da fase BaZrO_3 pura e codopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1,2,4$ e 8%) em forma de pó.

menor ângulo. Mesmo sendo uma pequena mudança, isso indica que está ocorrendo uma expansão da rede cristalina com o aumento da concentração dos íons dopantes. Esses deslocamentos de posição dos picos são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Posição dos picos de difração principal das amostras BaZrO₃ pura e codopada no sistema Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO₃, com (x = 1%; y = 1,2,4 e 8%) em forma de pó.

Amostra: BZO-1%Tbx%Yb	2θ
BZO-Pura	19.984
BZO-1/1	19.968
BZO-1/2	19.968
BZO-1/4	19.952
BZO-1/8	19.952

De forma geral, a partir da análise dos dados de DRX, é possível afirmar que os dopantes Tb e Yb foram introduzidos na matrix do BZO puro. Essa conclusão é fundamentada principalmente devido à expansão da rede cristalina observada pelos deslocamentos do pico principal de difração indicados na Figura 5.2. Levando em consideração os raios iônicos, os números de coordenação e cargas para a matrix pura de BZO, Ba²⁺ é coordenado por 7 átomos de Oxigênio e Zr⁴⁺ possui 6 átomos de Oxigênio ao seu redor [92] [93], a incorporação dos íon dopantes, principalmente Yb no seu estado oxidante 3+, no sítio do Zr⁴⁺ pode ser responsável pela expansão da rede. Isso pode estar ocorrendo devido às semelhanças entre o número de coordenação (6 para ambos), e ainda raios iônicos muito próximos (0,868 e 0,729 Å) respectivamente para Yb³⁺ e Zr⁴⁺. Na Tabela 5.2 são apresentadas as valências, principais numeros de coordenação e os raios iônicos para os elementos estudados [94].

Tabela 5.2 - Carga, número de coordenação e raios iônicos para os cátions presentes na matriz BZO:Tb/Yb.

Íon	Carga	Coordenação	Raio Iônico
Ba	2+	7	1.61
Zr	4+	6	0.72
Tb	3+	6	0.923
Tb	3+	9	1.095
Tb	4+	6	0.76
Tb	4+	8	0.88
Yb	2+	6	1.02
Yb	2+	8	1.14
Yb	3+	6	0.868
Yb	3+	9	1.04

5.0.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para identificar as distorções locais relacionadas às inserções dos íons Tb e Yb na matriz do BZO. A Figura 5.3 mostra os espectros Raman das amostras estudadas, indicando que o BZO puro apresenta modos vibracionais ativos já identificados em nosso trabalho anterior [1]. A linha tracejada (1059 cm^{-1}) indica o modo vibracional da fase BaCO_3 . A ativação dos modos longitudinais (LO) e transversais (TO) na amostra cúbica BZO pura, indica a existência de concentrações de defeitos pontuais na rede cristalina, assim como distorções de curto e médio alcance. Esses modos ativos não são observados em amostras sintetizadas por outros métodos de sínteses quando comparados com as amostras obtidas por meio do método HAM. Isso sugere que a ativação desses modos está diretamente relacionada com a metodologia de síntese, que pode criar distorções locais em decorrência do “congelamento” de defeitos estruturais presentes na matriz do BZO.

Os resultados apontaram os modos vibracionais localizados em 129 cm^{-1} e 191 cm^{-1} relacionados às vibrações moleculares TO. Os modos localizados em 457 cm^{-1} e 549 cm^{-1} , referem-se às vibrações TO e LO respectivamente. Esse modos são considerados vibrações de primeira ordem, enquanto outro modo ativo identificado em 225 cm^{-1} pode ser caracterizado como modo de segunda ordem devido à sua baixa intensidade. Modos vibracionais associados à grupos de carbonatos aparecem na amostra pura de BZO

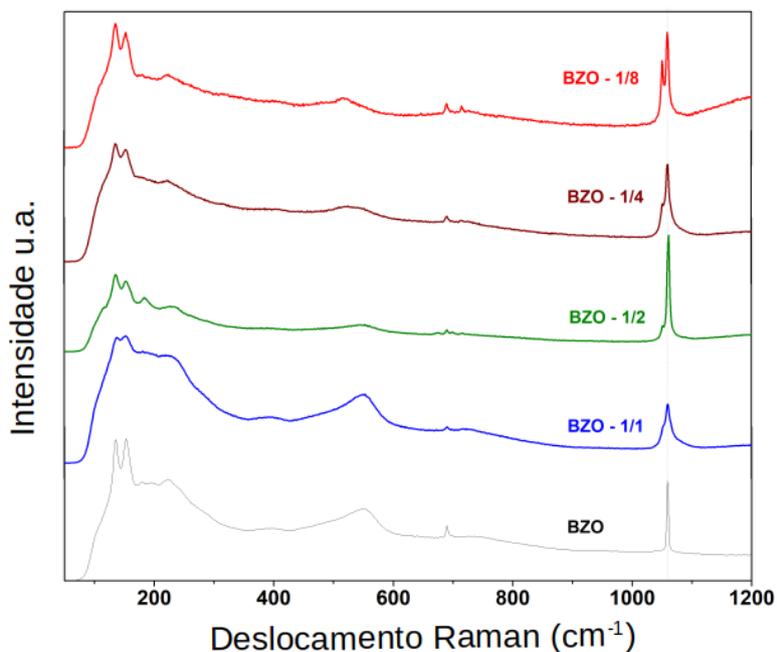


Figura 5.3 - Espectros Raman das amostras BaZrO_3 pura e codopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1,2,4$ e 8%) em forma de pó.

localizado em 695 cm^{-1} [1], o que corrobora com a análise de DRX.

Os resultados também indicam que com a inserção dos dopantes na matriz do BZO, a simetria cúbica local torna-se distorcida com o aumento da concentração de dopantes. O modo de vibração localizado em 554 cm^{-1} que é intenso na amostra BZO-1/1 diminui na amostra BZO-1/2 comparado com amostras com maior concentração de dopantes como na BZO-1/8. Por outro lado o modo atribuído aos grupos de carbonatos em 695 cm^{-1} diminui nas amostras dopadas. Essas alterações nos modos, indicam mudanças na estrutura de campo cristalino em relação ao BZO puro, sugerindo a presença dos íons dopantes na matriz hospedeira. Além disso, o aumento da concentração de Yb leva à perda de periodicidade observada por DRX, e suas vibrações correspondentes são enfraquecidas mesmo que esse sistema permanece sob simetria cúbica.

5.0.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias apresentadas na Figura 5.4 mostram mudanças significativas na forma e no tamanho das partículas com o aumento da concentração dos íons dopantes. Claramente a forma das partículas mudam à medida que Tb e Yb são inseridos na matriz hospedeira do BZO, gerando uma morfologia desordenada que corrobora com às discussões feitas no DRX e Raman. A amostra pura de BZO apresenta uma morfologia regular com tamanho médio de partícula da ordem de $2 \mu\text{m}$, enquanto para as amostras

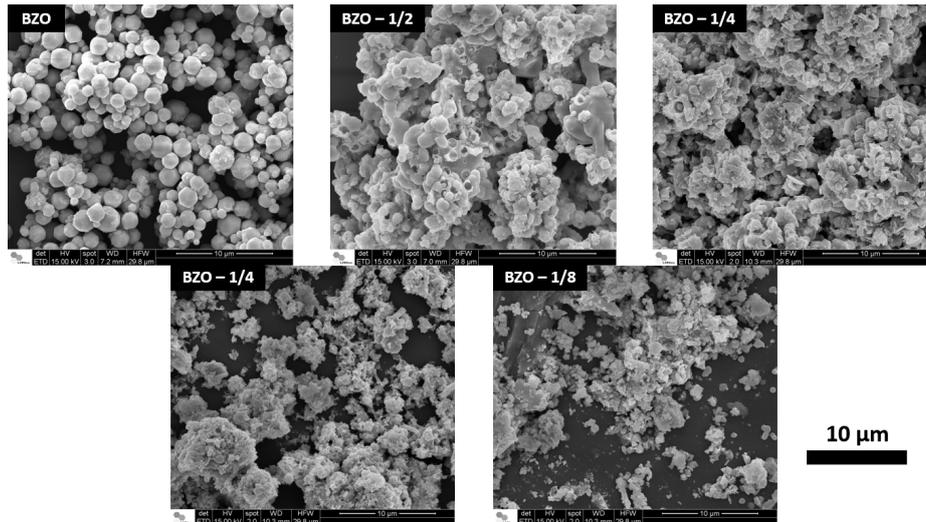


Figura 5.4 - Micrografias das amostras BaZrO_3 pura e codopada no sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Yb}_y\text{O}_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1, 2, 4$ e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.

codopadas o tamanho da partícula diminui progressivamente e muda sua forma de poliedros facetados para formas irregulares conforme o aumento principalmente da concentração do dopante Yb [94]. A forma decaoctaedral dos mesocristais presentes na amostra pura de BZO, são compostas por 12 hexágonos associados a 6 quadrados e, de fato, são formadas por nanopartículas automontadas em um arranjo de mesoescala via processo de cristalização reversa [94]. À medida que a concentração de íons dopantes de TR aumenta, o processo de cristalização orientada (Ostwald Ripening) é afetado, e a cristalização se dá a partir da agregação de nanopartículas de forma não definida.

A inserção dos íons Tb e Yb cria uma perda de orientação no processo de cristalização, esse fato é também justificável pelos deslocamentos do pico principal de DRX, e pela presença de modos vibracionais diferentes dos presentes na amostra de BZO pura.

5.0.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X Próximo a Borda (XANES)

A técnica XANES foi utilizada para investigar a influência da concentração de Yb no hospedeiro, principalmente em torno dos íons Zr^{4+} . Essa avaliação foi feita em relação às desordens estruturais do *cluster* ZrO_6 a partir das absorções de raios x em torno das bordas L_{II} e L_{III} dos átomos de Zr presentes nas amostras. Os resultados das absorções próximo às bordas comparados com os espectros de DRX e Raman avaliam as desordens de curto alcance geradas na matriz cristalina pela presença dos dopantes.

A Figura 5.5 mostra que a borda de absorção L_{III} (2223 eV) é dividida em dois picos de absorção A e B. O pico A é originado pela absorção de orbitais não direcionais

xy, yz e xz conhecidos como orbitais “ t_{2g} ” e o pico B é originado de absorções dos orbitais direcionais z^2 , x^2-y^2 chamados de orbitais “ e_g ” [71]. Esses estados estão presentes nos diferentes níveis do orbital d do íon Zr^{4+} .

A Figura 5.6 apresenta os espectros XANES em trono da borda L_{II} (2307 eV). Esses espectros também são divididos em dois picos de absorção: absorção A (t_{2g}) e absorção B (e_g), como as mesmas descrições da borda L_{III} . A razão (B/A) entre a

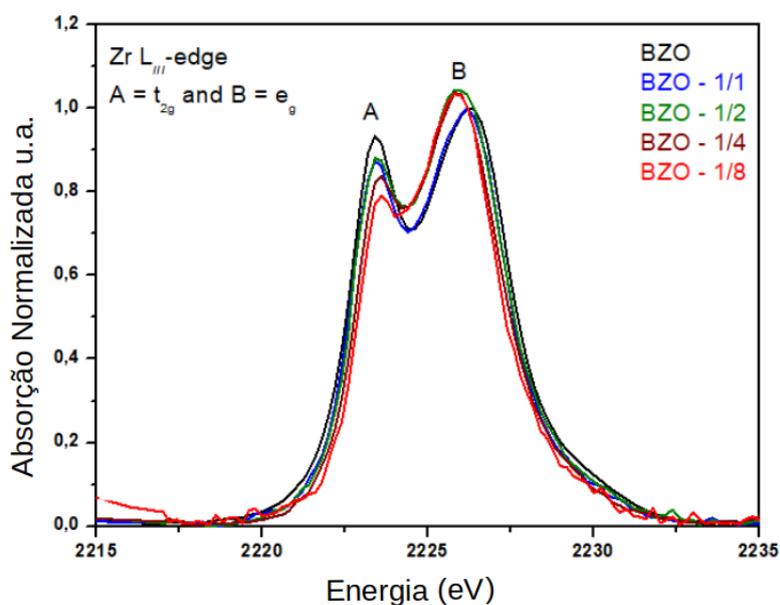


Figura 5.5 - XANES da borda L_{III} das amostras $BaZrO_3$ pura e codopada no sistema $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1,2,4$ e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.

