

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO E INVESTIGAÇÃO DA PROPRIEDADE FOTOLUMINESCENTE EM TITANATOS

Ariadne Canedo Eduardo, Alberthmeiry Teixeira de Figueiredo  
Universidade Federal de Goiás/ Campus Catalão, 75.704-020, Brasil  
arycanedo@gmail.com, alberthmeiry\_figueiredo@catalao.ufg.br

PALAVRAS-CHAVE: Emissão luminescente, Titanato de cálcio, GAP, Praseodímio.

## 1 INTRODUÇÃO

Luminescência é a propriedade que alguns compostos possuem quando há a excitação de um elétron, em átomo ou molécula, e esta gera a conversão de certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida ocorre geralmente na região do visível, contudo, pode também ser observada na região do infravermelho e do ultravioleta. (MILANEZ, 1982)

A luminescência pode ser classificada segundo a origem da fonte de excitação. Alguns exemplos de luminescência são: a triboluminescência (interpelações mecânicas), a bioluminescência (reações biológicas), a quimiluminescência (reações químicas), e a fotoluminescência (incidência de luz coerente, laser), sendo a última, alvo de interesse desse trabalho. (BLASSE,1994; LONGO, 2008; PINHEIRO,2003; FERRI, 2011)

Para visualização de nível de luminescência, o Digrama de Jablonski, apresentado na Figura 1, é muito utilizado. O diagrama ilustra os níveis energéticos e as transições entre as moléculas, os estados de energia encontram-se arranjados verticalmente e agrupados horizontalmente pela multiplicidade de spin. As transições radiativas são indicadas por flechas retas e as transições não radiativas por flechas onduladas, as linhas mais espessas indicam os estados vibracionais fundamentais, e as linhas finas representa os estados mais altos.

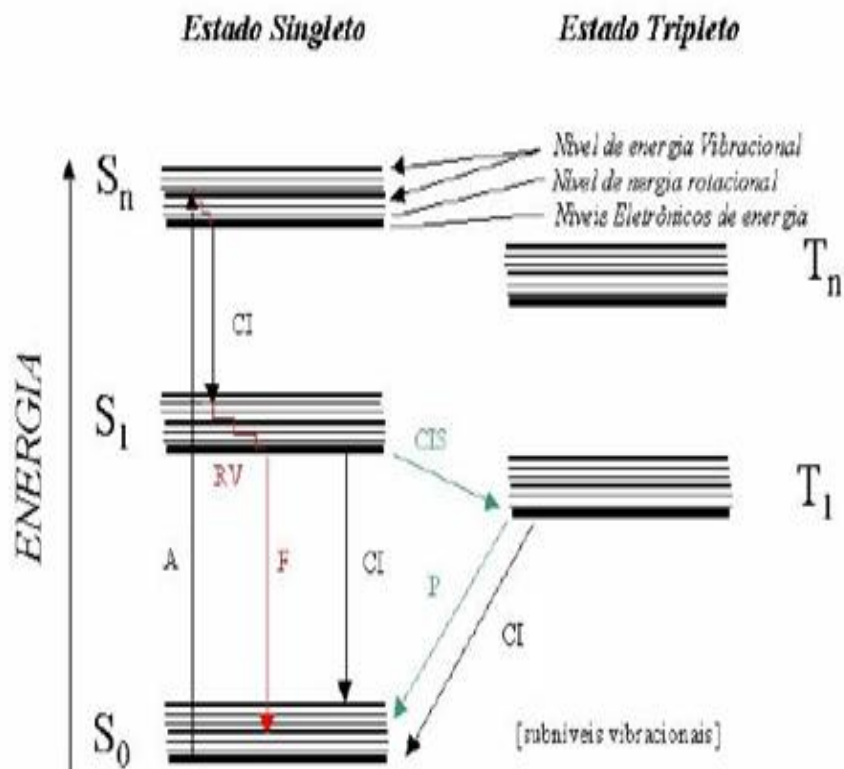


Figura 1. Diagrama de Jablonski, representando os níveis energéticos da molécula.

Todos os sólidos inorgânicos podem ser definidos como materiais cerâmicos, com exceção apenas dos metais puros ligados entre si por ligações iônicas e/ou covalentes. (SMITH, 1998). Os estudos dos materiais cerâmicos tipo perovskita incluem zirconatos e titanatos, sendo este último, o alvo deste trabalho.

