

# Influência do Tempo de Calcinação na Propriedade Fotoluminescente do Titanato de Cálcio Dopado com Samário

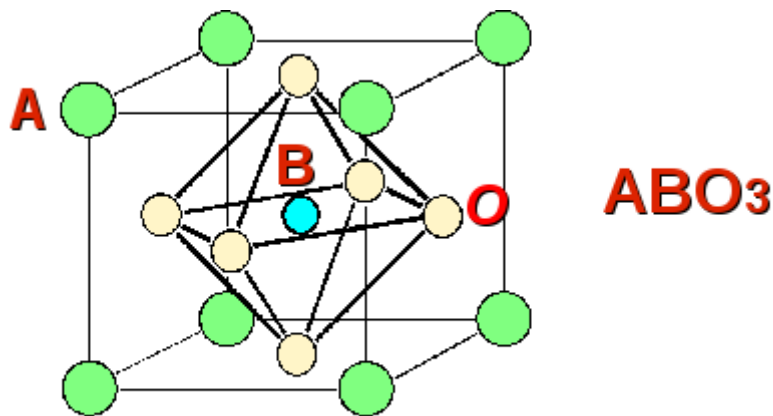
Rívia Aparecida Reinalda Arruda, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo  
Universidade Federal de Goiás/ Campus Catalão, 75.704-020, Brasil  
riviaa@ymail.com, alberthmeiry.figueiredo@catalao.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Desordem Estrutural, Fotoluminescência, Titanato de cálcio, Samário.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Materiais com estrutura perovsqita

Alguns materiais cerâmicos do tipo perovsqita, de fórmula geral  $ABO_3$ , onde A é o elemento modificador e B é o formador da rede (Figura 1), são alvo de muitas investigações científicas e tecnológicas, pois apresentam importantes propriedades estruturais, elétricas e ópticas.[1]



**Figura 1:** Representação de uma estrutura perovsqita.

Quando o  $Ca^{2+}$  é o modificador da rede e o cátion  $Ti^{4+}$  é o formador de rede tem-se a perovsqita titanato de cálcio,  $CaTiO_3$ . A literatura mostra várias aplicações de  $CaTiO_3$ . Por exemplo, Zhang et al. [2] mostrou que  $CaTiO_3$  dopado com Pr exibe propriedades dielétricas e

---

*revisado pelo orientador*

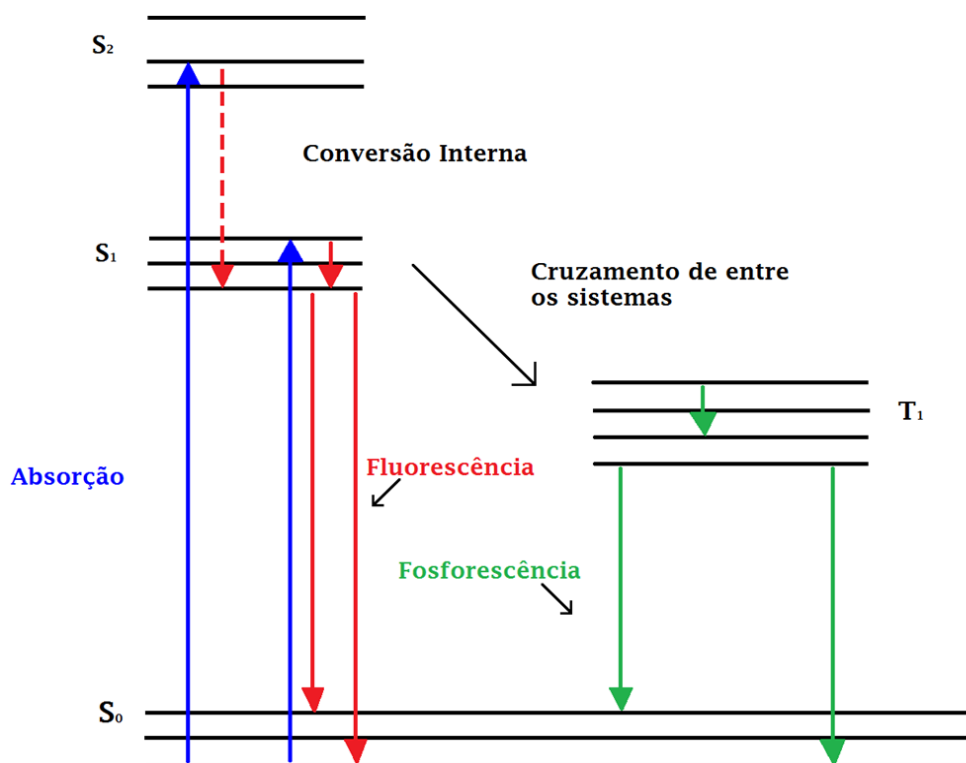
Rívia Aparecida Reinalda Arruda, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo