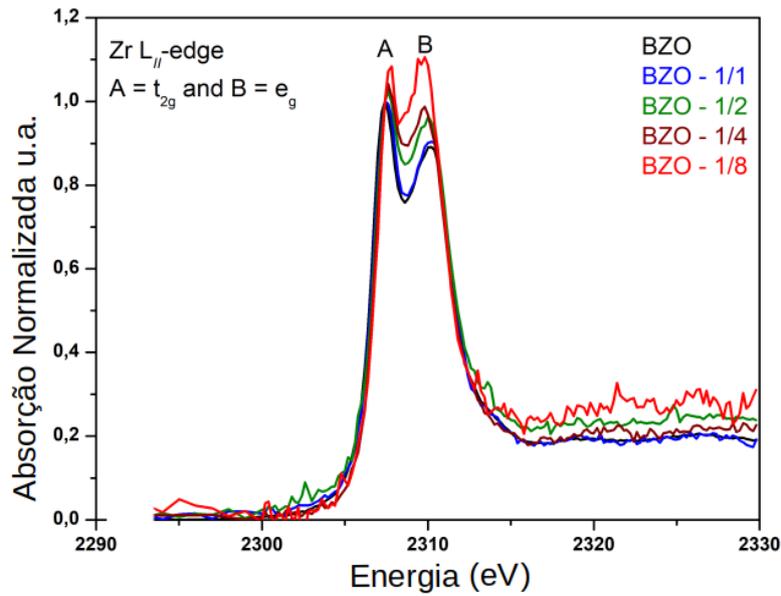


Figura 5.6 - XANES da borda L_{II} das amostras $BaZrO_3$ pura e codopada no sistema $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$, com ($x = 1\%$; $y = 1,2,4$ e 8%) em forma de pó depositadas sob substratos orientados de Si.

área dos picos de absorção A e B, para ambas as bordas L_{II} e L_{III} são apresentadas na Figura ???. Este resultado pode ser usado para identificar a geometria do agrupamento octaédrico referente ao *cluster* ZrO_6 , indicando distorções locais induzidas pela inserção dos íon dopantes na matriz do BZO puro [74] [79]. Os espectros XANES foram medidos à

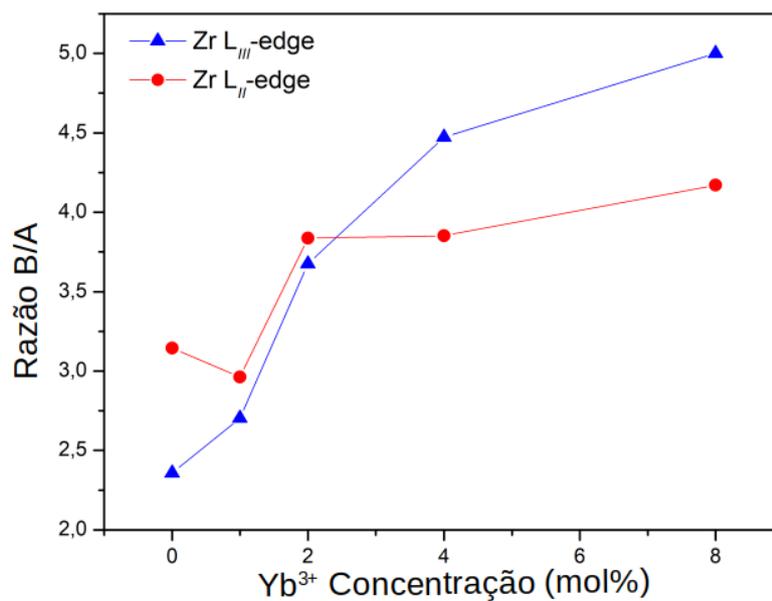


Figura 5.7 - Razão (B/A) das áreas sob os picos A e B em função da concentração de Yb para ambas as bordas $Zr-L_{II}$ e L_{III} .

temperatura ambiente para evitar mudanças de fase cristalina. Mesmo que a estrutura de fase cúbica do BZO tenha permanecido para ambas amostras, a inserção dos dopantes na matriz potencializou as interações entre os orbitais "d". Os íons livres da série Lantanídeos (Ln^{3+}) apresentam seus níveis de energia $4f^N$ em estados degenerados $(2J+1)$. Quando os íons Ln^{3+} estão inseridos em um meio cristalino, os estados degenerados se desdobram alterando os níveis presentes no campo cristalino. Este efeito causa mudanças na posição média (*centróide*) do nível de energia do íon livre [95]. O deslocamentos do centróide das ligações ocorrem em consequências dos desdobramentos e misturas dos níveis "J" de energia no campo cristalino [96]. Esses efeitos podem estar relacionados à quebra de simetria esférica dos íon Ln^{3+} agregado às distorções na estrutura octaédrica do *cluster* ZrO_6 . Essas quebras de simetria produzem novas configurações eletrônicas, alterando as propriedades ópticas do material.

Com a presença dos dopantes na matriz do BZO puro, a razão entre os picos B e A cresce, isso ocorre devido aos efeitos de campo cristalino. Analisando os espectros de XANES percebe-se que a simetria do campo octaédrico é afetada com a inserção dos dopantes. O aumento da intensidade relativa entre os picos indica que as amostras com maior concentração de dopantes perdem a simetria cúbica. Isso é justificável, porque se a estrutura for de simetria perfeitamente cúbica, a razão B/A deve ser igual a um. Vale ressaltar que mesmo para a amostra pura de BZO que possui uma simetria cúbica, a razão entre os picos é de aproximadamente um, corroborando com as análises de DRX e Raman e indicando a presença de distorções cristalinas no material, provenientes do método de síntese utilizado.

A Figura 5.8 mostra, de forma qualitativa, o deslocamento do centróide para o *cluster* ZrO_6 . A inserção do íon Yb^{3+} no sítio Zr^{4+} promove a sobreposição dos orbitais *d-Zr* e *f-Yb*, possibilitando novas transições eletrônicas ao complexo. A presença de íon Yb^{3+} na estrutura diminui o campo octaédrico (Δ_O) para um campo (Δ'_O), causando a aproximação horizontal dos picos A e B, identificado na Figura 5.8. Além disso, possivelmente a diminuição da intensidade de absorção do pico A em ambas as bordas L_{II} e L_{III} pode estar relacionada aos novos estados oferecidos pelo orbital *f-Yb*, potencializando novas transições eletrônicas. A faixa de energia de absorção do orbital t_{2g} indicada pela linha pontilhada, diminui com o aumento da concentração dos íons dopantes na matriz hospedeira. Isso indica que para as amostras BZO-1/2, BZO-1/4 e BZO-1/8, ocorre uma distorção no campo cristalino do BZO puro. Como a intensidade energética relativa do orbital t_{2g} diminui com o aumento da concentração de dopantes, é intuitivo que os ligantes de Oxigênio estejam ausentes nas direções z^2 , x^2-y^2 referentes aos orbitais e_g . Essas ausências podem gerar compressões ou expansões

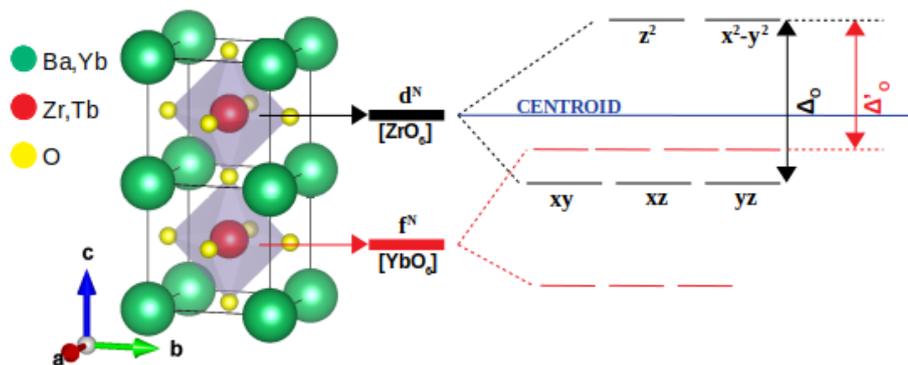


Figura 5.8 - Representação esquemática do deslocamento do centróide do BZO em função do *cluster* ZrO_6 quando dopado com Yb^{3+} .

ao longo dos eixos de ligação. Essas distorções locais já observadas nos difratogramas de DRX, Raman e XANES apresentados anteriormente, podem ser interpretadas como efeitos eletrônicos locais ao redor do *cluster* ZrO_6 . Os sistemas $4d$ com uma banda parcialmente preenchida Zr^{4+} estão sujeitos a efeitos de correlação intra-bandas $d-d$. Os efeitos $d-d$ estão diretamente relacionados ao nível de energia $4d^n$, onde o estado de multipletos $d-d$ resultam em algumas mudanças no comportamento de absorções dos orbitais t_{2g} , alterando o comportamento das bordas L_{II} e L_{III} . Também é interessante considerar os efeitos de multipletos para os estados $4d^n + 1L$, onde L denota buracos na banda de valência dos ligantes $O^{2-} - 1s^2, 2s^2, 2p^2$ gerando interações entre os orbitais $p-d$.

Observa-se que a absorção do orbital t_{2g} é maior para L_{II} do que para L_{III} , esse comportamento inverso é esperado para sistemas $4d$ [97]. Para sistemas $4d^0$, a razão das intensidades de absorção das bordas L_{III} e L_{II} é 2:1. Os efeitos de multipletos $d-d$ e $p-d$ e do acoplamento spin-órbita $4d$, modificam essa relação. Observa-se que em ambas as bordas o pico t_{2g} diminui sua intensidade de absorção, alterando a razão 2:1 esperada. A diminuição da absorção do pico t_{2g} é esperada para uma configuração $4d^4$.

A inserção dos dopantes na matriz do BZO pode contribuir para a diminuição nas intensidades de absorção do orbital t_{2g} . A presença dos dopantes produz distorções tetraédricas na estrutura octaédrica do *cluster* ZrO_6 , promovendo uma nova distribuição eletrônica para o Zr, deixando o seu estado $ZrO^{4+}: 1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 4s^2, 3d^{10}, 4p^6$. O efeito de desdobramento do campo cristalino octaédrico produzido pela presença dos dopantes na matriz do BZO otimiza as transições dos estados de multipletos das bandas $d-d$ e $p-d$ entre os átomo de Zr e os ligantes de Oxigênio.

5.0.5 Fotoluminescência

Estudos de Fotoluminescência (FL) foram realizados para mostrar as atividades ópticas dos centros emissores, referentes as amostras estudadas. Na Figura 5.9 são observadas as linhas de emissão típicas do íon Tb^{3+} correspondentes as transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_{n(n=6,5,4,3)}$ variando aproximadamente entre 470-630 nm com o processo de desexcitação de $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ [98] [99]. Neste caso, par as emissões típicas do Tb^{3+} , notamos que com a inserção do Yb^{3+} na matriz do BZO, as emissões perdem resolução (definição). Isso se deve as modificações do campo cristalino oriundas da inserção do Yb^{3+} , que faz com que as transições eletrônicas bem deefinidas do Tb^{3+} sejam influenciadas pela presença crescente do Yb^{3+} na composição. A Figura 5.10 mostra as emissões típicas do visível para o infravermelho

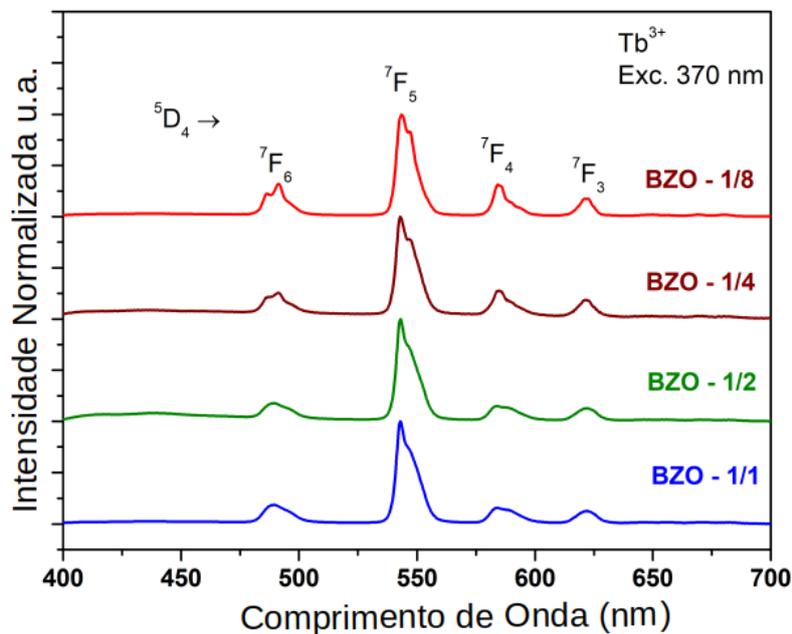


Figura 5.9 - Espectros de emissões FL do Tb^{3+} para as amostras dopadas com Tb/Yb, excitadas a 370 nm.

referentes as transições $^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$ do íon Yb^{3+} [100] para as amostras dopadas. Os espectros indicam que a emissão Yb^{3+} muda de um pico principal para três com o aumento da concentração desse íon na rede cristalina do BZO [101]. Esse comportamento é uma consequência dos efeitos *Stark* que ocorrem nos níveis $^2F_{5/2}$ e $^2F_{7/2}$ em consequência dos desdobramentos de campo cristalino ao redor do íon Yb^{3+} [102] [103]. Os deslocamentos nos espectros de emissões das amostras, vinculados ao efeitos de campo cristalino, estão de acordo com as evoluções estruturais indicadas nos difratogramas e nos espectros Raman, os quais indicam que a segregação das fases cristalinas são mais evidentes para as amostras com maior concentração de dopantes. Embora a fase cristalina princi-

