

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**

**Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais**



**Produção e caracterização estrutural, morfológica e  
luminescente de cerâmicas tipo perovskita**

**Janaina Viana Barros**

**Tese de Doutorado**

**Recife, julho de 2007**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**

**Centro de Ciências Exatas e da Natureza**

**Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais**

## **Produção e caracterização estrutural, morfológica e luminescente de cerâmicas tipo perovskita**

**Janaina Viana Barros \***

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

\* Bolsista CNPq

Orientador: Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (DF-UFPE)

Co-Orientador: Prof. Dr. Walter Mendes Azevedo (DQF-UFPE)

**Tese de Doutorado**

Recife, julho de 2007

Barros, Janaina Viana

Produção e caracterização estrutural, morfológica e luminescente de cerâmicas tipo Perovskita / Janaina Viana Barros – Recife: O autor, 2007.

xii, 126 folhas : il., fig., tab.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, 2007.

Inclui bibliografia.

1. Ciência de Materiais. 2. Materiais cerâmicos. 3. Perovskita. 4. Síntese de combustão. 5. Luminescência. I. Título.

620.11

CDD (22.ed.)

FQ2007-15



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DE MATERIAIS

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO**

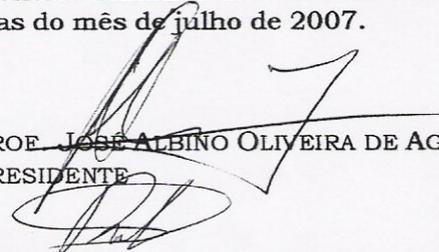
***JANAINA VIANA BARROS***

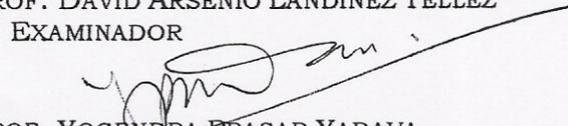
***“PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, MORFOLÓGICA E LUMINESCENTE DE CERÂMICAS TIPO PEROVSKITA”***

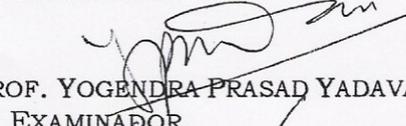
A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente), Yogendra Prasad Yadava, André Galembeck e Ingrid Távora Weber todos da Universidade Federal de Pernambuco; Professor David Arsênio Landínez Téllez, da Universidad Nacional de Colombia, considera a candidata:

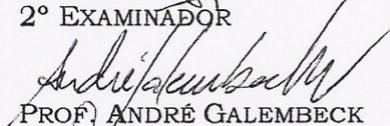
( ) APROVADA COM DISTINÇÃO    (X) APROVADA    ( ) REPROVADA

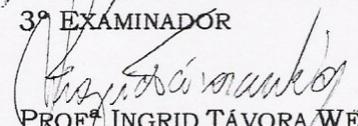
Secretaria do Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, aos 30 dias do mês de julho de 2007.

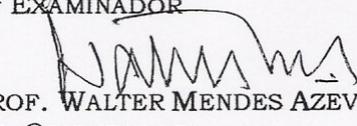
  
PROF. JOSÉ ALBINO OLIVEIRA DE AGUIAR  
PRESIDENTE

  
PROF. DAVID ARSÊNIO LANDÍNEZ TÉLLEZ  
1º EXAMINADOR

  
PROF. YOGENDRA PRASAD YADAVA  
2º EXAMINADOR

  
PROF. ANDRÉ GALEMBECK  
3º EXAMINADOR

  
PROF. INGRID TÁVORA WEBER  
4ª EXAMINADOR

  
PROF. WALTER MENDES AZEVEDO  
CO-ORIENTADOR

*“Pesquisar é ver o que todo mundo viu, e pensar o que ninguém pensou.”*

*(Albert Szent Gyorgyl, 1893-1986)*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente a Deus, por permitir a execução deste trabalho.

Aos meus pais, Severina e Manoel e meus irmãos Karla, Jaque e Assis pelo apoio incondicional nessa longa jornada.

Ao Professor Albino pela amizade, orientação e ensinamentos ao longo deste trabalho.

Ao Professor Walter Azevedo pela sua grande contribuição na elaboração deste trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Supercondutividade e Materiais Avançados, Mylena, Laura, Susset e Raiden.

A Pedro Linhares pela ajuda nas análises de luminescência.

A Camila pelas análises de BET.

Aos alunos, professores e funcionários da PGMTR pela amizade.

Ao professor Yogendra Prasad Yadava do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE pela amizade e colaboração.

As minhas amigas Suênia, Djalena, Geórgia e Itamara pelo apoio diário e amizade.

Aos Técnicos, João Carlos, Francisco e Virgínia do Departamento de Física da UFPE, pela assistência prestada ao longo do desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Severino Júnior do DQF/UFPE pela colaboração na parte experimental.

A Eliete Barros DQF/UFPE, pela execução das análises de infravermelho.

Às agências de fomento CNPq, CAPES e FACEPE.

Enfim, agradeço a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

# ÍNDICE

<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>iv</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>vi</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xi</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xii</b>
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>2</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>2</b>
<b>ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....</b>	<b>3</b>
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
1.1 Materiais cerâmicos.....	4
1.1.1 Cerâmica tradicional.....	4
1.1.2 Cerâmica avançada.....	5
1.2 Terras Raras.....	6
1.2.1 Luminescência nas terras raras.....	7
1.3 As perovskitas.....	12
1.3.1 Perovskita cúbica simples.....	12
1.3.2 Perovskitas cúbicas complexas.....	14
1.3.3 As perovskitas da família $Ba_2TRZrO_{5,5}$ .....	15
1.4 O método de combustão.....	18
1.4.1 O método de combustão e as perovskitas.....	21
1.5 Conformação.....	22
1.6 Sinterização.....	24
<b>2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>26</b>
2.1 Preparação de amostras utilizando o método de combustão.....	26
2.1.1 Preparação das amostras pelo método de combustão convencional.....	26
2.1.2 Preparação das amostras pelo método de combustão via mistura sólida.....	29
2.1.3 Preparação de amostras utilizando um forno tubular.....	32
2.1.4 Preparação de amostras modificando o pH e utilizando um forno tubular.....	33
2.1.5 Preparação das amostras $Ba_2LaZrO_{5,5}$ utilizando a uréia como combustível.....	33

2.1.6 Ba <sub>2</sub> HoZrO <sub>5,5</sub> .....	34
2.1.7 Ba <sub>2</sub> Ho <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> onde x = 0,5 e 0,9 mol de Tb <sup>3+</sup> mol de Tb <sup>3+</sup> .....	36
2.1.8 Ba <sub>2</sub> EuZrO <sub>5,5</sub> .....	37
2.1.9 Ba <sub>2</sub> LaZrO <sub>5,5</sub> .....	38
2.1.10 Ba <sub>2</sub> La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> onde x = 0,02, 0,04 e 0,08 mol de Eu <sup>3+</sup> .....	39
2.2 Técnicas de caracterização utilizadas.....	40
2.2.1 Difração de raios-X.....	41
2.2.2 Método de Scherrer.....	43
2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
2.2.4 Análise por dispersão de energia de raios-X (EDS).....	45
2.2.5 Análise de área superficial BET.....	45
2.2.6 Espectroscopia vibracional no infravermelho.....	46
2.2.7 Termo-luminescência e luminescência.....	46
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>48</b>
3.1 Caracterização estrutural.....	48
3.1.1 Busca da rota de preparação adequada para a perovskita Ba <sub>2</sub> HoZrO <sub>5,5</sub> .....	48
3.1.2 Ba <sub>2</sub> Ho <sub>1-x</sub> Tb <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> onde x = 0,5 e 0,9.....	60
3.1.3 Ba <sub>2</sub> EuZrO <sub>5,5</sub> .....	62
3.1.4 Ba <sub>2</sub> LaZrO <sub>5,5</sub> .....	67
3.1.5 Ba <sub>2</sub> La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> onde x = 0,02, 0,04 e 0,08.....	71
3.2 Análise do tamanho médio de cristalito.....	81
3.3 Análise de dispersão de energia de raios-X (EDS).....	84
3.3.1 BEZO.....	84
3.3.2 Ba <sub>2</sub> La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> onde x=0,02, 0,04 e 0,08.....	90
3.4 Área superficial BET.....	94
3.5 Determinação da estrutura cristalina.....	95
3.5.1 Ba <sub>2</sub> HoZrO <sub>5,5</sub> e Ba <sub>2</sub> Ho <sub>0,5</sub> Tb <sub>0,5</sub> ZrO <sub>5,5</sub> .....	95
3.5.2 Ba <sub>2</sub> EuZrO <sub>5,5</sub> .....	97
3.5.3 Ba <sub>2</sub> LaZrO <sub>5,5</sub> e Ba <sub>2</sub> La <sub>1-x</sub> Eu <sub>x</sub> ZrO <sub>5,5</sub> .....	97
3.6 Espectroscopia na região do infravermelho.....	98
3.7 Termo-luminescência.....	101
3.8 Luminescência.....	104
<b>4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS.....</b>	<b>117</b>
4.1 Conclusão.....	117