luminescentes. Dubey et al. [3] estudou a biocompatibilidade de hidroxiapatita associada com  $\text{CaTiO}_3$ . Dentre outras propriedades, esse material apresenta uma propriedade óptica ativa importante, a luminescência.

## 1.2. Emissão Fotoluminescente em materiais

Luminescência é um termo geral utilizado para todos os processos de emissão de luz por decaimento radiativo, no entanto, eles se diferenciam pela energia utilizada para a excitação. A eletroluminescência, por exemplo, é a luminescência produzida por uma excitação através de voltagem elétrica. A catodoluminescência é excitada por feixe de elétrons de alta energia. A bioluminescência é resultante de processos biológicos. A quimioluminescência se origina da energia de uma reação química. A fotoluminescência (FL), objeto desse estudo, trata-se de emissão de luz após excitação por fótons, onde a energia da radiação eletromagnética emitida é quase sempre menor do que a energia absorvida. [4,5]

A absorção e emissão de luz são claramente ilustradas por um diagrama de níveis de energia sugerido por A. Jablonski. Os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro e segundo estão descritos por  $S_0$ ,  $S_1$  e  $S_2$ , respectivamente, e o tripleto  $T_1$ , como ilustra a Figura 2.



**Figura 2:** Diagrama de Jablonski ilustrando o processo de fotoluminescência.

Em cada um destes níveis de energia pode existir vários subníveis que representam estados vibracionais diferentes. As transições entre os vários níveis eletrônicos são verticais. Esta representação é usada para ilustrar a natureza instantânea de absorção da luz. Um segundo mecanismo é por conversão interna, o qual ocorre quando estados vibracionais de um estado eletronicamente excitado seguem para estados excitados mais baixos, representados no diagrama por setas tracejadas. E o terceiro tipo ocorre por transição cruzada que na mecânica quântica é chamada de transição proibida, e como está representado no diagrama, este tipo de transição não radiativa pode dar origem à fosforescência. [6]

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência como a fosforescência. A fluorescência difere da fosforescência, no fato de que as transições de energia eletrônica responsáveis pela fluorescência não envolvem a mudança de spin eletrônico. Como consequência, a fluorescência tem tempo de vida curto, cessando quase que imediatamente ( $<10^{-5}$ s). Em contraste, uma mudança de spin eletrônico, acompanha as emissões fosforescentes, a qual faz a radiação durar por um tempo facilmente detectável após o término da irradiação, frequentemente vários segundos ou mais. [5]

A propriedade fotoluminescente de um material pode ser potencializada pela presença de dopantes, que melhoram o desempenho ótico do material, uma vez que podem criar novos estados eletrônicos, entre a banda de valência e a de condução, facilitando a transição dos elétrons de um nível mais energético para um menos energético. [4,7]

De acordo com a literatura, o fenômeno da FL está diretamente relacionado com o grau de ordem-desordem estrutural no material. A FL em uma estrutura totalmente ordenada ou totalmente desordenada não existe, logo, para que ocorra o fenômeno é necessário que o material possua certo grau de ordem-desordem. [8,9]