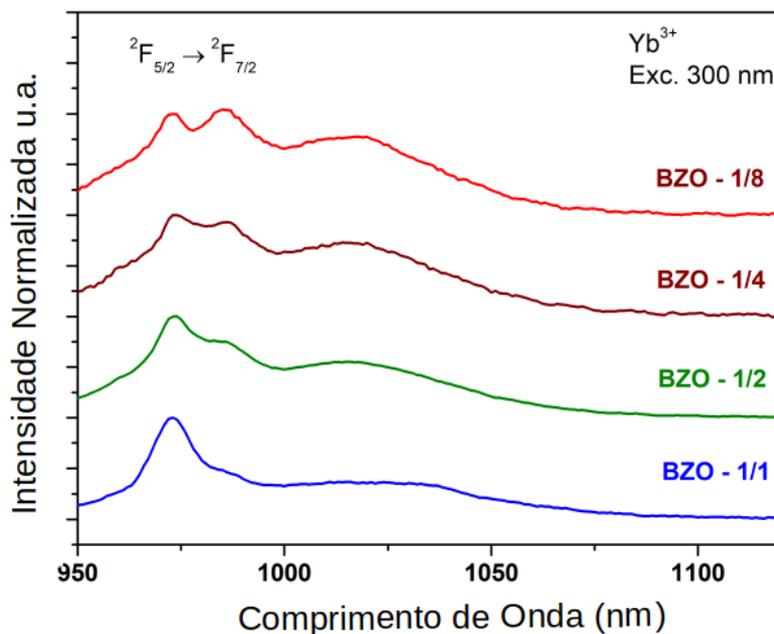


Figura 5.10 - Espectros de emissões FL do Yb^{3+} para as amostras dopadas com Tb/Yb, excitadas a 300 nm.

pal das amostras seja a fase cúbica do BaZrO_3 , os resultados de DRX também apontam para uma expansão da rede à medida que a concentração de dopagem aumenta. Essa é uma forte evidência de que os íons TR estão presentes no hospedeiro BZO. Porém, esses deslocamentos de emissão observados nos espectros fotoluminescentes do Yb^{3+} , também podem ser contribuições das fases cristalinas secundárias, embora sejam representadas por picos de baixa intensidade nos difratogramas. Assim, acreditamos que estas contribuições são secundárias e pouco significativas para as emissões. Entretanto, é importante destacar que não há mudanças nos comprimentos de onda das emissões, indicando que a influência sobre o campo cristalino é mais relacionada com a disponibilidade de elétrons fotoexcitados do que na localização dos estados eletrônicos. Isso pode ser constatado pelas absorções de luz, discutido na próxima sessão.

5.0.6 Espectroscopia de Absorbância Difusa (DAS)

Para melhor entender os efeitos de distorções estruturais presentes em ambas amostras, foram realizadas análises de absorções de luz do Ultra violeta (UV-vis) ao Infra Vermelho (IV), abrangendo faixas de 200 a 800 nm. Com essa medida podemos estimar os valores dos *band gaps* ópticos das amostras através da refletância difusa a intermédio do método *Kubelka-Munk*.

Os espectros de absorção mostrados nas Figuras 5.11, 5.12, 5.14 foram obtidos após a aplicação do método e uso da interpolação/extrapolação da sessão linear das

curvas de absorbância obtidas, as quais referem-se às amostras cerâmicas em forma de pó. O valor do *band gap* da amostra BZO pura é um resultado esperado para

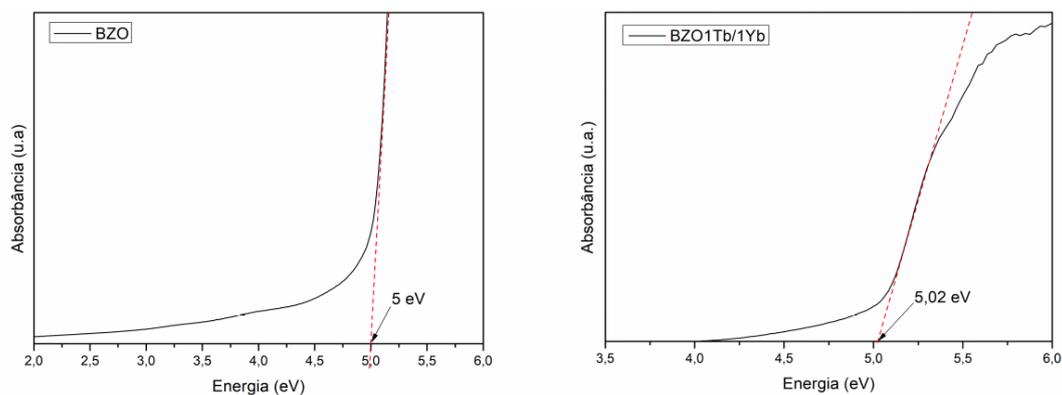


Figura 5.11 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para as amostra BZO e BZO1Tb/1Yb.

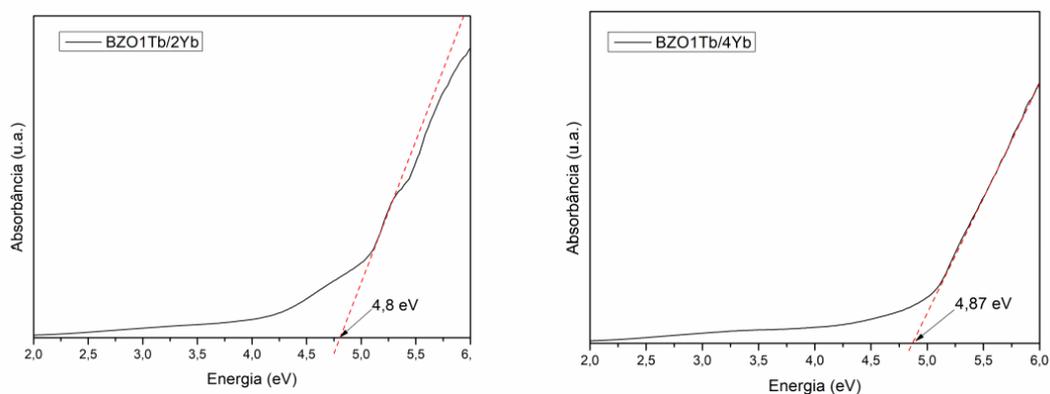


Figura 5.12 - Espectros de absorção óptica em função da energia do fóton para as amostra BZO1Tb/2Yb e BZO1Tb/4Yb.

esse composto segundo cálculos de primeiros princípios [1], Esse resultado se deve ao caráter isolante desse composto, característica oferecida pelo Zircônio como seu formador de rede. Contudo, percebe-se que o *gap* óptico muda ligeiramente para as amostras dopadas. Esta mudança é desconsiderada para a amostra BZO1Tb/1Yb, pois a variação está dentro do erro inerente ao processo de cálculo do *band gap* de *Kubelka-Munk*. Nas demais amostras dopadas com concentrações maiores de terras raras, este resultado está relacionado às contribuições de estados intermediários, formados entre as bandas de valência e condução, devido as distorções estruturais causadas pela presença dos dopantes na matriz do BZO. O aumento da concentração de BaCO₃ já identificado nos DRX para

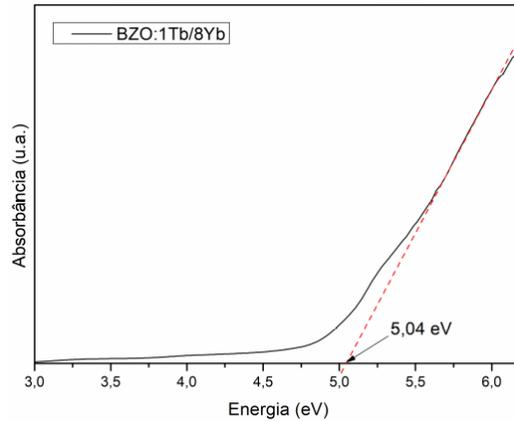


Figura 5.13 - Espectro de absorção óptica em função da energia do fóton para a amostra BZO1Tb/8Yb.

as amostras com maior concentração de dopantes, podem contribuir para a formação de estados próximos as bandas de valência, não modificando significativamente os *band gaps*, mas permitindo novas transições eletrônicas. A formação de BaCO_3 promove vacâncias de Bário e Oxigênio no *cluster* BaO_{12} , essa falta gera distorções estruturais na rede cristalina do BZO, alterando o conjunto de transições disponíveis [55]. A presença de altas concentrações de dopantes na matriz do BZO, como é o caso da amostra BZO1Tb/8Yb, pois nesse caso a inserção de 8 % de Ytérbio na matriz do BZO eleva o valor do *band gap*, que estatisticamente é o mesmo do composto puro. Porém, é notório que a inclinação da sessão linear da curva é modificada drasticamente em relação a a mostra pura. Isso indica que para a amostra pura ocorre um processo de absorção de luz abrupta, que caracteriza uma estrutura de bandas com poucas contribuições de estados localizados no *band gap*. Ou seja, a transição é quase que definida entre dois estados. Na amostra com 8 % de Ytérbio, esse processo é decorrente de muitas transições adjacentes à principal. Destacamos que estas mudanças são sutis, e que mesmo no caso onde vemos uma maior contribuição dos estados localizados, como na amostra com maior concentração de Ytérbio, a contribuição é de um alargamento do processo de absorção e assim de uma perda de definição no processo de excitação e conseqüentemente no processo de emissão. Essas modificações não são suficientes para mudar a faixa de energia das absorções e emissões que são primariamente definidas pelo composto puro.

É importante destacar que, a medida de *band gap* por absorção e reflexão de luz, corresponde à uma média dos conjuntos de transições permitidas na estrutura do material. Essa medida, não exatamente identifica se as transições são diretas ou indiretas [1].

5.0.7 Luminescência Óptica estimulada por Raios-X (XAS-XEOL)

Nos gráficos mostrados pelas Figuras 5.14 e 5.15, observamos o sinal da XEOL integrada, combinado com os dados de XANES. Na XEOL, com a ionização do material, os múltiplos processos de decaimento promovem elétrons para a banda de condução, deixando vacâncias (buracos) na banda de valência. Os pares elétrons/buracos, ao se recombinarem, emitem fótons que podem interagir com os mecanismos de luminescência excitando os centros luminescentes do composto, gerando a emissão de luz. Diferentemente da técnica de fotoluminescência, que consiste em excitar o material utilizando radiações compreendidas entre ultravioleta e visível, cujas energias geralmente são capazes somente de produzir transições ópticas diretamente, ocorrendo entre os níveis eletrônicos criados pelos dopantes e a banda de valência do BZO. Na XEOL, as radiações de ionização que estão presentes nas regiões dos raios-x, possuem energias suficientes para excitar os centros ópticos dos materiais, ajudando a confirmar que a presença dos dopantes de fato são importantes para as emissões luminescentes do material.

As medidas foram feitas varrendo as amostras com radiações da ordem da energia de ionização da borda L_{III} (7530 eV) do dopante Tb, que foi o dopante escolhido para substituir o Bário na matriz do BZO. Os espectros de XANES de todas as amostras registradas em torno da borda L_{III} do Tb, são dominados por um pico bem definido de absorção de alta intensidade. Isso indica que o íon Tb^{3+} permanece integrado à estrutura do BZO puro mesmo em altas concentrações, mantendo o seu estado de oxidação. Os espectros XEOL integral, coletados simultaneamente ao XANES nos permitem construir uma discussão sobre a relação entre a luminescência observada e o tipo de elemento responsável pelas emissões, contribuindo também para um melhor entendimento do ambiente químico que origina a tal luminescência. Os espectros de XEOL possuem uma

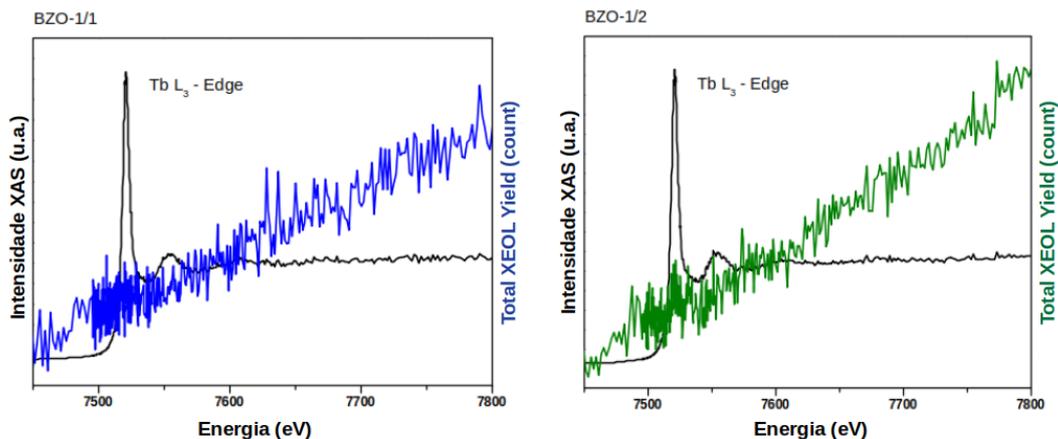


Figura 5.14 - Espectros de XANES e área XEOL das amostras BZO1Tb/1Yb e BZO1Tb/2Yb, no entorno da borda L_{III} do Tb^{3+} .