4.2 Perspectivas futuras.....	118
<b>5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>119</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 – Número de níveis Stark segundo valores de J inteiro para diferentes sistemas e grupos de simetria.....	12
Tabela 2.1 – Composição escolhidas para as amostras $Ba_2TRZrO_{5,5}$ , com TR= Ho, Eu e La puro e dopado com $Tb^{3+}$ e $Eu^{3+}$ .....	26
Tabela 2.2 – Reagentes utilizados para produção da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ .....	34
Tabela 2.3 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica $Ba_2HoZrO_{5,5}$ .....	35
Tabela 2.4 – Reagentes utilizados para produção da cerâmica $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$ onde $x = 0,5$ e $0,9$ mol de $Tb^{3+}$ .....	36
Tabela 2.5 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$ , onde $x = 0,5$ e $0,9$ mol de $Tb^{3+}$ .....	36
Tabela 2.6 – Reagentes utilizados para produção da cerâmica $Ba_2EuZrO_{5,5}$ .....	37
Tabela 2.7 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica $Ba_2EuZrO_{5,5}$ .....	38
Tabela 2.8 – Reagentes utilizados para produção da cerâmica $Ba_2LaZrO_{5,5}$ .....	39
Tabela 2.9 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica $Ba_2LaZrO_{5,5}$ .....	39
Tabela 2.10 – Reagentes utilizados para produção da cerâmica $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ onde $x = 0,02$ , $0,04$ e $0,08$ .....	40
Tabela 2.11 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ onde $x = 0,02$ , $0,04$ e $0,08$ .....	40
Tabela 3.1 - Área superficial BET dos produtos da combustão.....	95
Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na preparação das amostras $Ba_2EuZrO_{5,5}$ para medidas de termo-luminescência .....	102
Tabela 3.3 – Comprimentos de onda (Å) referente à transição dos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ( $J=0-4$ ) observados no espectro de emissão a 298K do composto $Ba_2EuZrO_{5,5}$ .....	106
Tabela 3.4 – Energias de transição dos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ( $J=0-4$ ) (Å) observados no espectro de emissão a 298K do composto $Ba_2La_{0,98}Eu_{0,02}ZrO_{5,5}$ .....	114
Tabela 3.5 – Energias de transição dos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ( $J=0-4$ ) (Å) observados no espectro de emissão a 298 K do composto $Ba_2La_{0,96}Eu_{0,04}ZrO_{5,5}$ .....	115
Tabela 3.6 – Energias de transição dos níveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ( $J=0-4$ ) (Å) observados no espectro de emissão a 298 K do composto $Ba_2La_{0,92}Eu_{0,08}ZrO_{5,5}$ .....	116
Tabela 3.7 – Razão entre as intensidades $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ das perovskitas $Ba_2La_{1-x}$	

$x\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em função da temperatura..... 116

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Diagrama de coordenadas configuracionais: representação qualitativa da luminescência de um luminófero (Issler & Torardi, 1995).....	9
Figura 1.2 – Diagrama de níveis de energia do íon $\text{Eu}^{3+}$ .....	10
Figura 1.3 - Diagrama da estrutura cristalina da perovskita simples $\text{ABO}_3$ .....	13
Figura 1.4 – Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ .....	15
Figura 1.5 – Difractometria de difração de raios-X do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ sinterizado a 1375 °C por 6 h (Jose <i>et al.</i> , 2000 b).....	17
Figura 1.6 – Micrografia TEM do $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ produzido pelo método de combustão (Jose <i>et al.</i> , 2000 b).....	17
Figura 1.7 – Prensagem uniaxial de pós cerâmicos (Albero, 2001).....	24
Figura 1.8 – Formação de pescoços (a) cerâmica $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{ZrO}_{5,5}$ 1300 °C/15 h (Barros <i>et al.</i> , 2006), (b) Ni (0,33 $\mu\text{m}$ ) 1060 °C/6 h (Ohring, 1996).....	25
Figura 2.1 – Procedimento utilizado para obtenção das amostras através do método de combustão.....	27
Figura 2.2 – Estágios típicos da síntese de combustão. (a) solução aquosa, (b) evaporação e (c-d) combustão.....	28
Figura 2.3 – Procedimento utilizado para obtenção das amostras através do método de mistura sólida.....	30
Figura 2.4 – Mistura de reagentes.....	31
Figura 2.5 – A mistura de reagentes começa espumar.....	31
Figura 2.6 – Estágios típicos da síntese de combustão via mistura sólida. (a-e) aquecimento, (f) pó final.....	32
Figura 2.7 – Diagrama esquemático de um tubo para geração de raios-X.....	42
Figura 2.8 – Raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento d.....	43
Figura 2.9 – Preparação de uma amostra para ser analisada no MEV.....	45
Figura 3.1 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO.....	49
Figura 3.2 – $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ – Difractogramas de raios-X para (a) o produto de combustão, (b) após sinterização a 1500 °C/10 h (Jose <i>et al.</i> , 2002 b).....	50
Figura 3.3 – Micrografia BHZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após	

tratamento térmico de 1500 °C/10 h.....	51
Figura 3.4 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 1.....	52
Figura 3.5 – Micrografia BHZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1500 °C/10 h.....	53
Figura 3.6 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 2.....	54
Figura 3.7 – Micrografia BHZO 2: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h.....	55
Figura 3.8 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 3.....	56
Figura 3.9 – Micrografia BHZO 3: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h.....	57
Figura 3.10 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 4.....	58
Figura 3.11 – Micrografia BHZO 4: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h.....	59
Figura 3.12 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHTZO.....	60
Figura 3.13 – Micrografia BHTZO: após tratamento térmico de 1400 °C/10 h.....	61
Figura 3.14 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHTZO 1.....	61
Figura 3.15 – Micrografia BHTZO 1: após tratamento térmico de 1400 °C/24 h.....	62
Figura 3.16 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BEZO.....	63
Figura 3.17 – Micrografia BEZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1500 °C/6 h.....	64
Figura 3.18 – Difratograma de raios-X para um tratamento térmico de 1500 °C/15 h – BEZO.....	65
Figura 3.19 – Micrografia BEZO: Calcinada a 1000 °C/8 h e sinterizada a 1500 °C/15 h.....	65
Figura 3.20 – Difratograma de raios-X para um tratamento térmico de 1500 °C/15 h – BEZO 1.....	66
Figura 3.21 – Micrografia BEZO: Calcinada a 1000 °C/8 h e sinterizada a 1500 °C/15	