## 2. OBJETIVO

Estudar a propriedade fotoluminescente do titanato de cálcio dopado com samário (CT: Sm) calcinado a 500 °C por diferentes tempos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Síntese do titanato de cálcio dopado com samário

O método dos Precursores Poliméricos foi utilizado para a obtenção do CT:Sm. Este método proporciona a obtenção de materiais nanométricos, com elevada homogeneidade química. O citrato de titânio, que é a solução precursora do íon metálico [Ti(IV)], formador de rede, foi obtido através da reação do isopropóxido de titânio(IV) e ácido cítrico em meio aquoso, sob agitação e temperatura próxima a 40 °C. A estequiometria utilizada foi de 1 mol de isopropóxido de titânio(IV) para 3 mols de ácido cítrico. Através de gravimetria, foi determinada a quantidade de titânio presente no citrato.

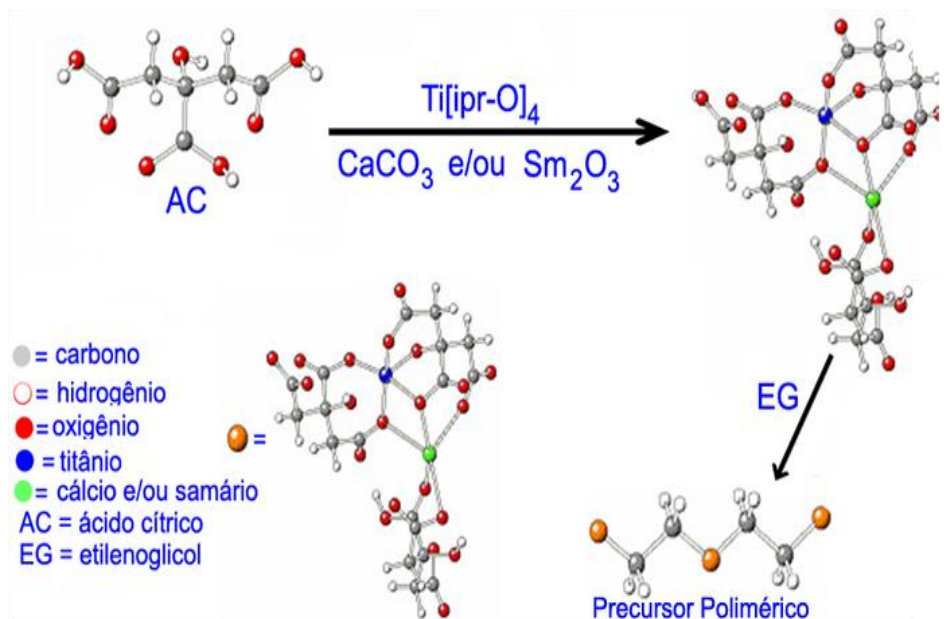
Para a análise gravimétrica, 3 cadinhos foram pesados e a eles foram adicionados volumes diferentes de solução de citrato de titânio(IV). Os cadinhos foram mantidos no forno, tipo mufla, por 2 horas a 890 °C. O material formado é o TiO<sub>2</sub> que indiretamente fornece a quantidade de titânio na solução precursora por grama de solução.

Para a síntese do CT:Sm 25,0000 g da solução de citrato de titânio(IV) foi mantida em aquecimento (aproximadamente 50 °C) e sob agitação. Foi adicionado 0,4326 g de CaCO<sub>3</sub>, aos poucos. Somente após adicionar todo o CaCO<sub>3</sub> é que começou-se a adição de 0,0397 g de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Por ser insolúvel em água, o Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi solubilizado na menor quantidade possível de ácido nítrico, e posteriormente adicionado ao meio reacional.