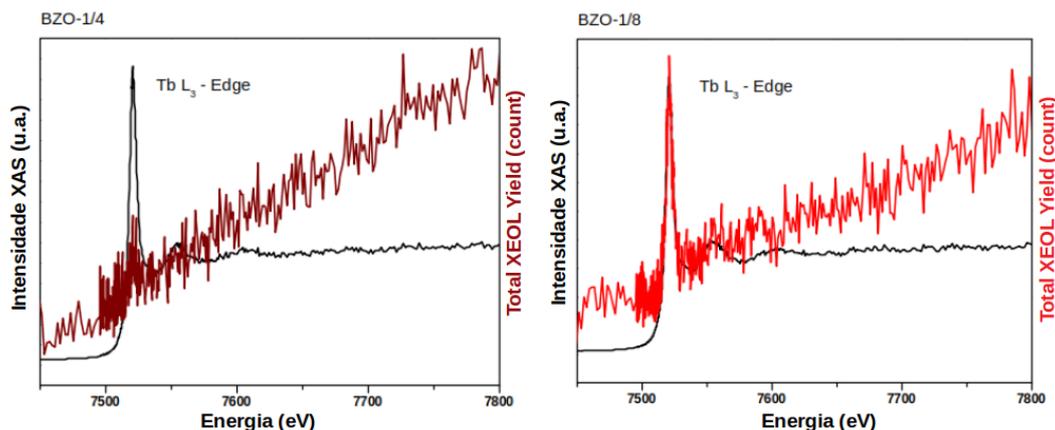


Figura 5.15 - Espectros de XANES e área XEOL das amostras BZO1Tb/4Yb e BZO1Tb/8Yb, no entorno da borda L_{III} do Tb^{3+} .

forma semelhante ao de XANES, com somente uma borda de absorção em torno dos 7530 eV.

Nota-se que a intensidade da emissão (área XEOL) aumenta em função do aumento da energia. Esse comportamento é esperado, visto que com o aumento da energia de excitação, aumenta-se também o número de pares elétrons/buracos, que irão recombinar e transferir energia aos centros luminescentes do material, que por sua vez emitem fótons ópticos. Através do crescimento da luminescência em função da energia de excitação, nas amostras com maior concentração de dopantes, nota-se que através do processo óptico é possível observar a borda de absorção do Tb^{3+} , tal qual no resultado de XANES. Isso indica, que o BZO co-dopado, relaxa, primariamente pelo canal óptico e ao passar pela borda de absorção, isso fica evidente, uma vez que se nota o aumento da intensidade luminescente na região em que há uma forte absorção de energia para ionizar o material. A quantidade de Yb^{3+} também influencia no processo óptico e isso fica evidente com a observação do sinal mais alto na região da borda de absorção L_{III} do íon Tb^{3+} para a amostra com 8 % de concentração do íon Yb^{3+} . Essa amostra indica um salto de borda positivo na região de XEOL semelhante ao espectro XANES. De acordo com a literatura, estudos propostos por Emura et al. [104]. O salto de borda fornece evidências de que não há competições entre os diferentes canais de excitação. Ou seja, a energia dos raios x incidentes, são absorvidas e transmitidas para os canais ópticos do material, levando as recombinações dos portadores de cargas elétron/buracos a excitarem o íon Tb^{3+} . Por outro lado, ausência de uma borba definida nas amostras abaixo de 8 % de concentração de Yb^{3+} , indica um rendimento luminescente que é resultado das somas das inúmeras contribuições de excitações dos níveis eletrônicos mais internos do íon Tb^{3+} . A atenuação da borda de absorção por parte dessas amostras, pode ser explicada por excitações que ocorrem em estados bsoredores que não estão diretamente ligados aos canais luminescentes

do material. Elétrons *Auger*, por exemplo, podem escapar da superfície do material não contribuindo para a formação dos pares elétrons/buracos, diminuindo assim a eficiência dos processos de transferência de energia aos canais de luminescência do material [105]. Os espectros de emissões fotoluminescentes mostrados na Figura 5.12, mostram linhas de emissão características do Yb^{3+} ($\lambda \simeq 975$ nm), que sofre uma modificação significativa com o aumento da concentração desse íon no material. Por outro lado, percebe-se na Figura 5.11, que as linhas típicas de emissões do íon Tb^{3+} ($\lambda \simeq 530$ nm) não sofrem modificações excessivas com o aumento da concentração do íon Yb no material. Esse efeito indica que o principal canal luminescente das amostras é definido pela presença do íon Tb^{3+} na matriz do BZO. A presença em concentrações menores do que 8 % de Yb no material, promovem desordens estruturais, favorecendo o alargamento da borda de absorção de raios x mostrado nos espectros XEOL.

6 CONCLUSÕES

Nesse trabalho, foi relatado os estudos experimentais das amostras em forma de pó do composto BaZrO_3 puro e codopado com os íons Tb e Yb, a intermédio do método de síntese Hidrotérmica Assistida por Mico-ondas.

Como apresentado nos **Apêndices A e B**, o Hidróxido de Potássio se mostrou o melhor agente mineralizador a ser utilizado no processo de síntese das amostras de BZO via HAM. Possibilitando a formação de uma fase cristalina mais homogênea e com baixas concentrações de fases carbonatos BaCO_3 . Além de não alterar significativamente a pressão do sistema durante o processo de síntese, efeito que pode estar relacionado com a boa nucleação ocorrida durante a cristalização do composto. As imagens de MEV da amostra de BZO pura, revelam a formação de mesocristais com morfologia do tipo decaoctaedral, forma cristalina apenas obtida a intermédio do HAM como rota de síntese e com a utilização de KOH como agente mineralizador do sistema. Com o aumento da concentração dos íons Terras Raras na matriz do BZO puro, os mesocristais decaoctaedrais buscam uma nova forma cristalina, sugerindo que a presença dos dopantes induzem essas mudanças morfológicas em busca da minimização de energia superficial.

Podemos perceber que os difratogramas de DRX indicaram para ambas amostras, a presença predominante da fase cristalina cúbica do composto BaZrO_3 . Os difratogramas também identificaram algumas fases cristalinas espúrias, referentes ao composto BaCO_3 e ao sal KCl, resultantes do processo de síntese. A análise do pico principal de difração das amostras, indica que a presença dos íons dopantes na matriz do BZO puro causa distorções na rede cristalina, levando a um deslocamento para ângulos menores em 2θ . Esse deslocamento, mostra que há uma expansão na rede cristalina do BZO com a inserção do íon Yb^{3+} no sítio Zr^{4+} . Resultado esperado, tendo em vista que o raio iônico do dopante seja superior ao do Zr^{4+} . A espectroscopia Raman reforça os resultados de DRX e apresenta para todas as amostras, modos vibracionais atribuídos às distorções da rede cristalina do BZO e a fases espúrias. As imagens de microscopia mostram que a presença dos íons dopantes na matriz do BZO, provocam mudanças na morfologia das partículas cristalinas. A amostra pura de BZO, apresenta forma e tamanhos regulares para as partículas e com o aumento na concentração dos íons dopantes, os tamanhos médios das partículas são reduzidos e a morfologia muda significativamente. A espectroscopia XANES em torno das bordas L_{III} e L_{II} dos átomos de Zr, indicaram distorções nos *clusters* de ZrO_6 . Na estrutura cúbica do BZO puro, os íons Zr^{4+} apresentam distorções estruturais intrínsecas causadas pelos diferentes tipos de ligação Zr-O. Essas distorções combinadas com as distorções causadas pela presença dos dopantes na matriz, produzem

diferentes efeitos de acoplamento spin-órbita gerando espectros XANES referentes à borda L_{III} com inversão nas intensidades de absorção. Esses efeitos de acoplamento spin-órbita, estão diretamente relacionados às distorções estruturais que geram uma perda de "cubicidade" na rede cristalina do BZO puro.

Esse trabalho de pesquisa foi feito, para fornecer uma melhor representação dos efeitos do campo cristalino nos níveis de energia do íon Zr^{4+} , presente em uma matriz cúbica estruturalmente modificada pela presença de dopantes. O método de síntese HAM, por representar uma rota de baixos custos e de rápido processamento, mostra-se interessante para a produção de materiais com estruturas complexas. A técnica XANES sobreposta à teoria de campo cristalino aplicada ao sistema $BaZrO_3$ puro e codopado apresenta uma ferramenta poderosa na análise da estrutura local e global de materiais avançados. Os estudos de Fotoluminescência mostraram o sucesso da incorporação dos íons de dopagem em valência 3+ na rede hospedeira, resultando em fontes fotônicas com emissão na faixa verde e infra vermelho. A técnica XEOL confirma a importância dos dopantes como provedores de centros luminescentes aumentando a eficiência cintilante do BZO.

Com base nas caracterizações experimentais apresentadas até o presente momento, podemos definir o método de síntese Hidrotérmica Assistida por Microondas como uma técnica promissora para a produção e processamento de materiais micro e/ou nanoestruturados com propriedades de interesse tecnológico. Além de ser um método de baixos custos operacionais e de fácil manuseio, se mostrou interessante devido a obtenção desses óxidos com diferentes morfologias das já existentes na literatura. Assim, O HAM se mostrou eficiente na produção do composto de sistema $BaZrO_3$ puro e codopado na fase $Ba_{1-x}Tb_xZr_{1-y}Yb_yO_3$, com $x = 1\%$ e $y = 1, 2, 4$ e 8%) em função dos precursores utilizados durante a síntese.

A APÊNDICE A - Influência do Mineralizador na Cristalização do BZO Puro

Em um primeiro momento, o processo de cristalização do BZO puro foi analisado sob diferentes condições de síntese. Nessa etapa, foi testado a influência do mineralizador no processo de cristalização dessas amostras. Esse estudo preliminar foi fundamental para podermos escolher a melhor rota de síntese para os compostos puro e co-dopados, pois a precisão e o controle sobre todas as etapas de síntese é muito importante para que não haja perda de reagentes e também para se obter as amostras cristalizadas com a fase desejada.

A Figura A.1 ilustra os parâmetros de difração da amostras de BZO pura, sintetizada com 100% de KOH (6M) como mineralizador. Essa primeira amostra foi sintetizada com um tempo de 160 minutos à 140°C pelo processo HAM utilizando os reagentes descritos na Figura ???. Essa rota de síntese nos serviu como parâmetro para as demais, pois esse composto já havia sido obtido sob essas condições [1]. Percebe-se pelo difrato-

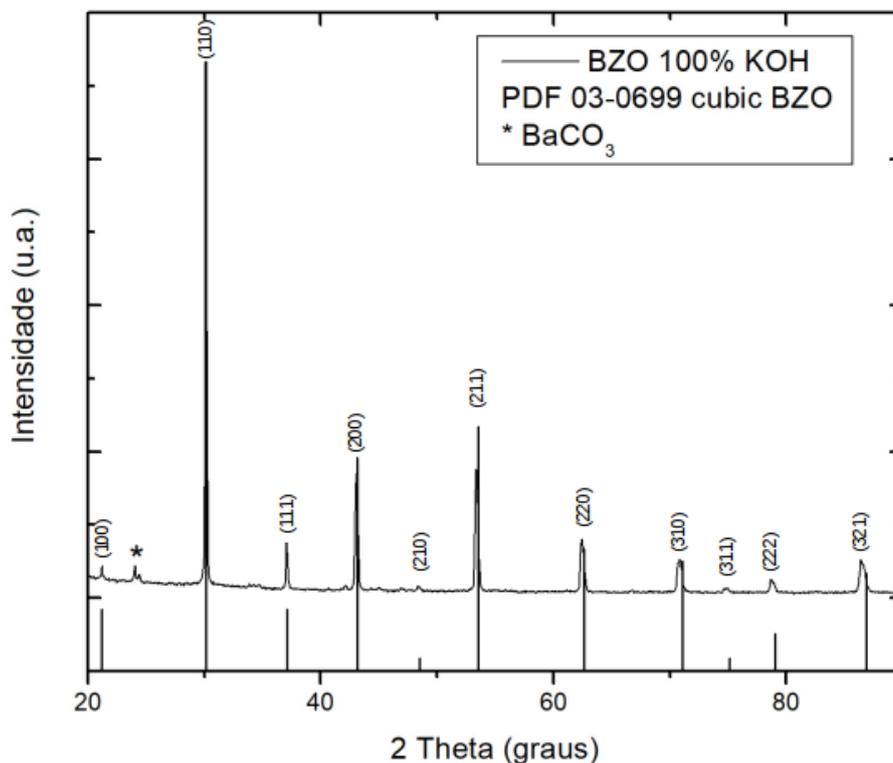


Figura A.1 - Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 100% de KOH como agente mineralizador.

grama apresentado, que a amostra BZO pura sintetizada com KOH possui um alto nível de cristalinidade, apresentando picos de difração bem definidos. Isso indica que a rota

de síntese escolhida é adequada para formar o BZO na fase cúbica, mesmo aparecendo baixas concentrações de grupos carbonatos.