h.....	66
Figura 3.22 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h.....	67
Figura 3.23 – Micrografia obtida logo após a combustão.....	68
Figura 3.24 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d).....	69
Figura 3.25 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h.....	70
Figura 3.26 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h.....	72
Figura 3.27 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d).....	74
Figura 3.28 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h.....	75
Figura 3.29 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h.....	75
Figura 3.30 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d).....	77
Figura 3.31 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15h.....	78
Figura 3.32 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h.....	79
Figura 3.33 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d).....	80
Figura 3.34 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h.....	81
Figura 3.35 – Tamanho médio do cristalito do sistema BHZO em função da temperatura de tratamento térmico .....	82
Figura 3.36 – Tamanho médio do cristalito e cristalinidade do sistema BEZO 2 em função da temperatura de tratamento térmico .....	83
Figura 3.37 – Tamanho médio do cristalito do sistema BLZO, BLEZO, BLEZO 1, BLEZO 2 em função da temperatura de tratamento térmico.....	84
Figura 3.38 – Análise por EDS das amostras cerâmicas Ba <sub>2</sub> EuZrO <sub>5,5</sub> calcinadas a 1000 °C por 8 h e sinterizadas por 1500 °C por 15 h.....	85

Figura 3.39 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica $Ba_2EuZrO_{5,5}$ calcinada a 1000 °C por 8 h e sinterizada a 1500 °C por 15 h. (a) microestrutura da cerâmica, (b) mapeamento de Ba, (c) mapeamento de Eu, (d) mapeamento de Zr e (e) mapeamento de O.....	86
Figura 3.40 – Micrografia obtida por MEV da cerâmica $Ba_2EuZrO_{5,5}$ calcinada a 1000 °C por 8 h e sinterizada a 1500 °C por 15 h, com EDS mostrando partícula P1 composta predominantemente de Eu e partícula P2 de Ba e Zr.....	88
Figura 3.41 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica $Ba_2EuZrO_{5,5}$ calcinada a 1000 °C por 8 h e sinterizada a 1500 °C por 15 h. (a) microestrutura da cerâmica, (b) mapeamento de Ba, (c) mapeamento de Eu, (d) mapeamento de Zr-K, (e) mapeamento de Zr-L e (f) mapeamento de O.....	89
Figura 3.42 – Análise de EDS das amostras cerâmicas $Ba_2La_{0,98}Eu_{0,02}ZrO_{5,5}$ calcinadas a 1000 °C por 8 h e sinterizadas por 1500 °C por 15 h.....	91
Figura 3.43 – Análise de EDS das amostras cerâmicas $Ba_2La_{0,96}Eu_{0,04}ZrO_{5,5}$ calcinadas a 1000 °C por 8 h e sinterizadas por 1500 °C por 15 h.....	92
Figura 3.44 – Análise de EDS das amostras cerâmicas $Ba_2La_{0,92}Eu_{0,08}ZrO_{5,5}$ calcinadas a 1000 °C por 8 h e sinterizadas por 1500 °C por 15 h.....	93
Figura 3.45 – $Ba_2HoZrO_{5,5}$ : Superposição dos espectros experimental e teórico.....	96
Figura 3.46 – $Ba_2Ho_{0,1}Tb_{0,9}ZrO_{5,5}$ : Superposição dos espectros experimental e teórico..	96
Figura 3.47 – $Ba_2EuZrO_{5,5}$ : Superposição dos espectros experimental e teórico.....	97
Figura 3.48 – Parâmetros de rede experimentais das perovskitas $Ba_2LaZrO_{5,5}$ pura e dopada com $Eu^{3+}$ .....	98
Figura 3.49 – Espectro de infravermelho da amostra $Ba_2LaZrO_{5,5}$ (a) após a combustão (b) calcinação a 1000 °C/8 h e sinterização a 1400 °C/15 h.....	99
Figura 3.50 – Espectro de infravermelho da amostra $Ba_2La_{0,98}Eu_{0,02}ZrO_{5,5}$ (a) após a combustão (b) calcinação a 1000 °C/8 h e sinterização a 1400 °C/15 h.....	100
Figura 3.51 – Espectro de infravermelho da amostra $Ba_2La_{0,96}Eu_{0,04}ZrO_{5,5}$ (a) após a combustão (b) calcinação a 1000 °C/8 h e sinterização a 1400 °C/15 h.....	100
Figura 3.52 – Espectro de infravermelho da amostra $Ba_2La_{0,92}Eu_{0,08}ZrO_{5,5}$ (a) após a combustão (b) calcinação a 1000 °C/8 h e sinterização a 1400 °C/15 h.....	101
Figura 3.53 – Resposta TL das seis amostras em função da dose de radiação gama do Co-60.....	102
Figura 3.54 – Resposta TL (nC/mg) em função da dose para as amostras A e B.....	103
Figura 3.55 – Resposta TL (nC/mg) em função da dose para as amostras C, D, E e F.....	104

Figura 3.56 – Espectro de emissão do $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$ tratada termicamente a 900 °C e 1500 °C/6 h.....	106
Figura 3.57 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes calcinados a 800 °C/8 h.....	108
Figura 3.58 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes calcinados a 1000 °C/8 h.....	108
Figura 3.59 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1300 °C por 15 h.....	111
Figura 3.60 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1350 °C por 15 h.....	111
Figura 3.61 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1400 °C por 15 h.....	112
Figura 3.62 – Espectro de emissão para o $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{ZrO}_{5,5}:x\text{Eu}^{3+}$ em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1500 °C por 15 h.....	112
Figura 3.63 – Razão entre as intensidades ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ das perovskitas $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ dopado com 2, 4 e 8 % de $\text{Eu}^{3+}$ em função da temperatura.....	113

## RESUMO

Nesta tese apresentamos resultados da preparação e caracterização estrutural, morfológica e luminescente das perovskitas  $\text{Ba}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{ZrO}_{5,5}$  ( $x = 0; 0,5$  e  $0,9$ ) e  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  ( $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$  e  $1$ ) obtidas pelo método de combustão. Os resultados de difração de raios-X confirmaram a formação da fase perovskita com simetria cúbica com parâmetro de rede entre  $8,402 \text{ \AA}$  e  $8,444 \text{ \AA}$ , e também traços de fases secundárias como  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , e  $\text{La}(\text{OH})_3$  para todas as perovskitas em estudo. Utilizando-se o método Scherrer determinou-se que o tamanho médio dos cristalitos estava na faixa de  $34\text{-}76 \text{ nm}$ . Medidas de área superficial (BET), assim como o cálculo de diâmetro médio das partículas ( $D_{\text{BET}}$ ) realizadas nas amostras  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  logo após a combustão, confirmaram o tamanho de partícula nanométrico ( $\sim 60 \text{ nm}$ ) e uma área superficial igual a  $14,63 \text{ m}^2/\text{g}$ . As micrografias obtidas por MEV revelaram uma tendência a aglomeração após a combustão e a presença de uma microestrutura homogênea em relação aos tamanhos médios e distribuição de grãos quando submetidas a tratamentos térmicos. Análise de espectroscopia no infravermelho nas perovskitas  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  puro e dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e sinterizada a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$  revelou ainda, surpreendentemente, a presença de modos vibracionais dos grupos OH e O-M-O. As medidas de termo-luminescência  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  preparada a  $900 \text{ }^\circ\text{C}/6 \text{ h}$  revelou que esse material apresenta uma resposta monotônica à radiação gama para altas doses de radiação ionizante. Através das análises espectroscópicas do íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram observados os processos de transferência de energia nas amostras  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ . Os espectros de emissão apresentaram bandas características do  $\text{Eu}^{3+}$ , correspondentes às transições do estado excitado  $^5\text{D}_0$  para os estados  $^7\text{F}_{0,1, 2, 3, 4}$ . Para as amostras calcinadas observou-se um crescimento monotônico da intensidade de luminescência com o aumento do teor de  $\text{Eu}^{3+}$ . Os espectros das amostras sinterizadas a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentaram uma banda intensa para transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , sugerindo a existência de um centro de inversão. A amostra sinterizada a  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$  foi a que apresentou simetria mais alta (tipo  $\text{O}_h$ ), em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Concluindo, o método de combustão utilizado mostrou-se adequado para obtenção das perovskitas cúbicas  $\text{Ba}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{ZrO}_{5,5}$  e  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ . Os resultados de termo-luminescência para a perovskita ( $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$ ) indicam fortemente que este material pode ser utilizado como dosímetro de radiação ionizante para altas doses, e os resultados de luminescência indicam que essa técnica pode ser utilizada como uma ferramenta adicional para caracterização da simetria local nessas perovskitas.