As estruturas perovskitas derivam do mineral titanato de cálcio ( $\text{CaTiO}_3$ ); são estruturas com fórmula química  $\text{ABO}_3$ . Podem ser em geral materiais cerâmicos combinados com elementos não metálicos, no caso deste trabalho, a estrutura  $\text{ABO}_3$  corresponde ao titanato de cálcio, onde dois átomos de cálcio foram substituídos por átomos de praseodímio e estrôncio, proporcionando a dopagem do material.

O titanato de cálcio desperta o interesse da comunidade científica especializada devido ao seu caráter dielétrico, por isso é utilizado em aparelhos eletrônicos. Ademais, materiais desse tipo emitem luminescência quando dopados com terras raras. Em particular, o titanato de cálcio dopado com praseodímio apresenta uma característica específica de emitir luz vermelha, por alguns segundos, sendo essa emissão observada por volta de 610 nm. Tal fato é atribuído à transição  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$  do íon  $\text{Pr}^{3+}$ . (DIALLO, 2001; LEITE, 2000; YAN, 2005; YIN, 2007)

## 2 OBJETIVO

Síntese, estudo e investigação da propriedade fotoluminescente do  $\text{CaSrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ .

## 3 METODOLOGIA

### 3.1. Materiais

A água utilizada como solvente no processo de síntese foi obtida por meio de destilação através de um destilador de água tipo Pilsen. Os reagentes ácido cítrico (SINTH), etilenoglicol (SINTH), tetraisopropóxido de titânio (ALDRICH), carbonato de cálcio (ALDRICH), carbonato de estrôncio (ALDRICH) e nitrato de praseodímio (ALDRICH) foram utilizados sem qualquer purificação.

### 3.2. Síntese do $\text{CaSrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$

O material  $\text{Ca}_{0,98}\text{Sr}_{0,01}\text{Pr}_{0,01}\text{TiO}_3$ : (CST:Pr) foi sintetizado pelo Método dos Precursores Poliméricos.

#### 3.2.1. Síntese do Citrato de Titânio

Foi preparada uma solução aquosa contendo o cátion formador de rede, o titânio(IV). Esta solução foi preparada a partir da dissolução de ácido cítrico, seguida pela adição de isopropóxido de titânio(IV) lentamente em água sob aquecimento e agitação. A estequiométrica utilizada foi de 1 mol de Ti(IV) para 3 mols de ácido cítrico. O isopropóxido de titânio(IV) deve ser adicionado aos poucos, porque ele hidrolisa rapidamente em contato com a água. A temperatura reacional variou entre 30 e 45 °C mantendo uma agitação vigorosa. Ao final do processo, água foi adicionada para repor o que foi evaporado durante o processo reacional.

#### 3.2.2. Determinação da quantidade estequiométrica de titânio na solução de citrato de titânio

Para determinar a quantidade de titânio(IV) na solução de citrato de titânio(IV) sintetizada, foi feita uma gravimetria. A gravimetria pode ser utilizada nesse caso, pois todo o Ti(IV) presente na solução é convertido a  $\text{TiO}_2$  a 890 °C.

Para a gravimetria, 3 cadinhos de cerâmica foram pesados e neles adicionados volumes diferentes da solução de citrato de titânio. A ordem dos cadinhos foi anotada, porque não é recomendado escrever nos cadinhos com pincel, uma vez que a altas temperaturas os pigmentos responsáveis pelas cores também são queimados e podem ser incorporados ao óxido formado no interior dos cadinhos. Os cadinhos foram levados a tratamento térmico por 3 horas a 890 °C, em forno, tipo mufla. Após a queima, o pó formado é o óxido  $\text{TiO}_2$ . Os cadinhos foram novamente pesados e a massa de  $\text{TiO}_2$  pode ser obtida. A partir de relações estequiométricas o número de mols de titânio(IV) por grama de solução de citrato de titânio(IV) foi obtido.

### 3.2.3. Preparação da resina que contém os cátions de interesse

25,2184 g de citrato de titânio foi pesado, e a partir dessa massa, cálculos para determinar as quantidades estequiométricas de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  e de etilenoglicol foram feitos. Nesses cálculos foi considerada a estequiometria do material de interesse, onde 2% dos íons cálcios foram substituídos por 1% de íons estrôncios e 1% de íons praseodímios.