A partir dessa amostra de BZO puro como referência, passou-se a testar as influências do agente mineralizados no processo de cristalização do BZO puro. Uma próxima amostra foi sintetizada substituindo em 5% em relação molar o KOH por Thiuréia. A Figura A.2 apresenta o difratograma da amostra intitulada (BZO - 5%). Nota-se que a substituição em 5% dos mineralizadores não alterou significativamente

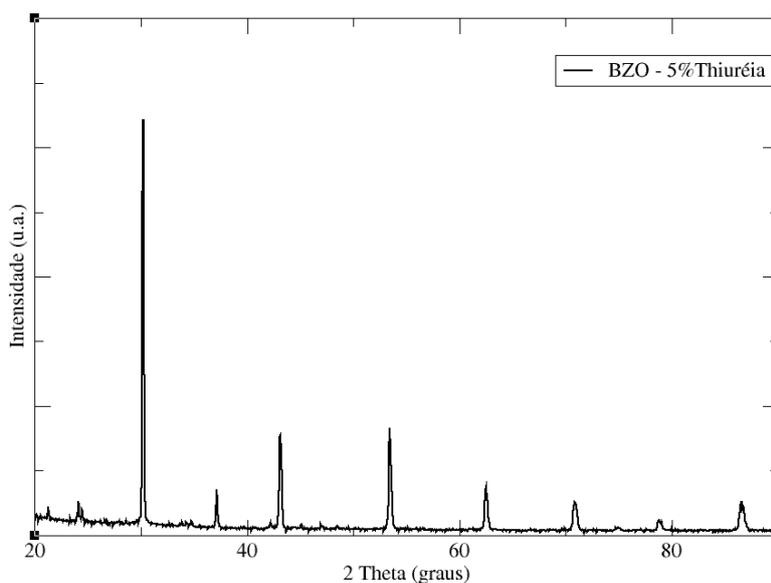


Figura A.2 - Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 95% de KOH e 5% de Thiuréia como agentes mineralizadores.

a fase cristalina do BZO puro. A próxima amostra foi sintetizada com 85% de KOH em substituição molar com 15% de Thiuréia. A Figura A.3 indica o difratograma da amostra intitulada (BZO - 15%). Pelo difratograma, é perceptível que a fase cúbica do BZO puro ainda prevalece, mesmo surgindo uma maior intensidade de difração para os grupos carbonatos. Isso indica que a substituição em 15% dos mineralizadores não altera significativamente o processo de cristalização, apenas diminui as intensidade individuais de cada plano difratado. A próxima amostra foi sintetizada com 50% de KOH e 50% em substituição molar de Thiuréia, a Figura A.4 ilustra o difratograma da amostra intitulada (BZO - 50%). Aqui percebe-se que houve cristalização do BZO puro, porém com uma fase cristalina diferente. Não apresentando mais seu pico principal de difração próximo ao ângulo de 30° como as demais amostras. Essa nova fase do BZO obtida sob essas condições de síntese ainda não foi identificada, o que torna esse material promissor para

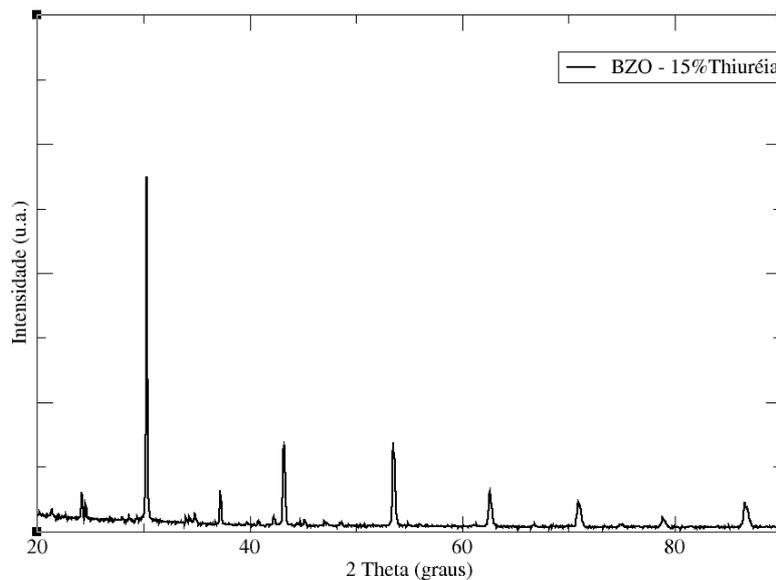


Figura A.3 - Difratoograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 85% de KOH e 15% de Thiurée como agentes mineralizadores.

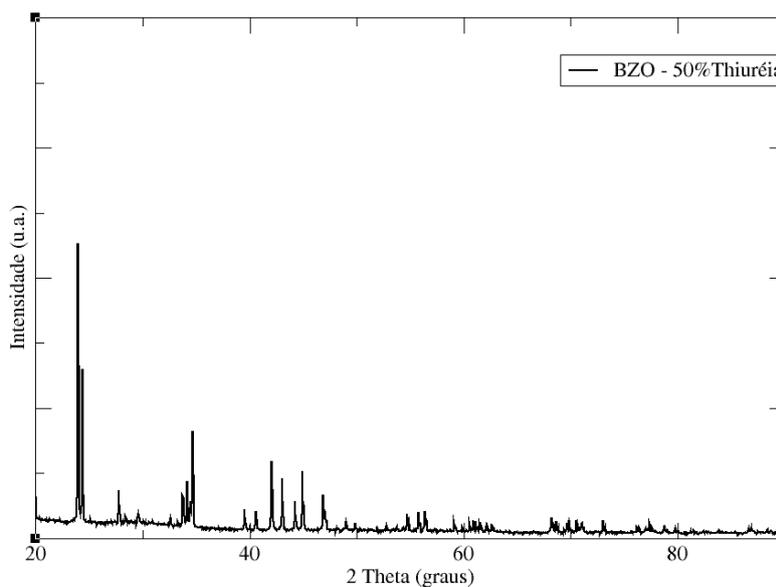


Figura A.4 - Difratoograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 50% de KOH e 50% de Thiurée como agentes mineralizadores.

futuras análises espectroscópicas, podendo ser um candidato em aplicações diferentes dos demais, visto que é de interesse científico produzir materiais avançados com diferentes propriedades físico-químicas.

Uma última amostra foi sintetizada a fim de avaliar os efeitos do agente mineralizador no processo de cristalização do BZO puro. Essa amostra foi sintetizada em

substituição molar com 35% de KOH e 75% de Thiuréia. A Figura A.5 nos mostra o difratograma da amostra intitulada (BZO - 75%). Aqui percebe-se que a nova fase cris-

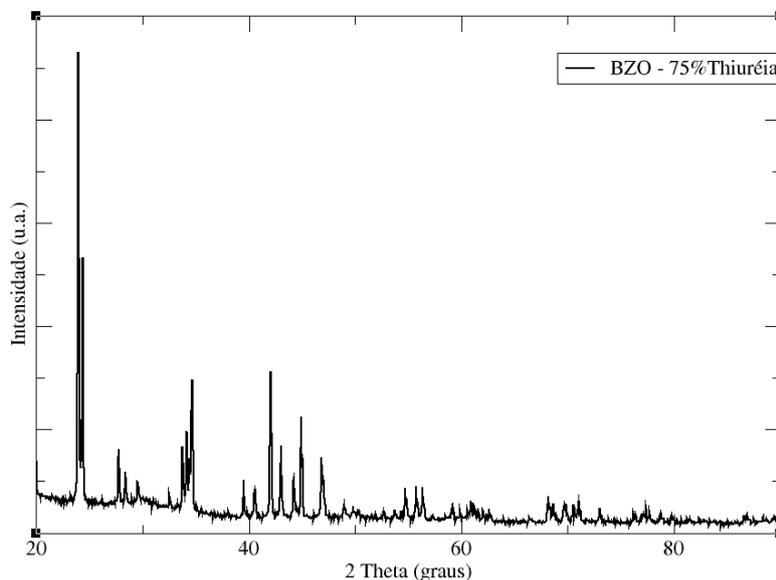


Figura A.5 - Difratograma de Raios X da amostra BZO sintetizada com 35% de KOH e 75% de Thiuréia como agentes mineralizadores.

talina ainda permanece, porém os sinais coletados apresentam muitos ruídos, indicando uma diminuição no grau de cristalinidade, o que pode estar relacionado com a mudança de fase apresentada, devido a uma instabilidade estrutural. Tentou-se sintetizar uma amostra com 100% de Thiuréia na mesma proporção molar de (6M) pois devido a um aumento excessivo da pressão do sistema, a síntese foi interrompida a fim de não causar danos ao forno de micro-ondas utilizado.

A Figura A.6 apresenta uma plotagem do pico principal (110) de difração das amostras de BZO com fase cristalina cúbica. Percebe-se que ocorreu um deslocamento para maiores ângulos com o aumento da concentração de Thiuréia como agente mineralizador. Pela Lei de Bragg apresentada na Equação 4.1, podemos escrevê-la a fim de melhor interpretar os difratogramas, na forma

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}. \quad (\text{A.1})$$

Como o ângulo (θ) é inversamente proporcional às distâncias planares (d) das amostras, podemos aferir que ocorre uma contração das células unitárias com ao aumento da concentração de Thiuréia nos processos de síntese. Essas mudanças estruturais acarretam também em mudanças morfológicas, que foram melhor analisadas pelas micrografias apresentadas no **Apêndice B**.

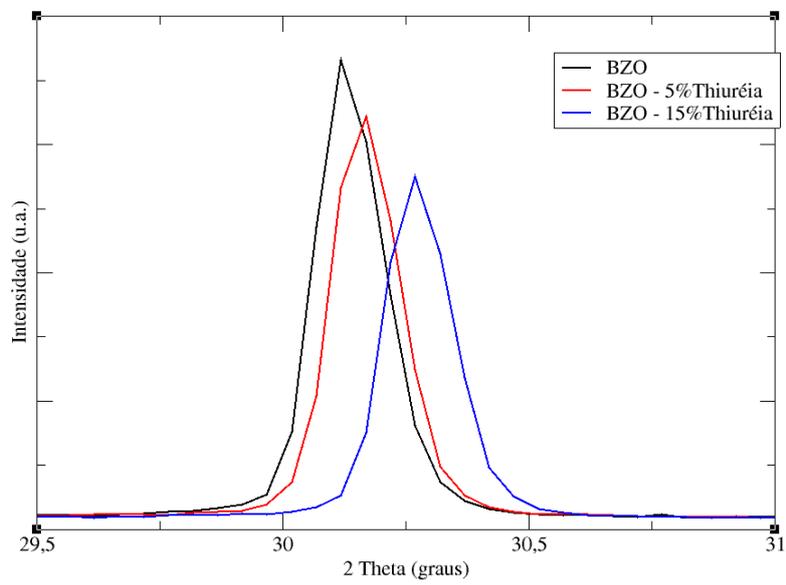


Figura A.6 - Difratograma de Raios X do pico principal das amostras de BZO com fase cúbica.

B APÊNDICE B - Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de BZO Puras Sob Influências do Agente Mineralizador

As micrografias nos permitiram identificar as mudanças de morfologia apresentada pelas amostras de BZO pura. E também para avaliar a forma do cristal, como superfície, porosidade, aglomerações, bem como o tamanho dos mesocristais.