**Palavras-chave:** perovskita, síntese de combustão, luminescência, dosímetro.

## ABSTRACT

In this thesis, we present study of the preparation, structural, morphological and spectroscopic characterization of perovskite ceramics of the type  $\text{Ba}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{ZrO}_{5,5}$  ( $x = 0; 0,5$  and  $0,9$ ) and  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  with  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$  and  $1$ . The samples were obtained by combustion synthesis technique and characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray (EDS), BET analysis, high resolution luminescence spectroscopy, thermo-luminescence studies and infrared spectroscopy. The XRD diffractograms confirmed the formation of the desired complex cubic perovskite phase, with lattice parameter in the range  $8,402 \text{ \AA}$  to  $8,444 \text{ \AA}$  for all the samples, together with traces of non-reacted phases of  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}(\text{OH})_3$ . By using Scherrer method it was observed a crystallite size, of  $34$  to  $76 \text{ nm}$ . BET analyses of  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  sample, just after the combustion, confirmed a nanometric ( $\sim 60 \text{ nm}$ ) particle size and a superficial area of  $14,63 \text{ m}^2/\text{g}$ . The SEM micrographs show a homogeneous microstructure with respect to the grain size and size distribution together with a tendency of agglomeration just after the combustion. The infrared absorption spectra of the pure an  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  sintered at  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$  reveals, surprisingly, the presence of  $\text{OH}^-$  and  $\text{O-M-O}$  vibrations modes. The thermo-luminescence results, obtained after gamma irradiation, reveals that  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$ , prepared at  $900 \text{ }^\circ\text{C}/6 \text{ h}$ , presents a monotonic response to with high ionization gamma radiation doses. Spectroscopic analysis of  $\text{Eu}^{3+}$  ion was used to observe the energy transfer process in  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ . The emission spectra presented the characteristic  $\text{Eu}^{3+}$  bands corresponding to transition from the  $^5\text{D}_0$  excited state to the  $^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$  states. The calcined samples reveal a monotonic increase of the luminescence intensity with  $\text{Eu}^{3+}$  content. The spectra of the sample sintered at  $1300, 1350$  and  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  presented an intense band for the  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  transition indicating that the  $\text{Eu}^{3+}$  site has an inversion symmetry center. This result is more evident for the sample sintered at  $1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , which shows the highest symmetry ( $\text{O}_h$ ) for the  $\text{Eu}^{3+}$  ion site. In short we have studied the structural, micro-structural and optical properties of  $\text{Ba}_2\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{ZrO}_{5,5}$  ( $x = 0; 0,5$  e  $0,9$ ) and  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  ( $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$  e  $1$ ) perovskites, which were obtained for the first time, synthesized by combustion method. Our study showed that this method is suitable for the preparation of these cubic perovskites ceramics. Additionally, the experimental results indicates that  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  can be used as new thermo-luminescent detector for ionization radiation. The luminescent spectroscopic results indicate that this technique can be used as an additional tool for the characterization of local symmetry in the perovskites oxide.

**Keywords:** perovskite, combustion synthesis, luminescence, thermo-luminescent detector.

## INTRODUÇÃO

As perovskitas são uma grande família de cerâmicas cristalinas que têm seu nome derivado de um mineral específico chamado perovskita. A perovskita primitiva representada por  $ABO_3$  apresenta uma estrutura cristalina cúbica somente a elevadas temperaturas. Além da perovskita primitiva existem as perovskitas complexas que geralmente têm uma composição do tipo  $A_2BB'O_6$  e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva.

O interesse inicial pelo estudo dos materiais cerâmicos com estrutura tipo perovskita é devido à grande variedade de propriedades e aplicações que elas apresentam. Comercialmente, as perovskitas têm sido muito aplicadas na fabricação de eletrodos (Furusaki *et al.*, 1995), substratos para produção de filmes finos (Yadava *et al.*, 2001) e cadinhos inertes (Erb *et al.*, 1996). Existem alguns estudos presentes na literatura (Erb *et al.*, 1995) que resultam em cadinhos de  $BaZrO_3$  (perovskita simples) que foram utilizados com êxito para o crescimento de monocristais em solução de  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (RE= Y, Er, Dy, Pr), por não ter ocorrido reação com os monocristais em crescimento e nem ter alterado a sua composição química. Comprovou-se que é possível obter cadinhos inertes do tipo perovskita cúbica simples ou perovskita cúbica complexa sem que reagissem quimicamente com supercondutores quando submetidos a tratamento térmico a altas temperaturas (Aguilar *et al.*, 1998), (Yadava *et al.*, 2001). Em catálise, vários trabalhos na área ambiental tem demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo o Co e Mn como metais de transição (Silva, 2004). Uma outra aplicação é o transistor mais fino do mundo criado pela Motorola, feito de perovskita. Essa descoberta foi muito importante para o setor, pois garantiu a contínua redução do tamanho dos chips. Sendo assim, percebe-se que os materiais do tipo perovskita estão sendo alvos de constantes pesquisas, devido às suas inúmeras propriedades elétricas, magnéticas, ópticas, mecânicas, termoelétricas, entre outras, as quais possibilitam novas linhas de pesquisas para esses materiais.

Nesse trabalho, são estudados cinco tipos de materiais pertencentes à perovskitas duplas:  $Ba_2HoZrO_{5,5}$ ,  $Ba_2EuZrO_{5,5}$ ,  $Ba_2LaZrO_{5,5}$ ,  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  e  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ , sendo as duas últimas produzidas pela primeira vez. O método de produção adotado para confecção dessas cerâmicas foi à técnica de combustão, que tem sido investigado por parte dos pesquisadores, nas últimas décadas para a obtenção de compostos como ferritas e perovskitas simples (Costa *et al.*, 2001), (Civera *et al.*, 2003). Uma das vantagens desta síntese é a sua simplicidade, o pouco tempo de duração entre a preparação de reagentes e produto final e o baixo consumo de energia envolvido durante a síntese (Verma *et al.*, 1999).

Uma vez produzida as cerâmicas do tipo perovskita foram realizadas as caracterizações estruturais e morfológicas e o estudo de suas propriedades luminescentes e termo-luminescentes. A partir do estudo da luminescência, esse trabalho torna-se pioneiro na caracterização das cerâmicas  $Ba_2EuZrO_{5,5}$ ,  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  e  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ . Ao investigar as perovskitas  $Ba_2EuZrO_{5,5}$ , utilizando a termo-luminescência percebeu-se uma possibilidade de ser usado como dosímetro para altas doses.

## OBJETIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo produzir cerâmicas tipo perovskita,  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  puro e dopado com  $Tb^{3+}$ ,  $Ba_2EuZrO_{5,5}$  e  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  puro e dopado com  $Eu^{3+}$  pelo método de combustão. Em seguida realizou-se a caracterização estrutural, morfológica e o estudo de suas propriedades luminescentes.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Considerando as diversas propriedades e aplicações das cerâmicas tipo perovskita, este trabalho foi desenvolvido com a finalidade de:

- i) Preparar as cerâmicas  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  (onde  $x = 0; 0,5$  e  $0,9$ ) e  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  (onde  $x = 0; 0,02; 0,04; 0,08$  e  $1$ ), utilizando o método de combustão.
- ii) Fazer caracterização estrutural, morfológica e o estudo das propriedades luminescentes das cerâmicas preparadas pelo método de combustão.
- iii) Estudar as propriedades termo-luminescentes das cerâmicas  $Ba_2EuZrO_{5,5}$ , onde existe uma possibilidade de ser usado como dosímetro para altas doses.

O intuito de dopar a cerâmica  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  com diferentes percentuais de  $Eu^{3+}$  é para estudar as suas propriedades luminescentes. Sendo o  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  a rede ou matriz hospedeira e o  $Eu^{3+}$  o íon ativador. Estuda-se também neste trabalho a propriedade luminescente da cerâmica  $Ba_2EuZrO_{5,5}$ . Estudo esse, que ainda não foi reportado por nenhum grupo de pesquisa atuante nesta área.

## ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

No capítulo 1, é apresentada uma breve revisão sobre os tipos de materiais cerâmicos, sejam tradicionais ou avançados. São enfatizadas as propriedades dos materiais tipo perovskitas, pertencente à família  $Ba_2TRZrO_{5,5}$  (TR= terra rara) que são os materiais estudados nessa tese e é discutido o método de combustão com os quais são produzida as amostras. Apresenta-se também, resultados de diversas perovskitas estudadas até o momento. E foi feita uma breve revisão sobre a conformação cerâmica e a sinterização.

No capítulo 2, é feita uma descrição do procedimento experimental de preparação de todas as perovskitas em estudo, assim como as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho.

No capítulo 3 são apresentados e discutidos os principais resultados obtidos através das técnicas de caracterização estrutural, morfológica e luminescente das cerâmicas tipo perovskita produzidas pelo método de combustão.

E finalmente, no capítulo 4, apresenta-se a conclusão do trabalho e as perspectivas de continuidade.

# 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 Materiais cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, formados por elementos metálicos e não metálicos, ligados quimicamente entre si fundamentalmente por ligações iônicas e/ou covalentes. Como exemplos destes materiais podem ser citados os carbeto (carbeto de silício - SiC), os nitretos (nitreto de silício - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), óxidos (alumina - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), silicatos (silicato de zircônio - ZrSiO<sub>4</sub>), etc (Smith, 1998); (Kingery *et al.*, 1976); (Barsoum, 1997).

Os materiais cerâmicos apresentam, de um modo geral, duas propriedades que diferem bastante das outras classes de materiais, sua alta temperatura de fusão e sua elevada dureza e fragilidade. Essas propriedades são uma consequência direta da natureza das ligações químicas primárias de caráter iônico-covalente estabelecidas entre os átomos que constituem os materiais cerâmicos. Por serem bastante fortes e direcionais, essas ligações químicas requerem temperaturas elevadas para serem rompidas e dificultam o deslocamento relativo entre átomos vizinhos, reduzindo drasticamente sua capacidade de deformação plástica (Ohring, 1992).

### 1.1.1 Cerâmica tradicional

Os materiais cerâmicos são, geralmente, divididos em dois grandes grupos, os cerâmicos tradicionais e os cerâmicos avançados (Smith, 1998), (Kingery, 1976), (Barsoum, 1997).

As cerâmicas tradicionais envolvem processos de transformação que exigem pouco controle dos seus parâmetros operacionais, utilizando-se, quase sempre, matéria-prima natural.

Normalmente, as cerâmicas tradicionais são obtida a partir de três componentes básicos, a argila (silicato de alumínio hidratado (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) com aditivos) a sílica (SiO<sub>2</sub>) e o feldspato (K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>). As telhas, tijolos, a porcelana, louça sanitária e moldes cerâmicos são exemplos de aplicação deste grupo de materiais.

### 1.1.2 Cerâmica avançada

Popper (Devezas, 1983) considera que o nascimento dos materiais cerâmicos especiais, ocorreu no verão do ano de 1959 com a realização do “First Special Ceramics Symposium”. Este simpósio veio coroar quase meia década de esforços efetuados pela British Ceramics Research Association, no desenvolvimento de dois projetos contratados pelo governo britânico, o “New Electrical Ceramics” e o “New High - Temperature Materials”.

Ao contrário dos materiais cerâmicos tradicionais, os materiais cerâmicos avançados resultam de processos de transformação altamente controlados de matérias-primas sintéticas. Tais materiais são empregados em indústrias com alta tecnologia, como a nuclear, a aeroespacial e a eletrônica (Callister, 2002).

As matérias-primas (óxidos, nitretos, carbonetos e boretos) utilizadas na obtenção de cerâmicas avançadas nas áreas de alta tecnologia apresentam-se na forma de pós-cerâmicos que são obtidos sinteticamente visando o controle da pureza do material, da morfologia e do tamanho das partículas. Estes controles são obtidos através de tratamento específico, conferindo-lhe um alto desempenho, que encarecem o produto final (Ohring, 1992). Devido à existência de planos de deslizamento independentes, ligações iônicas e/ou covalentes e ordem a longa distância, as cerâmicas são materiais duros e frágeis com pouca tenacidade e ductilidade. A ausência de elétrons livres torna-os bons isolantes térmicos e elétricos. Têm, geralmente, temperaturas de fusão bastante elevada e grande estabilidade química, o que lhes confere uma boa resistência à corrosão (Smith, 1998), (Kingery, 1976), (Barsoum, 1997), (Padilha, 1997).

As cerâmicas avançadas também são conhecidas por outros termos: cerâmicas novas, especiais, modernas, cerâmicas para engenharia, entre outros (Ichinose *et al.*, 1997). Estas cerâmicas são importantes em uma série de aplicações, principalmente naquelas que exigem materiais com alto ponto de fusão, boa resistência mecânica em altas temperaturas e alta resistência à abrasão e à lixiviação, além de apresentar interessantes propriedades elétricas e magnéticas (German, 1994).

A diferença entre as cerâmicas tradicionais e avançadas é, basicamente, a maior exigência para as segundas no que diz respeito à conformidade do produto (especificação) e confiabilidade em relação à probabilidade de ele falhar num determinado período de tempo, além do desempenho.

## 1.2 Terras Raras

São considerados terras raras (TR) segundo a comissão de Nomenclatura da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (IUPAC, 1960) os elementos escândio ( $Z = 21$ ), ítrio ( $Z = 39$ ) e a série do lantânio, que varia do lantânio ( $Z = 57$ ) ao lutécio ( $Z = 71$ ). O termo terra rara provém da dificuldade de separação destes elementos dos outros minerais quando estes são encontrados na natureza. Devido a isto somente na década de 50, do século passado, foi dominada a técnica de separação desses elementos de forma a obter-los suficientemente puros.

Os elementos lantanídeos (Ln) têm em comum a estrutura do gás nobre, xenônio (Xe) -  $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6]$ , opticamente inativa. Possui também a camada 4f, que é preenchida sucessivamente, à medida que o número atômico aumenta, obtendo-se a configuração eletrônica (Xe)  $4f^n 5d^1 6s^2$  (onde  $0 \leq n \leq 14$ ). Com a camada 4f incompleta, existe um número de níveis que podem ser ocupados a partir da excitação óptica.

Do ponto de vista óptico a característica mais importante dos elementos terras raras, com exceção dos elementos Sc, Y, La, Yb e Lu, é que eles apresentam a camada 4f incompleta.