Com todos os cátions de interesse presentes no meio reacional, foi adicionado 16,6667 g de etilenoglicol obtendo-se uma resina polimérica. O etilenoglicol foi adicionado em quantidade suficiente para que sua massa correspondesse a 40% da massa de citrato de titânio utilizada. Após a adição do etilenoglicol forma-se um poliéster com aspecto viscoso, ou seja, uma resina.

A resina polimérica foi pré-calcinada a 300 °C por 2 horas. O material obtido, que recebe o nome de “puff”, é rico em carbono em função do método de síntese. O “puff” de CT:Sm, rico em carbono, foi macerado em almofariz de ágata, para promover a desaglomeração do pó obtido.

A Figura 3 ilustra a rota sintética utilizada nesse trabalho.



**Figura 3:** Esquema de síntese do CT:Sm pelo Método dos Precursores Poliméricos.

Uma das desvantagens desse método é a grande presença de material orgânico, resíduos dos precursores com esqueleto carbônico utilizados durante a síntese, no material obtido. Tem-se então, uma fase inorgânica de interesse e uma fase orgânica que não interessa. A fase orgânica é eliminada através da calcinação. Nesse trabalho, para obtenção dos materiais de interesse, o CT:Sm foi calcinado a 500 °C por tempos diferentes. A saber: 2, 4, 8 e 16 horas.

A escolha da temperatura de calcinação foi feita baseada nos resultados obtidos por Figueiredo et al. [10] que observou que nessa temperatura o CT:Sm calcinado por 2 horas apresenta duas emissões luminescentes distintas, a intrínseca à desordem estrutural do material e a intrínseca à emissão luminescente do íon samário(III), proveniente de sua camada f semi preenchida.

## 3.2. Caracterização da estrutura e Investigação da propriedade fotoluminescente do CT:Sm

### 3.2.1. Difração de Raios X

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D–Max 2500, utilizando a radiação CuK $\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos com  $2\theta$  variando de 5 a 75° para conferir a ordem estrutural. Os difratogramas obtidos foram comparados

com os padrões do arquivo JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) pelo método computacional. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

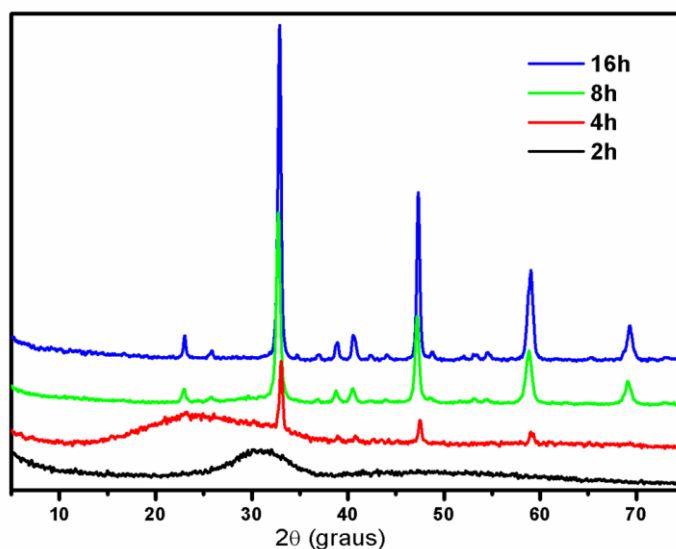
### 3.2.2. Emissão Fotoluminescente

As medidas de emissão fotoluminescentes (FL) foram realizadas com comprimento de onda de excitação de 488,0 nm obtido de um laser de íons argônio, com uma potência máxima de saída de 20 mW. Um monocromador duplo U1000 Jobin–Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema contador de fótons convencional. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com discussões existentes na literatura o conceito de ordem–desordem pode ser aplicado ao estudo de materiais tais como vidro [11], materiais amorfos [12,13,14] e cerâmicos [15] para explicar algumas propriedades dessas soluções sólidas.

A ordem estrutural em um óxido inorgânico pode ser avaliada utilizando a técnica de difração de raios X. A Figura 4 ilustra os difratogramas de raios X obtidos para o CT:Sm calcinado a 500 °C por 2, 4, 8 e 16 horas.