A Figura B.1 apresenta duas micrografias da amostra de BZO pura sintetizada com 100% de KOH como agente mineralizador. As micrografias indicam uma morfologia cristalina do tipo decaoctahedral, onde os mesocristais de BZO apresentam um tamanho aproximadamente de $1.5\mu\text{m}$. A forma decaoctahedral apresentada pala

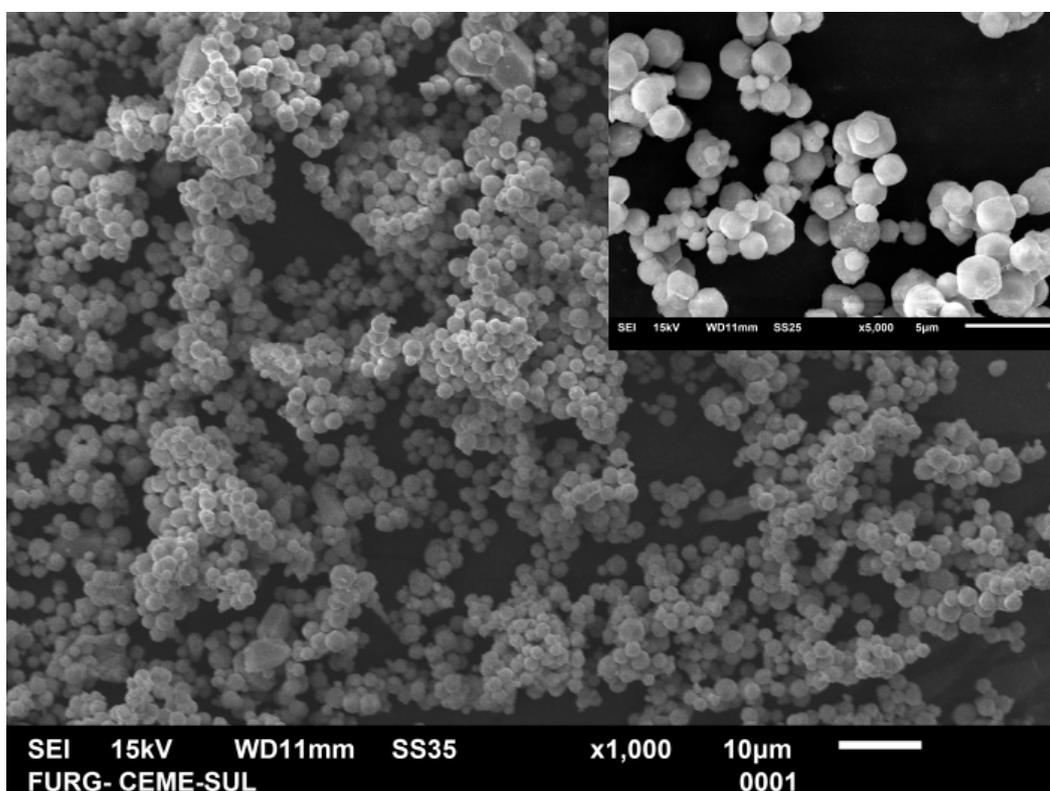


Figura B.1 - Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 100% de KOH.

amostra está diretamente relacionada com a técnica de síntese HAM, e com o agente mineralizador utilizado no processo de coprecipitação dos hidróxidos. A utilização do mineralizador na síntese pode servir como um *template* de cristalização, oferecendo um crescimento preferencial para o composto durante a cristalização. Esses mesocristais decaoctahedrais são formados por nano cristais de mesma forma, através de um mecanismo de formação por Coalescência Orientada (*Oriented Attachment*) originando um processo de

auto-organização [1]. A Coalescência Orientada é baseada na auto-organização espontânea dos nanocristais, oferecendo um crescimento coalescente de partículas cristalinas que apresentam a mesma orientação cristalográfica. esse tipo de crescimento de cristais vem sendo considerado como o mecanismo predominante de cristalização, durante sínteses hidrotermais [4] [106].

A Figura B.2 apresenta as micrografias da amostra de BZO pura sintetizada com 95% de KOH e 5% de Thiuréia. Percebe-se que com a inserção de 5% de Thiuréia como agente mineralizador os mesocristais buscam uma forma quase esférica, indicando que houve uma nova preferência de Coalescência Orientada. Da mesma forma que a amostra

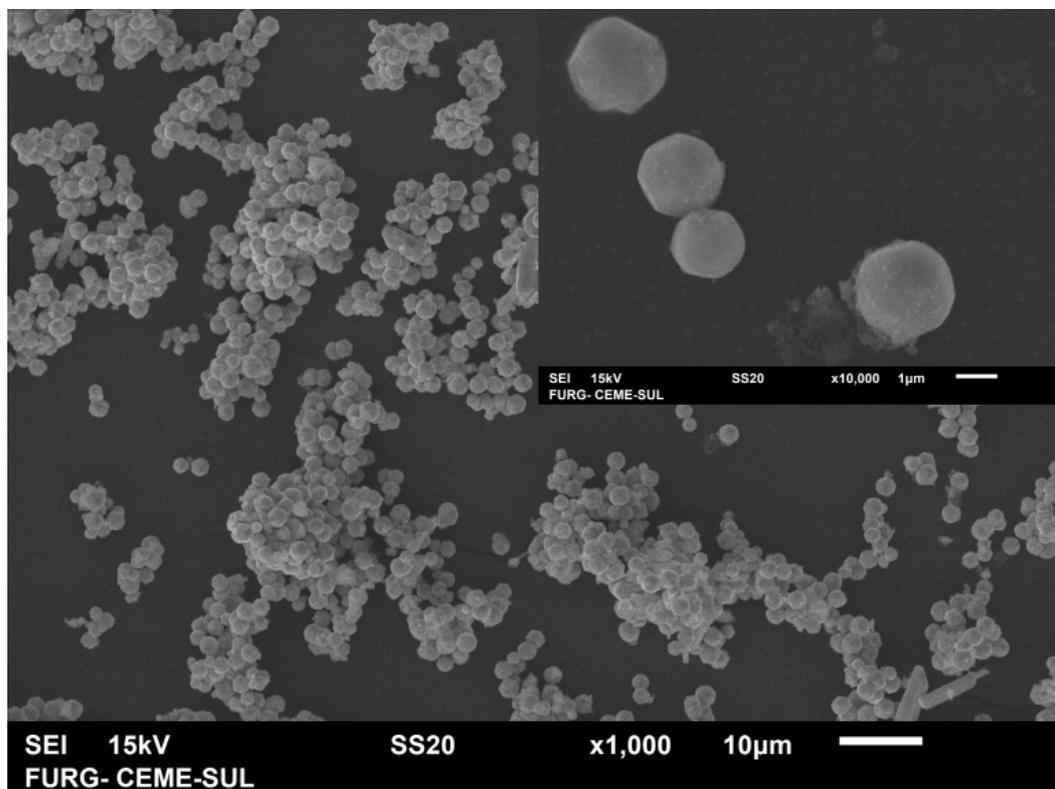


Figura B.2 - Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 95% de KOH e 5% de Thiuréia.

de BZO com 100% de KOH as micrografias apresentadas na Figura B.2 indicam algumas aglomerações dos mesocristais. Essa característica está diretamente relacionada com os processos de centrifugação e lavagem realizados para a obtenção das amostras em forma de pó.

A Figura B.3 apresenta as micrografias da amostra de BZO pura sintetizada com 85% de KOH e 15% de Thiuréia como agentes mineralizadores. Nota-se que com o

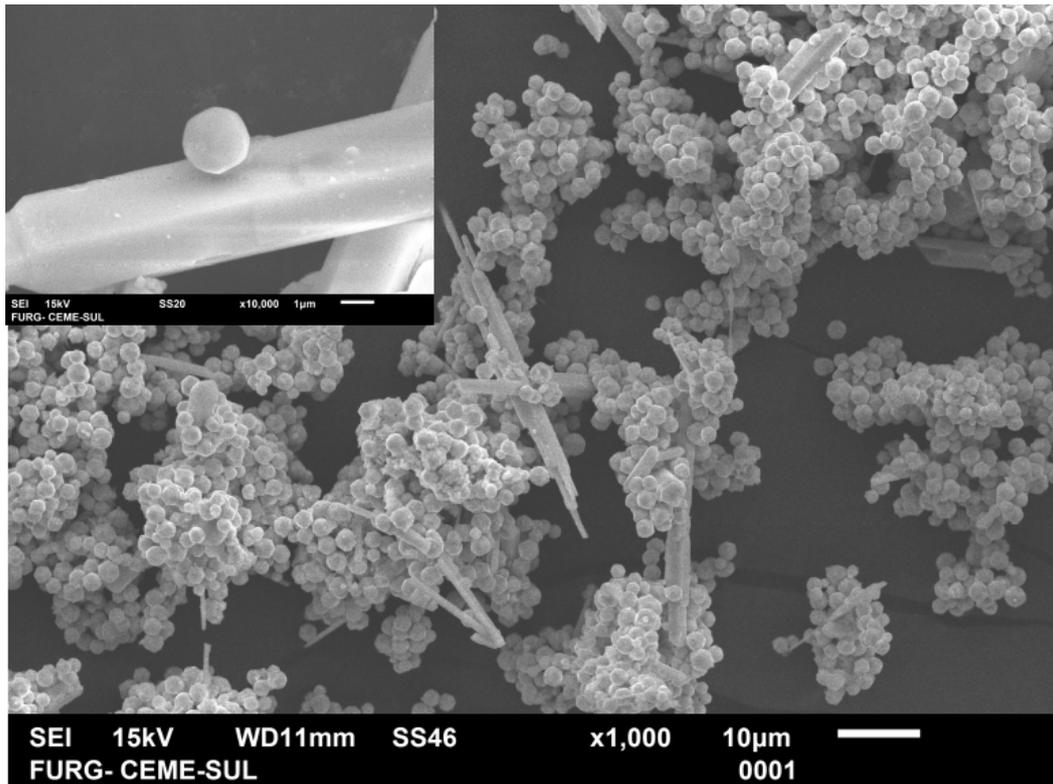
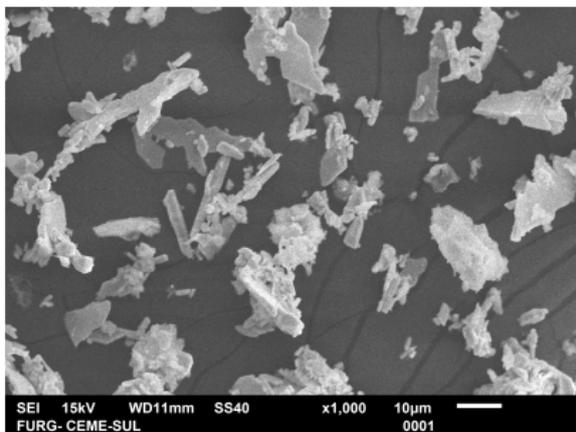


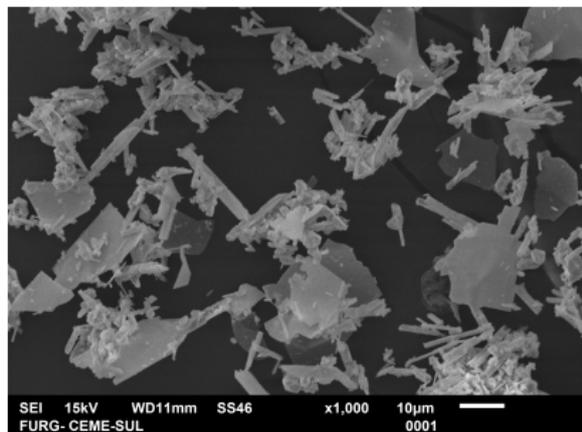
Figura B.3 - Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 85% de KOH e 15% de Thiuréeia.

aumento da concentração de Thiuréeia para 15%, a forma do cristal começa apresentar uma estrutura completamente diferente. Alguns mesocristais permanecem orientando-se em uma forma quase esférica e outros passam a se orientar em forma de bastões, isso sugere que a Thiuréeia age como um *template*, favorecendo o crescimento desses cristais em forma de bastão. Como a concentração de Thiuréeia é relativamente baixa, a quantidade de bastões é inferior a quantidade de cristais de forma quase esféricas. Outra característica apresentada por essa amostra, é uma diminuição no tamanho médio dos mesocristais quase esféricos. Essa propriedade é de interesse científico, pois as energias de superfície geralmente estão relacionadas com a forma dos cristais. Assim, um material de tamanho médio nanométrico pode apresentar um alto potencial para aplicações tecnológicas, pois geralmente possui altos valores de energia superficial.

As micrografias das amostras de BZO puras sintetizadas com 50 e 75% estão apresentadas na Figura B.4. As micrografias (a) e (b) mostram uma nova forma cristalina dos compostos que já era esperado, visto que os difratogramas apresentados pela Figura A.4 e pela Figura A.5 apontam uma nova fase cristalina ainda não identificada. A amostra de BZO - 75% Thiuréeia apresenta uma morfologia menos porosa e mais estável em forma de placas e bastões.



(a) BZO – 50% Thiurée



(b) BZO – 75% Thiurée

Figura B.4 - Micrografias da amostra BZO pura sintetizada com 50 e 75% de Thiurée.