A blindagem dos elétrons 4f (internos) pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p (externos), faz com que os níveis eletrônicos 4f sejam apenas ligeiramente afetados pelo campo cristalino. Como consequência de possuírem a camada 4f incompleta, os íons terras raras apresentam grande número de níveis de energia podendo gerar banda de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta, dependendo da matriz que estão sendo incorporados (Steckl & Zavada, 1999).

Os elementos terras raras podem apresentar estados de oxidação +3, +2 e +4. Os estados de oxidação +2 e +3 apresentam semelhanças, porque os íons possuem a mesma configuração eletrônica e sua camada incompleta é 4f. As terras raras que apresentam estado de oxidação +3 têm como característica íons relativamente grandes, com raios de aproximadamente 1 Å. O número de coordenação varia de 6 a 12, sendo predominante o número oito (Steckl & Zavada, 1999).

Algumas terras raras apresentam fluorescência na região do visível ( $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , e  $\text{Tb}^{3+}$ ). Dentre estas o  $\text{Tb}^{3+}$  apresenta emissão mais intensa na região do verde, o  $\text{Eu}^{2+}$  na região do azul e o  $\text{Eu}^{3+}$  na região do vermelho. Com certeza é o íon  $\text{Eu}^{3+}$  o mais bem estudado dentre os íons das terras raras no que se refere à espectroscopia de emissão. O elemento európio é representado na tabela periódica com o símbolo Eu, seu número atômico é 63 e ele

apresenta a seguinte configuração eletrônica: [Xe]  $6s^2 4f^7$  ou  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 6s^2 4f^7$ .

### 1.2.1 Luminescência nas terras raras

A luminescência é classificada de acordo com os seguintes modos de excitação: foto-luminescência, cátodo-luminescência, eletro-luminescência, termo-luminescência, tribo-luminescência e quimi-luminescência. A termo-luminescência não se refere à excitação térmica, mais sim à estimulação térmica de emissão luminescência a qual foi excitado por outro meio. Nesse trabalho serão estudadas apenas as propriedades termo-luminescentes e foto-luminescentes das amostras preparadas.

Alguns materiais, quando aquecidos, após serem expostos à radiação ionizante, apresentam a propriedade de emitir luz. Este fenômeno é conhecido como termo-luminescência (TL), e o material que apresenta esta característica é denominado material termo-luminescente.

O fenômeno da termo-luminescência já é conhecido há bastante tempo. Robert Boyle em 1663 observou a emissão de luz no diamante quando este foi aquecido no escuro (Scharmann, 1981). A partir de então vários estudiosos começaram a trabalhar com este fenômeno. Marie Curie em 1904 observou que as propriedades termo-luminescentes dos cristais podiam ser restauradas expondo-os à radiação do rádio (McKeever, 1985). Entre 1930 e 1945, Urbach executou trabalhos experimentais e teóricos com termo-luminescência (Scharmann, 1981) e em 1945 Randall e Wilkins (Randall e Wilkins, 1945 a, b, c) desenvolveram o primeiro modelo que permitiu cálculos quantitativos da cinética termo-luminescente. Em seguida, foram desenvolvidos outros modelos espelhando-se no de Randall e Wilkins, na tentativa de aprimorar a teoria aos resultados experimentais, como por exemplo, o modelo de competição de armadilhas (Mayhugh, 1968).

A aplicação mais estudada da termo-luminescência (TL) é, sem dúvida, no que se refere ao seu uso na dosimetria das radiações, a qual se expande nas áreas de saúde, ciências biomédicas, proteção radiológica e datação geológica e arqueológica. Interessantes mas, ainda não suficientemente desenvolvidas, são as aplicações nas ciências forenses, na identificação de falsificações de cerâmicas, vidros e outros materiais que possuam componentes que permitam a medida da TL.

A datação geológica, isto é, determinação da idade de amostras geológicas foi sugerida por Daniels, que partiu da premissa que a TL natural das rochas é diretamente proporcional à radioatividade do urânio, tório e potássio presentes no material (McKeever *et al.*, 1995).

Kennedy & Knopff, em 1960 descobriu a termo-luminescência natural de cerâmicas antigas ao qual possibilitou a aplicação da termo-luminescência para a determinação da idade de materiais e peças. Através desta descoberta possibilitou o desenvolvimento imediato da termo-luminescência como um meio de datação arqueológica (McKeever *et al.*, 1995).

Em 1940, iniciou-se a pesquisa sobre a termo-luminescência aplicada a dosimetria das radiações ionizantes (Bull, 1986).

A dosimetria termo-luminescente é utilizada no controle da radiação ambiental, clínica, pessoal, de acidentes com materiais radioativos e na dosimetria de doses altas.

- A dosimetria ambiental se aplica nos arredores das instalações radioativas e nucleares, de modo a monitorar a liberação de gases e efluentes radioativos dessas instalações. Monitorando a dose de radiação recebida pela população que reside ou trabalha próximo à instalação.
- A dosimetria clínica é empregada no controle das doses derivadas de práticas médicas durante o diagnóstico (radiologia) ou a terapia (radioterapia) (Kron, 1994). As doses envolvidas vão desde mGy a  $10^{-1}$  Gy em radiologia e até 10 Gy na radioterapia.
- A dosimetria pessoal monitoriza a dose de radiação recebida pelo trabalhador durante exposição ocupacional de rotina. O intervalo de dose de interesse é de  $10^{-5}$  a  $10^{-1}$  Sv.
- Na dosimetria de acidentes são utilizados materiais naturais disponíveis no local do acidente, para a determinação da dose no momento do acidente. Dentre os dosímetros naturais estão o quartzo, o feldspato, e a alumina, encontrados em tijolos, telha, porcelanas e cerâmicas, e a hidróxiapatita extraída de ossos e dentes, o  $\text{CaCO}_3$  encontrado em casca de ovos e conchas, o açúcar, encontrado em qualquer residência, etc.
- Na dosimetria de doses altas ( $10^2$ - $10^8$  Gy) são medidas efetuadas em condições extremas, derivadas das aplicações industriais da radiação tais como a esterilização de material cirúrgico, irradiação de alimentos, cura de tintas e vernizes e polimerização, etc.

As características das propriedades luminescentes são obtidas adicionando-se um íon ativador em pequenas quantidades a uma matriz hospedeira. Ou seja, um material luminescente requer uma matriz de estrutura cristalina contendo um íon ativador, que é geralmente um metal de transição ou um íon de terra rara. Esse íon ativador quando adicionado na matriz se comporta como um elemento estranho que ao ser excitado induz a luminescência.

Utilizando o diagrama de coordenadas configuracionais (Fig. 1.1), pode-se entender o processo de luminescência. Inicialmente o íon ativador, por exemplo,  $\text{Eu}^{3+}$  é excitado do seu estado fundamental (A) para um nível de mais alta energia (B). Parte dessa energia é perdida

para a matriz na forma de calor, e o íon ativador relaxa para um estado de mais baixa energia (C). Em seguida ele volta ao estado fundamental (A), emitindo sua energia na forma de luz.