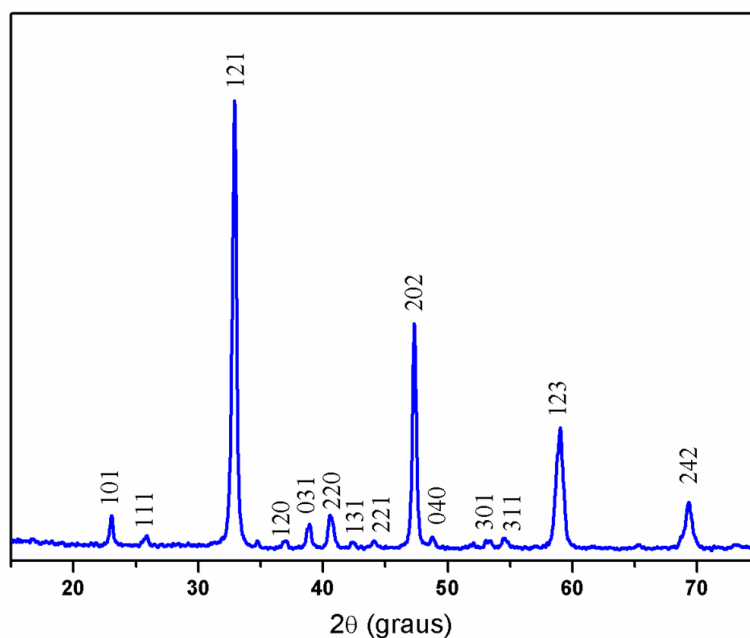


**Figura 4:** Difratogramas de raios X para o CT:Sm calcinado por vários tempos.

O CT:Sm apresenta uma aumento da ordem estrutural com o aumento do tempo de calcinação. As amostras calcinadas por 8 e 16 horas apresentam picos de difração, o que indica a presença de ordem estrutural. A amostra calcinada por 4 horas também apresenta indício de picos, o que pode ser atribuído ao surgimento de ordem estrutural, mas ainda com muita desordem estrutural. Por outro lado, a amostra calcinada por 2 horas não apresenta picos de difração, indicando que a presença da ordem estrutural não pode ser evidenciada. Sendo assim, essa amostra pode ser considerada altamente desordenada estruturalmente.

Diante desses dados, pode-se afirmar que o aumento no tempo de calcinação provoca um aumento na ordem estrutural do CT:Sm.

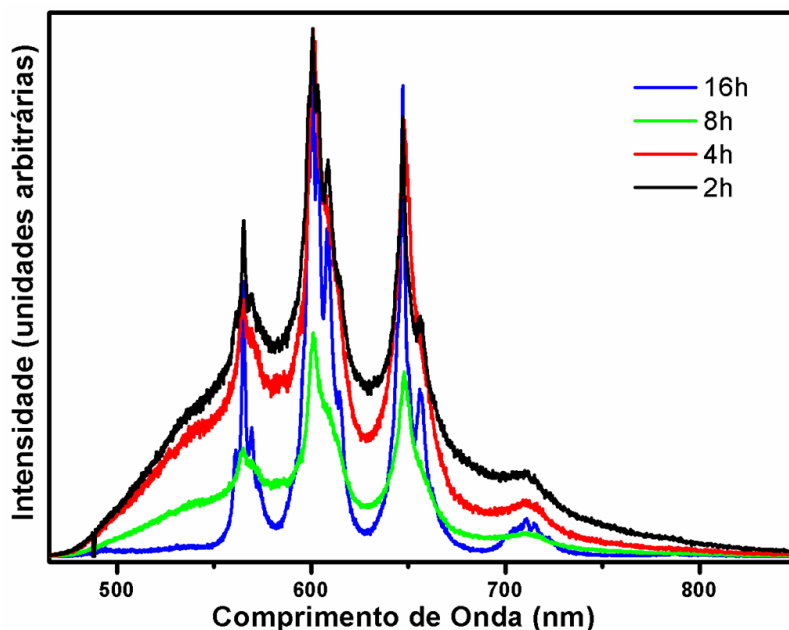
A difração de raios X é utilizada também para indicar a pureza da fase obtida. O difratograma do CT:Sm calcinado a 500 °C por 16 horas pode ser utilizado para esse fim. Esse material apresenta apenas os picos referentes à estrutura perovskita do tipo ortorrômbica, com grupo espacial *Pbnm*. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD n° 42-423. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, não foram observados. A Figura 5 traz a atribuição dos planos cristalográficos para o CT:Sm.