C APÊNDICE C - Conclusões Prévias

Os resultados sugerem que a melhor rota de síntese para o composto BZO puro e/ou dopado, é a que utiliza 100% de KOH como agente mineralizador. Isso porque os difratogramas mostram uma boa estabilidade de fase cristalina cúbica. As micrografias dessa amostra indicam uma fase estável com um certo grau de homogeneidade e periodicidade do composto quando sintetizado com KOH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRÉS, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in $\text{BaZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_3$ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015. 23, 26, 36, 38, 61, 72, 73, 81, 82, 89, 96
- [2] BURSCHKA, J.; PELLET, N.; MOON, S.-J.; HUMPHRY-BAKER, R.; GAO, P.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 499, n. 7458, p. 316, 2013. 23
- [3] GOUVÊA, R. A.; FLORES, E. M.; CAVA, S. da S.; MOREIRA, M. L. A first-principles investigation on the luminescence emissions of BaZrO_3 obtained by microwave-assisted hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 180, p. 73–80, 2016. 23, 31, 36, 38
- [4] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Synthesis of fine micro-sized BaZrO_3 powders based on a decaoctahedron shape by the microwave-assisted hydrothermal method. **Crystal Growth and Design**, ACS Publications, v. 9, n. 2, p. 833–839, 2008. 23, 38, 60, 96
- [5] PARIDA, S.; ROUT, S.; CAVALCANTE, L.; SINHA, E.; LI, M. S.; SUBRAMANIAN, V.; GUPTA, N.; GUPTA, V.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO_3 . **Ceramics International**, Elsevier, v. 38, n. 3, p. 2129–2138, 2012. 23, 24
- [6] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 27, n. 12, p. 1393–1405, 1992. 24, 26
- [7] GAWANDE, M. B.; SHELKE, S. N.; ZBORIL, R.; VARMA, R. S. Microwave-assisted chemistry: synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics. **Accounts of chemical research**, ACS Publications, v. 47, n. 4, p. 1338–1348, 2014. 24
- [8] ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014. 24

- [9] MONTHOUX, P.; BALATSKY, A.; PINES, D. Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides. **Physical review letters**, APS, v. 67, n. 24, p. 3448, 1991. 24
- [10] KOBORI, H.; HOSHINO, A.; YAMASAKI, A.; SUGIMURA, A.; TANIGUCHI, T.; HORIE, T.; NAITOH, Y.; SHIMIZU, T. Magneto-resistance enhancement due to self-hole-doping in LaMnO₃ produced by low temperature heat treatment. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S.l.], 2012. v. 400, n. 4, p. 042035. 24
- [11] MOREIRA, M. L.; ANDRÉS, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. On the reversed crystal growth of BaZrO₃ decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, The Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 19, p. 5818–5824, 2011. 24, 29, 60
- [12] SHI, W.; SONG, S.; ZHANG, H. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 13, p. 5714–5743, 2013. 24, 25
- [13] SOMORJAI, G. A.; LI, Y. Impact of surface chemistry. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 108, n. 3, p. 917–924, 2011. 24
- [14] BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. **Handbook of hydrothermal technology**. [S.l.]: William Andrew, 2012. 25
- [15] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. 25, 26, 28
- [16] MACARIO, L. R.; MOREIRA, M. L.; ANDRES, J.; LONGO, E. An efficient microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaZrO₃ microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 11, p. 3612–3619, 2010. 26, 31
- [17] MOREIRA, M. L.; LONGO, V. M.; JR, W. A.; FERRER, M. M.; ANDRES, J.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Quantum mechanics insight into the microwave nucleation of srtio₃ nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24792–24808, 2012. 26
- [18] HOZ, A. de la; DIAZ-ORTIZ, A.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 34, n. 2, p. 164–178, 2005. 26

- [19] KAPPE, C. O. Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 6, p. 1127–1139, 2008. 27
- [20] SANSEVERINO, A. M. Microondas em síntese orgânica. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 25, n. 4, p. 660–667, 2002. 27, 28
- [21] VOLANTI, D. P.; FELIX, A. A.; ORLANDI, M. O.; WHITFIELD, G.; YANG, D.-J.; LONGO, E.; TULLER, H. L.; VARELA, J. A. The role of hierarchical morphologies in the superior gas sensing performance of cuo-based chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, Wiley Online Library, v. 23, n. 14, p. 1759–1766, 2013. 27
- [22] OGHBAEI, M.; MIRZAEI, O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 494, n. 1, p. 175–189, 2010. 28
- [23] LOUPY, A.; PETIT, A.; HAMELIN, J.; TEXIER-BOULLET, F.; JACQUAULT, P.; MATHE, D. New solvent-free organic synthesis using focused microwaves. **Synthesis**, Thieme, n. 9, p. 1213–1234, 1998. 28
- [24] GRANT, E.; HALSTEAD, B. J. et al. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 27, n. 3, p. 213–224, 1998. 28
- [25] SILVA, L. F. d. **Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}FexO₃ através do método hidrotermal assistido por microondas**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo. 21, 28
- [26] OLIVEIRA, A. Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico. **João Pessoa**, 2009. 29
- [27] MOREIRA, M. Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada a desordem. In: **(Tese de Doutorado) Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP**. [S.l.: s.n.], 2010. p. 110. 30, 36, 37, 61
- [28] CLARK, D. E.; FOLZ, D. C.; WEST, J. K. Processing materials with microwave energy. **Materials Science and Engineering: A**, Elsevier, v. 287, n. 2, p. 153–158, 2000. 30
- [29] CONNER, W. C.; TOMPSETT, G. A. How could and do microwaves influence chemistry at interfaces? **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 112, n. 7, p. 2110–2118, 2008. 30

- [30] YANG, Y.; SUN, Y.; JIANG, Y. Structure and photocatalytic property of perovskite and perovskite-related compounds. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 96, n. 2, p. 234–239, 2006. 31
- [31] IBIAPINO, A. L.; FIGUEIREDO, L. Pires de; LASCALEA, G. E.; PRADO, R. J. Síntese e caracterização de CaZrO_3 e BaZrO_3 nanoestruturados. *Soc Brasileira Quimica*, 2013. 31
- [32] YUAN, Y.-P.; CAO, S.-W.; YIN, L.-S.; XU, L.; XUE, C. NiS_2 Co-catalyst decoration on CdLa_2S_4 nanocrystals for efficient photocatalytic hydrogen generation under visible light irradiation. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 38, n. 18, p. 7218–7223, 2013. 31
- [33] GHOSH, S.; ROUT, S.; DESHPANDE, S. Structural and scaling behavior in relaxor ferroelectric bzt ceramic doped with rare earth europium ion. In: IEEE. **Applications of Ferroelectric, International Symposium on Integrated Functionalities and Piezoelectric Force Microscopy Workshop (ISAF/ISIF/PFM), 2015 Joint IEEE International Symposium on the.** [S.l.], 2015. p. 17–20. 31
- [34] MALAVASI, L.; FISHER, C. A.; ISLAM, M. S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 11, p. 4370–4387, 2010. 31
- [35] FABBRI, E.; BI, L.; PERGOLESI, D.; TRAVERSA, E. Towards the next generation of solid oxide fuel cells operating below 600°C with chemically stable proton-conducting electrolytes. **Advanced materials**, Wiley Online Library, v. 24, n. 2, p. 195–208, 2012. 31, 32
- [36] ZUO, C.; ZHA, S.; LIU, M.; HATANO, M.; UCHIYAMA, M. $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as an electrolyte for low-temperature solid-oxide fuel cells. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 18, n. 24, p. 3318–3320, 2006. 31
- [37] BAE, K.; JANG, D. Y.; CHOI, H. J.; KIM, D.; HONG, J.; KIM, B.-K.; LEE, J.-H.; SON, J.-W.; SHIM, J. H. Demonstrating the potential of yttrium-doped barium zirconate electrolyte for high performance fuel cells. **Nature communications**, Nature Publishing Group, v. 8, p. 14553, 2017. 31
- [38] BJØRHEIM, T. S.; KOTOMIN, E. A.; MAIER, J. Hydration entropy of BaZrO_3 from first principles phonon calculations. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 14, p. 7639–7648, 2015. 31

- [39] AMSIF, M.; MARRERO-LÓPEZ, D.; RUIZ-MORALES, J.; SAVVIN, S.; NUNEZ, P. The effect of Zn addition on the structure and transport properties of $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 34, n. 6, p. 1553–1562, 2014. 32
- [40] LIU, X.; YAN, C.-H.; CAPOBIANCO, J. A. Photon upconversion nanomaterials. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 6, p. 1299–1301, 2015. 32, 48
- [41] HILDERBRAND, S. A.; SHAO, F.; SALTHOUSE, C.; MAHMOOD, U.; WEISSLEDER, R. Upconverting luminescent nanomaterials: application to in vivo bioimaging. **Chemical communications**, Royal Society of Chemistry, n. 28, p. 4188–4190, 2009. 32
- [42] LUO, Z.; RUAN, Q.; ZHONG, M.; CHENG, Y.; YANG, R.; XU, B.; XU, H.; CAI, Z. Compact self-q-switched green upconversion er: Zblan all-fiber laser operating at 543.4 nm. **Optics letters**, Optical Society of America, v. 41, n. 10, p. 2258–2261, 2016. 32
- [43] TRUPKE, T.; SHALAV, A.; RICHARDS, B.; WÜRFEL, P.; GREEN, M. Efficiency enhancement of solar cells by luminescent up-conversion of sunlight. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, Elsevier, v. 90, n. 18-19, p. 3327–3338, 2006. 32
- [44] LIEHR, A. D.; BALLHAUSEN, C. Complete theory of ni (ii) and v (iii) in cubic crystalline fields. **Annals of Physics**, Elsevier, v. 6, n. 2, p. 134–155, 1959. 32
- [45] CAMARGO, A. S. de; SIMONETI, J. A.; DAVOLOS, M. R.; BELL, M. J. V.; NUNES, L. A. d. O. Investigação de Er^{3+} nos dois sítios cristalográficos de Gd_2SiO_5 através da fotoluminescência resolvida no tempo. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 23, n. 6, p. 742–748, 2000. 33
- [46] ROSAS, M. A. Conversão ascendente de energia em pós de alumina dopada com érbio e codopada com érbio-itérbio. 2009. 34
- [47] LIBRANTZ, A. F. H. Comparative study of Nd (3+) emission from $4f \{sup 2\} 5d$ and $4f \{sup 3\}$ configurations induced by multiphotonic process in YLF, GLF and LLF crystals; Estudo comparativo das emissões do Nd (3+) nas configurações de $4f \{sup 2\} 5d$ e $4f \{sup 3\}$ induzidas pela excitação multifotônica em cristais de YLF, GLF e LLF. 2000. 34
- [48] GREZER, A.; ZYCH, E.; KePIŃSKI, L. Bahfo 3: Ce sintered ceramic scintillators. **Radiation Measurements**, Elsevier, v. 45, n. 3, p. 386–388, 2010. 34

- [49] YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 133, p. 30–34, 2013. 35
- [50] ZHENG, K.; ŚWIERCZEK, K.; BRATEK, J.; KLIMKOWICZ, A. Cation-ordered perovskite-type anode and cathode materials for solid oxide fuel cells. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 262, p. 354–358, 2014. 35
- [51] BASTIANI, M. D.; DURSUN, I.; ZHANG, Y.; ALSHANKITI, B. A.; MIAO, X.-H.; YIN, J.; YENGEL, E.; ALAROUSU, E.; TUREDI, B.; ALMUTLAQ, J. M. et al. Inside perovskites: quantum luminescence from bulk Cs₄PbBr₆ single crystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 29, n. 17, p. 7108–7113, 2017. 35
- [52] LAKOWICZ, J. R. Principles of frequency-domain fluorescence spectroscopy and applications to cell membranes. In: **Fluorescence Studies on Biological Membranes**. [S.l.]: Springer, 1988. p. 89–126. 36, 38
- [53] SKOOG, D.; HOLLER, F.; CROUCH, S. Principles of instrumental analysis; thomson brooks/cole: Belmont, ca, 2007. **There is no corresponding record for this reference.** 36
- [54] QIU, Y.; JIANG, Y.-J.; TONG, G.-P.; ZHANG, J.-F. Dynamic process of self-trapped polaron in photoexcited strtio 3. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 372, n. 16, p. 2920–2924, 2008. 36
- [55] LONGO, V.; FIGUEIREDO, A. D.; LAZARO, S. D.; GURGEL, M.; COSTA, M.; PAIVA-SANTOS, C.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; MASTELARO, V.; VICENTE, F. D. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 104, n. 2, p. 023515–023515, 2008. 36, 37, 82
- [56] SCHRODER, D. K. **Semiconductor material and device characterization**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2006. 36
- [57] ANICETE-SANTOS, M.; CAVALCANTE, L.; ORHAN, E.; PARIS, E.; SIMOES, L.; JOYA, M.; ROSA, I.; LUCENA, P. D.; SANTOS, M.; SANTOS-JÚNIOR, L. et al. The role of structural order–disorder for visible intense photoluminescence in the bazzr 0.5 ti 0.5 o 3 thin films. **Chemical physics**, Elsevier, v. 316, n. 1, p. 260–266, 2005. 37
- [58] GRABMAIER, B. **Luminescent materials**. [S.l.]: Springer Verlag, 1994. 37
- [59] MENG, J.; HUANG, Y.; ZHANG, W.; DU, Z.; ZHU, Z.; ZOU, G. Photoluminescence in nanocrystalline batio 3 and strtio 3. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 205, n. 1, p. 72–76, 1995. 37