Para promover a polimerização, e conseqüente formação da resina, foram adicionados 16,8122 g de etilenoglicol afim de que a solução final possua 60% de citrato de titânio e 40% de etilenoglicol em massa.

A solução de citrato de titânio(IV) foi colocada em agitação na placa de aquecimento com agitação magnética. Foi adicionado 0,6771 g de  $\text{CaCO}_3$  aos poucos, e após completa dissolução deste adicionou-se 0,0101 g  $\text{SrCO}_3$ , e posteriormente 0,0299 g  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ . A solução obtida é incolor. O etilenoglicol foi adicionado e a temperatura aumentada para 70° C. Foi obtida uma resina que contém todos os cátions de interesse. Essa resina apresentou aspecto de gel.

### 3.2.4. Obtenção do “Puff” e etapas de calcinação

A resina formada foi submetida à calcinação a 300° C por 2 horas para o início da pirólise. Um material escuro rico em carbono é obtido, sendo denominado de “puff”. O “puff” é desaglomerado no almofariz de ágata com auxílio do pistilo para a obtenção de um pó fino. Para completa eliminação da matéria orgânica proveniente do método de síntese utilizado, o material desaglomerado foi mantido a 300 °C por 20 horas.

A partir do material obtido após a calcinação por 20 horas a 300 °C materiais com diferentes graus de organização foram preparados. As temperaturas de queima foram: 400, 450, 500, 550, 600 °C por 2 horas.

### **3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS**

O material obtido foi caracterizado por Ensaios de difração de raios X (DRX), Emissão fotoluminescente (PL) e medidas de refletância óptica.

#### **3.3.1. Difração de Raios X**

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), para verificar o grau de ordem estrutural obtido em diferentes temperaturas.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku, modelo D–Max 2500, utilizando a radiação  $\text{CuK}_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os difratogramas foram obtidos com  $2\theta$  variando de  $15$  a  $75^\circ$  para verificar 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.

#### **3.3.2. Ensaios de Fotoluminescência**

A emissão fotoluminescente (FL) medida foi realizada em um único comprimento de onda de excitação, sendo este de  $350,7 \text{ nm}$ . Ele foi obtido de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potência de saída do laser de  $200 \text{ mW}$ . As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de  $200 \text{ nm}$ . O monocromador utilizado foi um Thermal Jarrel–Ash Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “*lock-in*” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

#### **3.3.3. Medidas Refletância Óptica**

Os espectros de refletância óptica foram obtidos utilizando–se um espectrofotômetro Ultravioleta – Visível (UV-vis) NIR Cary, modelo 5G, operando no modo Refletância.

Foram feitas pastilhas contendo  $1\%$  em massa da amostra dissolvida em KBr. Os espectros foram obtidos na região entre  $200$  e  $800 \text{ nm}$ . Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Resultados do relatório PIBIC 2009/2010

No trabalho de pesquisa desenvolvido durante o PIBIC 2009/2010 sobre a “Síntese e caracterização de titanato de estrôncio e cálcio fotoluminescente”, foi obtida a fase estrutural do material. A Figura 2 ilustra o DRX do material obtido para verificação de fase cristalina.

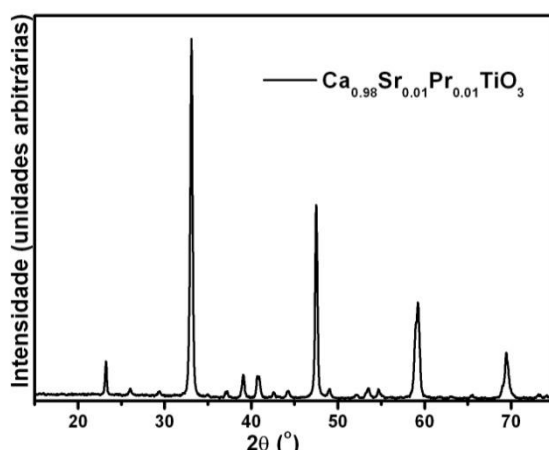


Figura 2. Padrão de difração obtido para o CST:Pr calcinada a 600°C por 2 horas.