**Figura 5:** Atribuição dos planos cristalográficos para o CT:Sm.

Como dito anteriormente, a emissão fotoluminescente é sensível à ordem estrutural presente no sistema. Sendo assim, o CT:Sm foi avaliado para averiguar a propriedade FL nesse material. A

Figura 6 ilustra os espectros de emissão FL para o CT:Sm calcinado a 500 °C por 2, 4, 8 e 16 horas.



**Figura 6:** Espectros de emissão FL para o CT:Sm calcinado por tempos diferentes.

Pode-se observar nos espectros de FL a presença de duas emissões FL distintas.

A emissão FL do material é típica de uma emissão de banda larga envolvendo vários processos de decaimentos radiativos, em um sistema no qual a relaxação ocorre por vários modos diferentes, envolvendo numerosos estados intermediários no “gap” do material. O aspecto geral do espectro é uma banda larga com contribuição em todo o espectro observado.

O outro tipo de emissão FL observada são as emissões intrínsecas ao íon samário(III). Essas emissões FL do íon samário ocorrem devido às transições internas  $f-f$ , no caso do íon samário,  $4f^5$ .

O CT:Sm tratado termicamente por 16 horas apresenta apenas emissão PL referente às transições internas  $f-f$  do íon samário(III). Tal fato corrobora com o resultado da DRX para esse mesmo material. Utilizando as duas informações, pode-se afirmar que materiais com ordem estrutural completa não apresentam emissão FL.

Por outro lado, todos os outros materiais apresentaram as duas emissões FL. Quando são observados os resultados de FL e de DRX juntos percebe-se que o CT:Sm tratado termicamente por 8 horas embora apresente picos de difração não apresenta completa ordem estrutural, visto que ele ainda apresenta emissão FL do material, ou seja, ligada à desordem estrutural. Tal comportamento também foi observado por de Figueiredo et. al. [10] que estudou o aumento da ordem estrutural em



função da temperatura de tratamento térmico. Nesse trabalho os autores observaram emissão FL para o CT:Sm ligado à desordem estrutural, mesmo quando esse apresentava ordem a longa e curta distância. Tal emissão foi atribuída à presença de desordem estrutural a média distância.

## 5. CONCLUSÃO

A análise dos resultados evidencia que a intensidade da emissão FL do CT:Sm diminui a medida que há o aumento da intensidade dos picos na DRX. A amostra calcinada por mais tempo (16 horas), apresentou ordem estrutural completa e a emissão FL intrínseca ao material não foi observada. A partir disso, conclui-se que o comportamento da emissão FL está ligado ao aumento da ordem estrutural no material, o que é provocado pelo aumento do tempo de tratamento térmico ao qual o material é submetido. Foi evidenciado dois tipos de emissão FL do CT:Sm: (i) uma relacionada à desordem estrutural do material e (ii) outra relacionada à presença do íon terra rara.