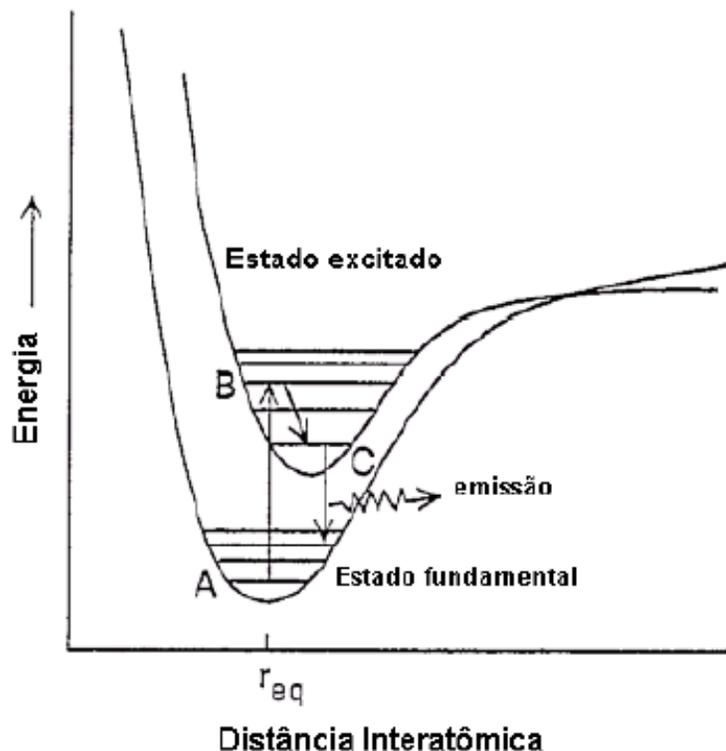


Figura 1.1 - Diagrama de coordenadas configuracionais: representação qualitativa da luminescência de um luminóforo (Issler & Torardi, 1995)

Os materiais luminescentes são utilizados em diversas aplicações incluindo, mostradores de TV, monitores de computadores, osciloscópios, telas de radar e mostradores em microscópios eletrônicos. Ainda são aplicados como cintilação e intensificadores de raios-X, por exemplo, em monitores de detecção de raios-X utilizados na medicina.

Luminóforos são materiais que emitem luz como resultado de uma absorção de energia. São sólidos inorgânicos ou compostos moleculares que consistem de uma matriz hospedeira dopada com íons ativadores. Neste trabalho, a matriz hospedeira é a perovskita  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  e o íon ativador é o  $\text{Eu}^{3+}$ , portanto a luminescência da perovskita,  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ , foi analisada em função da concentração do íon ativador,  $x = 0,02, 0,04, 0,08$  e  $1$  mol de  $\text{Eu}^{3+}$  nos sólidos inorgânicos.

A Fig. 1.2 mostra o diagrama de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , onde as transições mais freqüentes apresentadas no espectro de emissão são as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  (onde  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), sendo que as transições onde  $J = 2, 4$  e  $6$ , são permitidas por dipolo elétrico e  $J = 1, 3$  e  $5$  são transições de caráter de dipolo magnético. As transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  (onde  $J = 0$ ), são proibidas tanto por dipolo elétrico quanto dipolo magnético, apresentando baixa intensidade e ocorrendo por dipolo elétrico forçado (Teotônio, 2004).

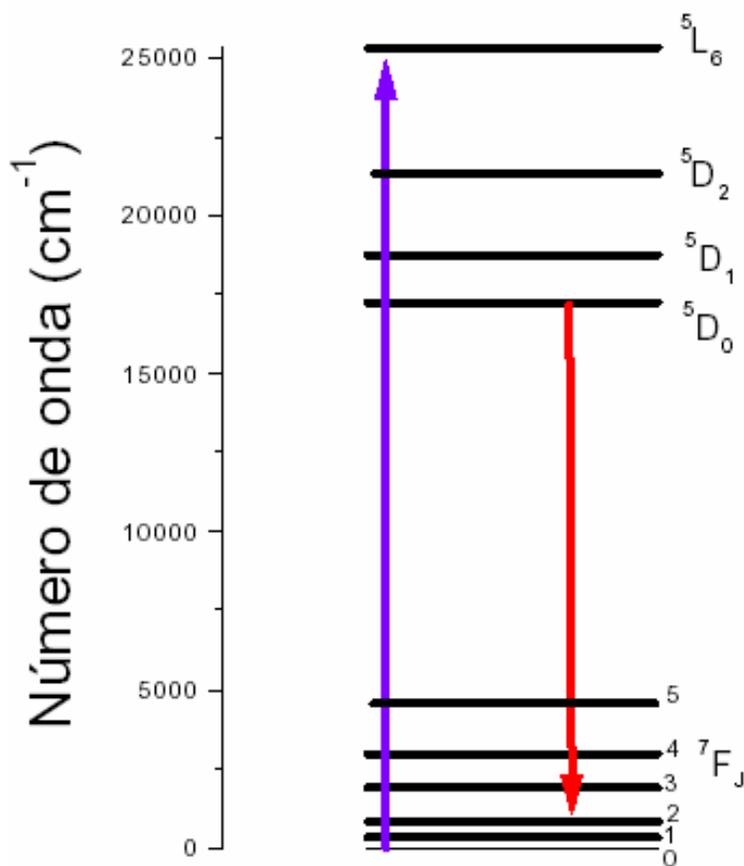


Figura 1.2 – Diagrama de níveis de energia do íon  $\text{Eu}^{3+}$

Segundo a regra de seleção, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  é proibida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético. Este nível de energia é considerado não degenerado, podendo fornecer informações sobre o campo ligante do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , particularmente nas simetrias  $C_{nv}$ ,  $C_n$  e  $C_s$  (Teotônio, 2004).

A transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  segundo a regra de seleção de componentes  $(2J+1)$  pode ser desdobrada em até três componentes. Por ser permitida por dipolo magnético, sua intensidade

não sofre influência da mudança do campo cristalino e por esta razão é utilizada como referência (Brito, 1988).

Por outro lado a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , permitida por dipolo elétrico, é considerada hipersensível, pois depende fortemente do campo cristalino ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Esta transição pode se desdobrar em até cinco componentes segundo a regra de seleção  $(2J+1)$ . Geralmente compostos que contém o íon  $\text{Eu}^{3+}$  esta costuma ser a transição dominante fazendo com que estes compostos apresentem emissão vermelha (Teotônio, 2004).

Quando os espectros de emissão apresentam desdobramentos maiores que  $(2J+1)$  componentes, é possível concluir que o composto apresenta mais de um sítio de simetria ou contém impurezas (Teotônio, 2004).

Quando um íon lantanídeo se encontra num ambiente químico, os níveis de energia de  $J$  desdobram-se de acordo com a simetria da vizinhança ao redor do íon. Isto significa que o campo ligante nos íons lantanídeos atua quebrando a degenerescência contida no número quântica  $J$ . Esse é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon. O número máximo dos níveis de energia oriundos dos desdobramentos Stark, com  $J$  inteiro, em diferentes sistemas e grupos pontuais é apresentado na Tabela 1.1 (Sigoli, 2001).

Estabelecendo-se uma relação entre as intensidades das bandas  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  na emissão do sistema é possível determinar o ambiente químico em que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está associado, bem como a simetria existente (Ribeiro, 2004).

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser inferida pela razão entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $\eta_{12}$ ).

$$\eta_{12} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$$

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é tomada como referência porque é fracamente afetada pelo campo ligante, uma vez que tem caráter de dipolo-magnético. Geralmente verifica-se nos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  que quanto maior o parâmetro  $\eta_{12}$ , menor é a simetria do composto (Reisfeld, 1987).

Tabela 1.1 – Número de níveis Stark segundo valores de J inteiros para diferentes sistemas e grupos de simetria

Simetria	J						
	0	1	2	3	4	5	6
Icosaédro	1	1	1	2	2	3	4
Cúbico <sup>a</sup>	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal <sup>b</sup>	1	2	3	5	6	7	9
Pentagonal <sup>c</sup>	1	2	3	4	5	7	8
Tetragonal <sup>d</sup>	1	2	4	5	7	8	10
Baixa <sup>e</sup>	1	3	5	7	9	11	13

<sup>a</sup>  $O_h, O, T_d, T_h, T$

<sup>b</sup>  $D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$

<sup>c</sup>  $D_{5h}, C_{5h}, C_{5v}, C_5, D_5$

<sup>d</sup>  $D_{4h}, D_4, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$

<sup>e</sup>  $D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$

### 1.3 As perovskitas

As perovskitas são de alto valor tecnológico porque possuem uma grande flexibilidade quanto aos seus parâmetros de rede permitindo várias aplicações como, cadinhos para crescimento de monocristais de supercondutores cerâmicos de alta temperatura, substrato para produção de filmes finos, materiais para tecnologia de laser, aplicações espaciais, na área de energia nuclear, etc (Fratello *et al.*, 1996), (Brandle & Fratello, 1990). As perovskitas cúbicas podem ser simples ou complexas.