A partir da análise da Figura 2 foi possível constatar que a fase cristalina do material calcinado a 600 °C. Somente foram observados picos referentes à estrutura perovskita ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm.

Com a confirmação da fase cristalina desejada, foram procedidos estudos de luminescência para o material calcinado a 500 °C e a 600 °C. Esses estudos confirmaram que apenas o material que não apresenta ordem estrutural completa apresenta emissão fotoluminescente.

Resultados desse trabalho foram apresentados na forma de poster no IX encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat), realizado em Ouro Preto (MG), em outubro de 2010, no simpósio A: Aspectos Teóricos e Experimentais no desenvolvimento de novos materiais.

### 4.3. Caracterização e análise da fase estrutural (DRX da amostra cristalina)

Para a avaliação do grau de organização estrutural do CST:Pr foi utilizada a análise por DRX. Para a análise, o feixe de raios X incide em uma amostra, o faz em ângulos variáveis, de tal maneira que, construindo um gráfico do ângulo entre a onda incidente e a onda espalhada X, a

intensidade do pico gerado devido à interferência construtiva das ondas espalhadas obtém-se uma série de picos conhecido como padrão de difração ou difratograma da amostra. (SHRIVER, 2007) Dessa forma, é possível descobrir a composição de amostras que possuem redes cristalinas através da difração de raios X.

A Figura 3 ilustra o padrão de difração obtido para o CST:Pr calcinado a 400, 450, 500, 550 e 600 °C por 2 horas.

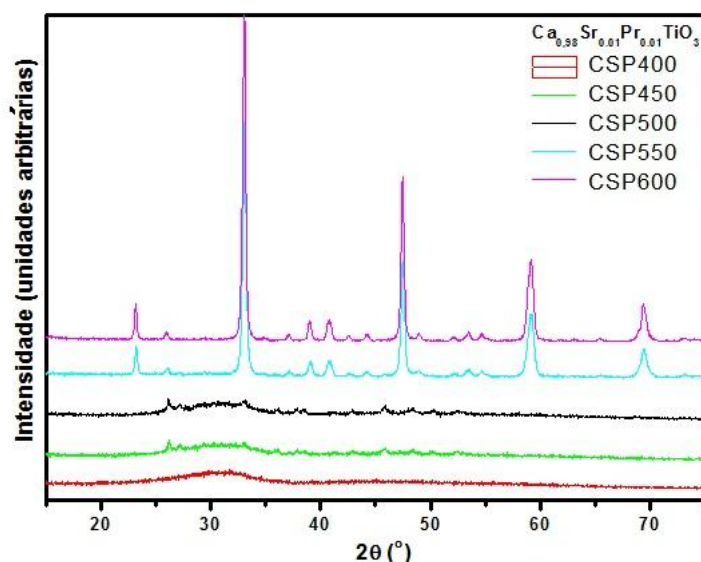


Figura 3. Difratogramas obtidos para o CST:Pr calcinado a diferentes temperaturas.

Para visualizar a ordem estrutural de um sólido é necessária a análise estrutural do mesmo. Em estruturas onde os átomos, íons e as moléculas se arranjam com um padrão repetitivo, ou seja, a ordem estrutural persiste, é dito que este material é ordenado. Já em sólidos que não apresentam organização estrutural, ou seja, não apresentam periodicidade, são ditos materiais amorfos ou desordenados. (CALLISTER, 2000)

Um mesmo material, em termos de organização estrutural, pode apresentar graus diferentes de organização, variando entre o completamente desordenado e o completamente ordenado. O CST:Pr calcinado a 450 °C e a 500 °C começam a apresentar certo grau de ordem, pois, pode ser observado picos de difração de baixa intensidade. Por outro lado, o CST:Pr calcinado a 550 °C já apresenta ordem estrutural completa, fato este evidenciado também a 600 °C. As diferenças estruturais entre dois materiais parecem ser mínimas, logo a intensidade dos picos foram similares.