Sendo assim, os resultados obtidos corroboram com os dados encontrados na literatura, uma vez que a emissão FL do material é evidenciada apenas nas amostras com presença de desordem estrutural.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GOUVEIA, A. F.; PONTES, F. M. L.; SAMBRANO, J. R. **Síntese Química de Filmes Finos do Tipo  $Pb_{0,30}Ca_xSr_yTiO_3$ : Preparação e Caracterização.** (PIBIC/CNPq). *Faculdade de Ciências – Campus de Bauru.*
- [2] ZHANG, J. C.; YANG, W.; WANG, X.; YAO, X. **Dielectric and Luminescent Properties of the A- and B-Site Doped  $CaTiO_3$ :  $Pr^{3+}$  Ceramics.** *Ferroelectrics*. V. 401, p. 226-232, 2010.
- [3] DUBEY, A.K.; TRIPATHI, G.; BASU, B. **Characterization of hydroxyapatite-perovskite ( $CaTiO_3$ ) composites: phase evaluation and cellular response.** *J. Biomedical Materials Research Part B-Applied Biomaterials*. V. 95, p. 320-329, 2010.

- [4] LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LÁZARO, S.; SOUZA, A. G.; SANTOS, I. M.G. **Fotoluminescência em Materiais com Desordem Estrutural**. *Cerâmica*. V. 50, p. 138-144, 2004.
- [5] LIEC – UFSCAR. *Laboratório de Cerâmica. Materiais Luminescentes*. Disponível em: <<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/luminescencia>>, acesso em 20 de maio de 2011.
- [6] KODEL, K. A. **Desenvolvimento e Caracterização de Cintiladores Cerâmicos de Tungstato de Cálcio**. Dissertação (Mestrado em Física). Núcleo de Pós-Graduação em Física. *Universidade Federal de Sergipe*. 74p, 2006.
- [7] DIALLO, P. T.; JEANLOUIS, K.; BOUTINAUD, P.; MAHIOU, R.; COUSSEINS, J.C. **Improvement of the Optical Performances of Pr<sup>3+</sup> in CaTiO<sub>3</sub>**. *J. Alloys and Compd.* p. 218-222, 2001.
- [8] de FIGUEIREDO, A. T.; LONGO, V. M.; de LAZARO, S.; MASTELARO, V. R.; DE VICENTE, F. S.; HERNANDES, A. C.; LI, M. S.; VARELA, J. A. LONGO, E. **Blue-green and Red Photoluminescence in CaTiO<sub>3</sub>:Sm**. *J. Luminescence*. V 126, p. 403–407, 2007.
- [9] FREITAS, G. F. G.; NASAR, R. S.; CERQUEIRA, M.; MELO, D. M. A.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. **Luminescence Effect in Amorphous PLT**. *J. European Ceramic Society*. V 25, p. 1175–1181, 2005.
- [10] de FIGUEIREDO, A. T.; de LAZARO, S.; LONGO, E.; PARIS, E. C.; VARELA, J. A.; JOYA, M. R.; PIZANI, P. S. **Correlation among Order-Disorder, Electronic Levels, and Photoluminescence in Amorphous CT:Sm**. *Chem. Mater*, V 18, p. 2904-2911, 2006.
- [11] SCIORTINO, F. **Disordered Materials – One Liquid, Two Glasses**. *Nat Mater*. 1: 145, 2002.
- [12] HUFNAGEL, T. C. **Amorphous Materials – Finding order in disorder**. *Nat Mater*. 3: 666, 2004.

[13] SALMON, P. S.; MARTIN, R. A.; MASON, P. E. & CUELLO, G. J. **Topological versus Chemical Ordering in Network Glasses at Intermediate and Extended Length Scales.** *Nature*, 435: 75, 2005

[14] SALMON, P. S. **Amorphous Materials – Order Within Disorder.** *Nat Mater.* 1: 87, 2002.

[15] MALIBERT, C.; DKHIL, B.; KIAT, J. M.; DURAND, D.; BERAR, J. F. & SPASOJEVICDEBIRE, A. **Order and Disorder in the Relaxor Ferroelectric Perovskite  $\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$  (PSN): Comparison with Simple Perovskites  $\text{BaTiO}_3$  and  $\text{PbTiO}_3$ .** *J. Phys-Condens Matter.* 9:7485, 1997.