- [60] FIGUEIREDO, A. T. de; LAZARO, S. de; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous ct: Sm. **Chemistry of materials**, ACS Publications, v. 18, n. 12, p. 2904–2911, 2006. 38
- [61] LEITE, E.; PARIS, E.; PONTES, F.; PASKOCIMAS, C.; LONGO, E.; SENSATO, F.; PINHEIRO, C.; VARELA, J. A.; PIZANI, P.; CAMPOS, C. et al. The origin of photoluminescence in amorphous lead titanate. **Journal of materials science**, Springer, v. 38, n. 6, p. 1175–1178, 2003. 38
- [62] URQUHART, P. Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers. **IEE Proceedings J (Optoelectronics)**, IET, v. 135, n. 6, p. 385–407, 1988. 21, 41
- [63] WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides: magnetic and hyperfine interactions**. [S.l.]: CRC Press, 2007. 42
- [64] HUFNER, S. **Optical spectra of transparent rare earth compounds**. [S.l.]: Elsevier, 2012. 42, 44
- [65] ROBERT, E.; RESNICK, R. Física cuántica átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. **Física cuántica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, Editora Campos Ltda Rio de Janeiro, 1979. 43
- [66] DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. **Applied optics**, Optical Society of America, v. 2, n. 7, p. 675–686, 1963. 43
- [67] HONG, S. K.; KOO, H. Y.; KO, Y. N.; KIM, J. H.; YI, J. H.; KANG, Y. C. Eu-doped B₂O₃-ZnO-PbO glass phosphor powders with spherical shape and fine size prepared by spray pyrolysis. **Applied Physics A**, Springer, v. 98, n. 3, p. 671–677, 2010. 44
- [68] PETER, A. J.; BANU, I. S. Synthesis and luminescent properties of Tb³⁺ activated AWO₄ based (A= Ca and Sr) efficient green emitting phosphors. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, Springer, v. 25, n. 6, p. 2771–2779, 2014. 44
- [69] KNOTT, L. J.; COCKROFT, N. J.; WRIGHT, J. C. Site-selective spectroscopy of erbium-doped SrTiO₃, Sr₂TiO₄, and Sr₃Ti₂O₇. **Physical Review B**, APS, v. 51, n. 9, p. 5649, 1995. 45
- [70] SANTOS, W.; CAMARGO, A. D.; WU, D.; SILVA, W.; ZHANG, L.; JACINTO, C. Cooperative upconversion, radiation trapping, and self-quenching effects in highly Yb³⁺-doped oxyfluoride glasses. **Science of Advanced Materials**, American Scientific Publishers, v. 5, n. 12, p. 1948–1953, 2013. 45

- [71] DUAN, Q.; QIN, F.; WANG, D.; XU, W.; CHENG, J.; ZHANG, Z.; CAO, W. Quantum cutting mechanism in Tb³⁺-Yb³⁺ co-doped oxyfluoride glass. **Journal of Applied Physics**, AIP, v. 110, n. 11, p. 113503, 2011. 45, 46, 51, 52, 53, 75
- [72] SNITZER, E. 8B9-Laser emission at 1.06 μ from Nd³⁺-Yb³⁺ glass. **IEEE Journal of Quantum Electronics**, IEEE, v. 2, n. 9, p. 562–566, 1966. 45
- [73] HUANG, X.; HAN, S.; HUANG, W.; LIU, X. Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 1, p. 173–201, 2013. 45, 53
- [74] ZHOU, X.; WANG, Y.; WANG, G.; LI, L.; ZHOU, K.; LI, Q. Cooperative downconversion and near-infrared luminescence of Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped tellurite glass. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 579, p. 27–30, 2013. 45, 46, 76
- [75] JIANG, C.; LIU, H.; ZENG, Q.; TANG, X.; GAN, F. Yb: phosphate laser glass with high emission cross-section. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Elsevier, v. 61, n. 8, p. 1217–1223, 2000. 45
- [76] WANG, G.; XU, S.; DAI, S.; YANG, J.; HU, L.; JIANG, Z. Thermal stability, spectra and laser properties of yb: lead–zinc–telluride oxide glasses. **Journal of non-crystalline solids**, Elsevier, v. 336, n. 2, p. 102–106, 2004. 45
- [77] OSELLAME, R.; VALLE, G. D.; CHIODO, N.; TACCHEO, S.; LAPORTA, P.; SVELTO, O.; CERULLO, G. Lasing in femtosecond laser written optical waveguides. **Applied physics A**, Springer, v. 93, n. 1, p. 17, 2008. 45
- [78] SCHWEIZER, T.; SAMSON, B.; HECTOR, J.; BROCKLESBY, W.; HEWAK, D.; PAYNE, D. Infrared emission and ion–ion interactions in thulium-and terbium-doped gallium lanthanum sulfide glass. **JOSA B**, Optical Society of America, v. 16, n. 2, p. 308–316, 1999. 45
- [79] ZHANG, W.; CHEN, Q.; QIAN, Q.; ZHANG, Q.; JIANG, Z. Cooperative energy transfer in Tb³⁺/Yb³⁺-and Nd³⁺/Yb³⁺/Tb³⁺-codoped oxyfluoride glasses. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 405, n. 4, p. 1062–1066, 2010. 46, 76
- [80] YAMASHITA, T.; OHISHI, Y. Amplification and Lasing Characteristics of Tb³⁺-doped Fluoride Fiber in the 0.54 μ m Band. **Japanese Journal of Applied Physics**, IOP Publishing, v. 46, n. 11L, p. L991, 2007. 46
- [81] YE, S.; KATAYAMA, Y.; TANABE, S. Down conversion luminescence of Tb³⁺-Yb³⁺ codoped SrF₂ precipitated glass ceramics. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Elsevier, v. 357, n. 11-13, p. 2268–2271, 2011. 46

- [82] CHEN, D.; YU, Y.; WANG, Y.; HUANG, P.; WENG, F. Cooperative energy transfer up-conversion and quantum cutting down-conversion in Yb^{3+} : TbF_3 nanocrystals embedded glass ceramics. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, n. 16, p. 6406–6410, 2009. 46
- [83] AUZEL, F. Upconversion and anti-stokes processes with f and d ions in solids. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 104, n. 1, p. 139–174, 2004. 49
- [84] DUAN, Q.; QIN, F.; ZHANG, Z.; CAO, W. Quantum cutting mechanism in NaYF_4 : Tb^{3+} , Yb^{3+} . **Optics letters**, Optical Society of America, v. 37, n. 4, p. 521–523, 2012. 53, 54, 55
- [85] CARVALHO, A.; ARAÚJO, D.; CANOVA, H.; RODELLA, C.; BARRETT, D.; CUFFINI, S. L.; COSTA, R. N.; NUNES, R. X-ray powder diffraction at the xrd1 beamline at Inls. **Journal of synchrotron radiation**, International Union of Crystallography, v. 23, n. 6, p. 1501–1506, 2016. 63
- [86] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. 64
- [87] MURDOCK, S. H.; WISE, T. D.; EPPLER, R. A. Predicting the color of a ceramic glaze. **American ceramic society Bulletin**, v. 69, n. 2, p. 228–30, 1990. 67
- [88] KELLY, J. A.; HENDERSON, E. J.; CLARK, R. J.; HESSEL, C. M.; CAVELL, R. G.; VEINOT, J. G. X-ray absorption spectroscopy of functionalized silicon nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 51, p. 22519–22525, 2010. 67
- [89] LV, J.; KO, P. J.; ZHANG, Y.; LIU, L.; ZHANG, X.; ZHANG, X.; SUN, X.; SHAM, T. Electronic structure and optical properties of 2, 5, 8, 11-tetra-tert-butylperylene polyhedral crystals from x-ray absorption near-edge structure and x-ray excited optical luminescence studies. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 98, n. 24, p. 243106, 2011. 67
- [90] BIZARRI, G. Scintillation mechanisms of inorganic materials: From crystal characteristics to scintillation properties. **Journal of Crystal Growth**, Elsevier, v. 312, n. 8, p. 1213–1215, 2010. 67
- [91] TOLENTINO, H.; COMPAGNON-CAILHOL, V.; VICENTIN, F.; ABBATE, M. The Inls soft x-ray spectroscopy beamline. **Journal of synchrotron radiation**, International Union of Crystallography, v. 5, n. 3, p. 539–541, 1998. 69

- [92] MOREIRA, M.; MAMBRINI, G.; VOLANTI, D.; LEITE, E.; ORLANDI, M.; PIZANI, P.; MASTELARO, V.; PAIVA-SANTOS, C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 20, n. 16, p. 5381–5387, 2008. 71
- [93] GUPTA, S. K.; PATHAK, N.; KADAM, R. An efficient gel-combustion synthesis of visible light emitting barium zirconate perovskite nanoceramics: probing the photoluminescence of Sm³⁺ and Eu³⁺ doped BaZrO₃. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 169, p. 106–114, 2016. 71
- [94] CAVALCANTE, L.; SCZANCOSKI, J.; ESPINOSA, J.; MASTELARO, V. R.; MICHALOWICZ, A.; PIZANI, P.; VICENTE, F. D.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Intense blue and green photoluminescence emissions at room temperature in barium zirconate powders. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 471, n. 1-2, p. 253–258, 2009. 71, 74
- [95] SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography**, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. 77
- [96] LINABURG, M. R.; MCCLURE, E. T.; MAJHER, J. D.; WOODWARD, P. M. Cs_{1-x}Rb_xPbCl₃ and Cs_{1-x}Rb_xPbBr₃ solid solutions: Understanding octahedral tilting in lead halide perovskites. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 29, n. 8, p. 3507–3514, 2017. 77
- [97] ZHANG, Z.; DENIS, S.; LEBERT, B. W.; BERTRAN, F.; FÈVRE, P. L.; TALEB-IBRAHIMI, A.; CASTELLAN, J.-P.; BOLLOC'H, D. L.; JACQUES, V. L.; SIDIS, Y. et al. Superconductivity, pseudo-gap, and stripe correlations in high-*t_c* cuprates. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 536, p. 747–751, 2018. 78
- [98] YAHIAOUI, Z.; HASSAIRI, M.; DAMMAK, M.; CAVALLI, E.; MEZZADRI, F. Tunable luminescence and energy transfer properties in YPO₄: Tb³⁺, Eu³⁺/Tb³⁺ phosphors. **Journal of Luminescence**, Elsevier, v. 194, p. 96–101, 2018. 79
- [99] MACHADO, I. P.; TEIXEIRA, V. C.; PEDROSO, C. C. S.; BRITO, H. F.; RODRIGUES, L. C. V. X-ray scintillator Gd₂O₂S: Tb³⁺ materials obtained by a rapid and cost-effective microwave-assisted solid-state synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 777, p. 638–645, 2019. 79

- [100] MACHADO, I. P.; PEDROSO, C. C. S.; CARVALHO, J. M. de; TEIXEIRA, V. de C.; RODRIGUES, L. C. V.; BRITO, H. F. A new path to design near-infrared persistent luminescence materials using yb^{3+} -doped rare earth oxysulfides. **Scripta Materialia**, Elsevier, v. 164, p. 57–61, 2019. 79
- [101] TERRA, I.; BORRERO-GONZÁLEZ, L.; CARVALHO, J.; TERRILE, M.; FELINTO, M. F. C.; BRITO, H. F.; NUNES, L. A. O. Spectroscopic properties and quantum cutting in tb^{3+} - yb^{3+} co-doped zro_2 nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 113, n. 7, p. 073105, 2013. 79
- [102] ISOGAI, M.; HAYAKAWA, T.; DUCLÈRE, J.-R.; THOMAS, P. Quantum cutting properties of $\text{Tb}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped ZrO_2 - SiO_2 nano-crystalized glasses synthesized via a sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 781, p. 315–320, 2019. 79
- [103] ITO, M.; GOUTAUDIER, C.; GUYOT, Y.; LEBBOU, K.; FUKUDA, T.; BOULON, G. Crystal growth, Yb^{3+} spectroscopy, concentration quenching analysis and potentiality of laser emission in $\text{Ca}_1-\text{XYbXF}^{2+}\text{X}$. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 8, p. 1501, 2004. 79
- [104] EMURA, S.; MAEDA, H.; NOMURA, M. Variation of optical luminescence x-ray excitation spectra. **Physica B: Condensed Matter**, Elsevier, v. 208, p. 108–110, 1995. 84
- [105] LIU, L.; SHAM, T.-K.; HAN, W. Investigation on the electronic structure of bn nanosheets synthesized via carbon-substitution reaction: the arrangement of b, n, c and o atoms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 18, p. 6929–6934, 2013. 85
- [106] DALMASCHIO, C. J.; RIBEIRO, C.; LEITE, E. R. Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 11, p. 2336–2345, 2010. 96