As amostras de CST:Pr obtidas foram submetidas à DRX para caracterização de fase. As amostras apresentaram apenas os picos referentes à estrutura perovskita ortorrômbica, com grupo espacial Pbnm. Os picos foram indexados com base na ficha cristalográfica ICDD no 42–423. Picos referentes a outras fases, incluindo picos referentes aos precursores ou fases adicionais, foram ausentes. (QIN, 2000)

### 4.3. Emissão fotoluminescente do CST:Pr

A figura 4 ilustra o espectro de emissão PL do CST:Pr calcinado nas temperaturas 400, 450, 500, 550 e 600 °C por 2 horas.

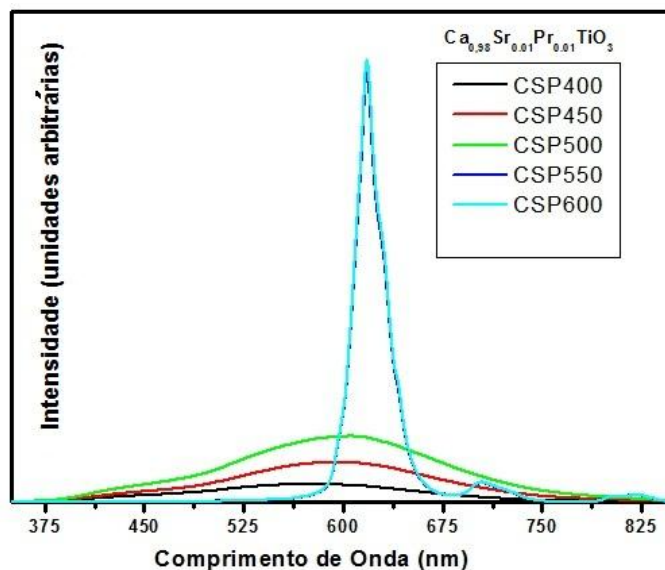


Figura 4. Espectro de emissão PL do CST:Pr calcinado a diferentes temperaturas por 2 horas.

Nas amostras de CSST:Pr calcinado a 550 e 600 °C pode-se observar um pico intenso por volta de 610 nm atribuído a transição  $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$  característica do íon  $Pr^{3+}$ . Essa transição é atribuída à camada f semi preenchida,  $4f^2$ . (DIALLO, 2001; YAN, 2005; YIN, 2007).

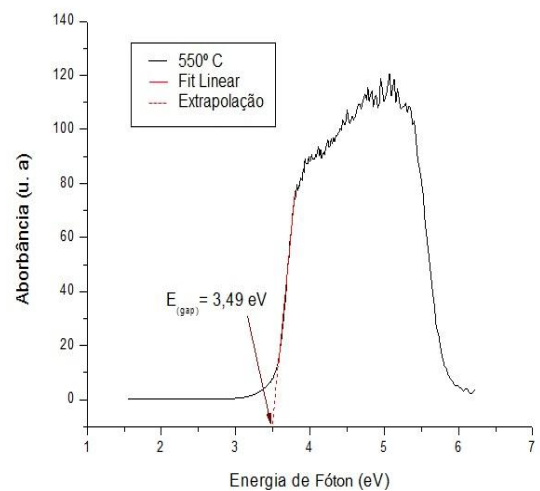
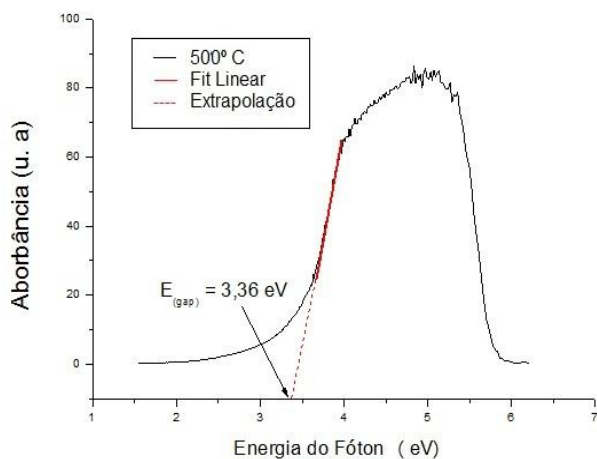
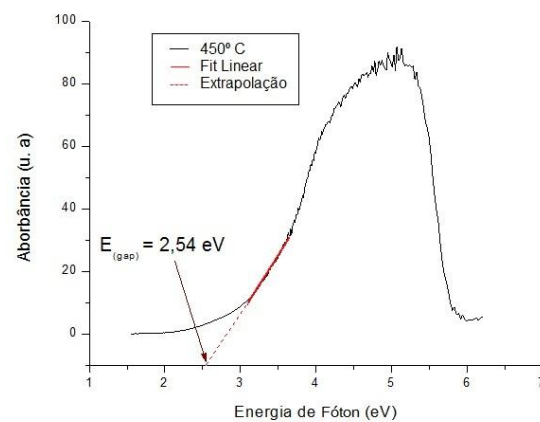
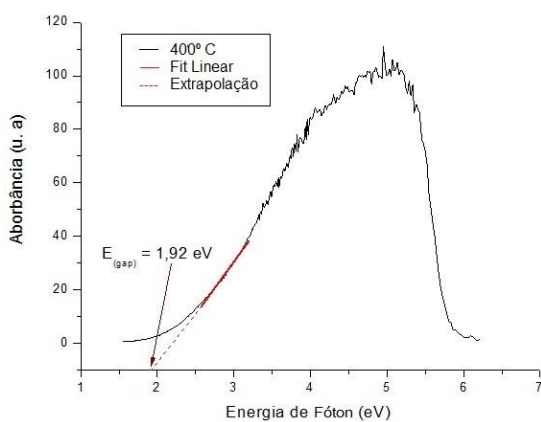
Na comparação das emissões PL obtidas para o CST:Pr nas temperaturas de 400, 450, 500, 550 e 600 °C observa-se que o material calcinado nas temperaturas de 550 e 600 °C apresentou apenas a emissão PL do íon  $Pr^{3+}$ , enquanto que para o material calcinado nas temperaturas abaixo de 550 °C não pode ser distinguida tal emissão. Nos materiais calcinados a temperatura inferiores a 550 °C observou-se apenas um espectro de emissão composto por uma banda larga, característico de materiais desordenados. (ANICETE-SANTOS, 2005; LONGO, 2007; OHRAM, 2005)

Uma correlação entre a ordem estrutural e a emissão FL pode ser observada confrontando as informações obtidas na difração de raios X e na emissão FL. A presença de emissão FL de banda larga pode ser atribuída à ausência de ordem estrutural completa. Sendo assim, pode-se dizer que as amostras calcinadas à 550 e 600 °C não apresentam emissão de banda larga, somente intrínsecas ao íon praseodímio(III), pois não possuem desordem estrutural.



#### 4.4 Medidas de Refletância Óptica

A Figura 5 apresenta os espectros de refletância de luz na região do UV-Vis. Os resultados obtidos pelos espectros e pelo cálculo do “*gap*” indicam que o aumento da temperatura provoca a redução de níveis intermediários dentro do *gap*, indicando o aumento da ordem estrutural. Logo, pode-se afirmar que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca estruturas mais cristalinas e ordenadas. (FERRI, 2011)



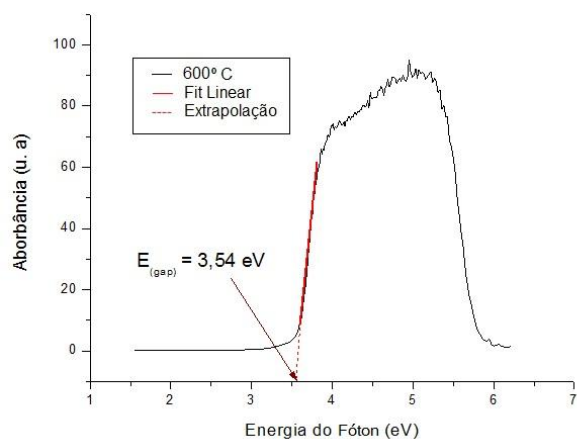


Figura 5. Espectros de absorção de espectroscopia de luz na região do UV-vis.

Os espectros de absorção e os valores do “gap” são diretamente relacionados ao grau de desordem e ordem estrutural do CST:Pr. O material com ordem estrutural completa, calcinado a 600 °C, apresenta valor de “gap” de 3,54 eV. O CST:Pr calcinado a 400 °C, menos ordenado, apresenta o valor de 1,92 eV.

Os valores nas temperaturas 450, 500 e 500°C foram 2,54 eV, 3,36 eV e 3,49 eV. Respectivamente. Logo, os valores de “gap” aumentam com o aumento da ordem estrutural do material, ou seja, com o aumento na temperatura de calcinação.

## 5 CONCLUSÕES

Foi possível averiguar o grau de ordem estrutural do material através do DRX, da emissão FL e do cálculo do Gap. O comportamento do material na DRX apresenta correlação com a emissão FL, uma vez que foi observado que o material ordenado, não apresentou emissão FL intrínseca ao material, mas apenas um pico de luminescência, que corresponde ao íon praseodímio. Da mesma forma, materiais sem ordem estrutural completa apresentaram luminescente de banda larga, característica da presença de desordem estrutural.

Em adição, materiais que apresentam ordem estrutural completa apresentaram valores de Gap superiores aos dos materiais desordenados estruturalmente. Tal fato pode ser explicado pela

diminuição dos níveis intermediários dentro do gap, que são provocados pela presença de desordem estrutural.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANICETE-SANTOS, M.; LIMA, R. C.; ORHAN, E.; MAURERA, M.; SIMOES, L. G. P.; SOUZA, G.; PIZANI, P. S.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Visible PL phenomenon at room temperature in disordered structure of SrWO<sub>4</sub> powder. **J Comput-Aided Mater Des**, v.12, p.111, 2005.
- BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent Materials**. Berlin: Springer, 1994.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais – Uma Introdução**. LTC Editora, 589, 2000.
- DIALLO, P.T.; JEANLOUIS, K; BOUTINAUD, P; MAHIOU, R.; COUSSEIN, J.C. Improvement of the optical performances of Pr<sup>3+</sup> in CaTiO<sub>3</sub>. **J. Alloys Comp.**, v. 323, p. 218, 2001.
- FERRI, E.A.V. Estudo das propriedades fotoluminescentes de pós e filmes finos de MgTiO<sub>3</sub> obtidos pelo método os precursores poliméricos. São Carlos, Programa de pós Graduação em Ciências, UFSCar, 2011. Tese de Doutorado.
- LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; PARIS, E. C.; PASKOCIMAS, C. A.; LEE, E. J. H.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; MASTELARO, V. Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. **Adv Mater Opt Electron**, v.10, p.235, 2000.
- LONGO, V. M. Estudo teórico e experimental da propriedade fotoluminescente das perovskitas SrTiO<sub>3</sub> e SrZrO<sub>3</sub> com ordem e desordem estrutural. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais, UFSCar, 2008. Tese de Doutorado.
- LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; DE FIGUEIREDO, A. T.; DE VICENTE, F. S.; SAMBRANO, J. R.; SANTOS, L. P. S.; PASKOCIMAS, C. A.; HERNANDES, A. C.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Highly intense violet-blue-light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO<sub>3</sub> powders. **Appl Phys Lett**, v.90, p.091906, 2007.
- MILANEZ, K. D. **Measurement of Photoluminescence**. New York, Academic Press, 1982.
- ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LEITE, E. R.; BOSCHI, T. M.; BELTRAN, A.; ANDRES, J. Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films. **J European Ceram Soc**, v.25, p.2337, 2005.
- PINHEIRO, C.D. Estudo mecânico-quântico de compostos com propriedades luminescentes. São Carlos, Programa de Pós Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2003.
- SWITH, W. F. **Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais**. Trad. M, E. Rosa et AL. 3 ed. Lisboa, McGraw-Hill, 1998.
- QIN, S.; BECERRO, A. I.; SEIFERT, F.; GOTTSMANN, J.; JIANG, J. Z. Phase transitions in Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> perovskites: effects of composition and temperature. **J Mater Chem**, v.10, p.1609, 2000.

YAN, B.; ZHOU, K. In situ sol-gel composition of inorganic/organic polymeric hybrid precursors to synthesize red-luminescent  $\text{CaTiO}_3 : \text{Pr}^{3+}$  and  $\text{CaTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 : \text{Pr}^{3+}$  phosphors. **J Alloy Compd**, v.398, p.165, 2005.

YIN, S.; CHEN, D.; TANG, W.; PENG, Y. Synthesis of  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}$  persistent phosphors by a modified solid-state reaction. **Mater. Sci. Eng. B**, v. 136, p. 193, 2007.