#### 1.3.1 Perovskita cúbica simples

A perovskita cúbica simples foi primeiro descoberto em 1930 pelo geólogo Gustav Rose (Lima, 2002), que para homenagear o mineralogista Count Lev Alekservich Von Peroski o denominou de perovskita.

Apesar da descoberta deste material ter ocorrido em 1930, somente nas décadas de 1950 e 1960 (Galasso *et al.*, 1969), (Galasso *et al.*, 1961) é que começaram a divulgar a maior parte dos compostos com fórmula geral  $ABO_3$  por identificarem um vasto grupo de materiais que possuem estrutura cúbica, típica da perovskita ou pequena distorção dessa estrutura (Brandle & Fratello, 1990). O primeiro arranjo atômico da estrutura  $ABO_3$  foi estabelecido pela primeira vez na perovskita mineral chamada de titanato de cálcio ( $CaTiO_3$ ). Acreditava-

se que a célula unitária deste material poderia ser representada por íons de cálcio nos vértices de um cubo, com átomos de titânio localizado no seu centro, e íons de oxigênio centrados nas faces. Certo tempo depois se descobriu que o  $\text{CaTiO}_3$  não possuía estrutura cúbica e sim ortorrômbica. Com o passar dos anos constatou-se que poucas perovskitas possuem estrutura cúbica simples a temperatura ambiente, esta característica geralmente é encontrada a elevadas temperaturas (Galasso, 1969).

A estrutura das perovskitas simples, mostrada na Fig. 1.3, envolve três íons com a forma geral  $\text{ABO}_3$  em uma célula unitária cúbica. Os íons A e B são cátions metálicos e o íon O é um ânion não-metálico. O cátion A representa o maior íon e localiza-se no centro do cubo ocupando o sítio com número de coordenação 12. O cátion B é localizado nos oito vértices do cubo e se situa no sítio octaédrico com número de coordenação 6. Os ânions O localizam-se no centro das arestas (Fratello *et al.*, 1996). Assim, o cátion A normalmente é um pouco maior do que o cátion B. Para que todos os átomos tenham contato,  $R_A + R_O$  deve ser igual a  $\sqrt{2} R_B + R_O$ , onde  $R_A$ ,  $R_B$  e  $R_O$  são, respectivamente, os raios iônicos dos íons A, B e O. Goldschmidt (Goldschmidt & Oslo, 1926) mostrou que a perovskita cúbica é estável somente se o fator de tolerância  $t$ , definido como  $R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O)$ , está dentro de uma faixa aproximada de  $0,8 < t < 0,9$ . Para perovskitas distorcidas, formadas por redes romboédricas, ortorrômbicas e tetragonais a faixa é um pouco maior. Porém, a literatura a este respeito é conflitante, e, portanto é difícil achar um só critério para tais estruturas.

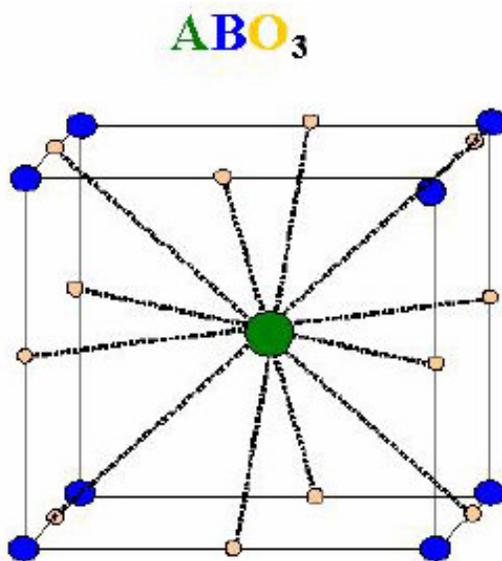


Figura 1.3 - Diagrama da estrutura cristalina da perovskita simples  $\text{ABO}_3$

O interesse inicial pelo estudo desses materiais foi motivado por sua impressionante variedade de propriedades úteis (eletrônicas, magnéticas, ópticas e catalíticas). As propriedades dielétricas de materiais cerâmicos têm uma importância crescente com a expansão do campo da eletrônica, como por exemplo, na fabricação de sensores de temperatura. Atualmente as perovskitas que possuem manganês em sua estrutura estão sendo bastante estudadas devido, suas propriedades magnéticas exóticas, tornando-o um excelente candidato para a produção de dispositivos eletrônicos (Raychaudhuri *et al.*, 1999), (Castro *et al.*, 2004). As perovskitas possuem aplicações em diversas áreas. Uma das mais relevantes atualmente é a catálise, onde vários trabalhos na área ambiental têm demonstrado a versatilidade das perovskitas contendo os metais de transição cobalto (Co) e manganês (Mn) (Cimino *et al.*, 2002).

Nos últimos cinco anos um novo campo foi aberto as perovskitas, onde se desenvolveu novos materiais fosforescentes, que podem ser ativados na faixa do ultravioleta distante (3000-4200 Å) ou na de radiação azul. Um exemplo é a perovskita aluminato de európio (EuAlO<sub>3</sub>) que apresenta uma estrutura ortorrômbica, (Hirata *et al.*, 2005) e revela propriedades luminescentes não usuais, o qual faz com que seja possivelmente aplicado em lâmpadas de estado sólido.

As perovskitas do tipo cromito de lantânio (LaCrO<sub>3</sub>) são materiais que têm recebido particular atenção para aplicações como interconector em células a combustível de eletrólitos sólidos (SOFC), por apresentar propriedades únicas, tais como boa compatibilidade química com outros componentes, boa condutividade elétrica e estabilidade no ambiente das células a combustível (Minh, 1993). Uma outra grande área que as perovskitas ganham espaço é no campo de sensores de gases. Materiais como LaFeO<sub>3</sub> (Lantto *et al.*, 2004), SmFeO<sub>3</sub>, LaCoO<sub>3</sub>, La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub> (Berger *et al.*, 2004) tem sido estudados com este propósito, devido a seus altos níveis de condutividade iônica e eletrônica.

### 1.3.2 Perovskitas cúbicas complexas

As perovskitas complexas possuem como fórmulas mais comuns A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub> ou A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>B'O<sub>9</sub> e resultam do ordenamento dos íons B e B' nos sítios octaédricos da célula unitária da perovskita primitiva. Devido ao aumento da complexidade da célula unitária, nesses sistemas, é possível produzir uma vasta quantidade de materiais que apresentam uma progressão contínua do parâmetro de rede (Brandle & Fratello, 1990).

A presença significativa das linhas de reflexão da superestrutura de A<sub>2</sub>BB'O<sub>6</sub>, (311), (333) revela que é uma perovskita ordenada (Fig. 1.4). A presença dessa superestrutura é

devido ao ordenamento regular dos cátions B e B' no sítio octaédrico da cela unitária primitiva  $ABO_3$ . Esse ordenamento tem uma maior probabilidade de acontecer quando existem pequenas diferenças nos raios iônicos e nas cargas elétricas dos cátions B e B' (Brandle & Fratello, 1990). Esse ordenamento se observa melhor, por exemplo, por difração de raios-X, quando as diferenças na seção de choque de espalhamento são as maiores possíveis (Fu & Ijodo, 1997). A presença desses picos de difração comprova a formação de uma estrutura perovskita cúbica complexa ordenada, onde seu parâmetro de rede é o dobro do valor de uma perovskita com célula unitária primitiva  $ABO_3$ .

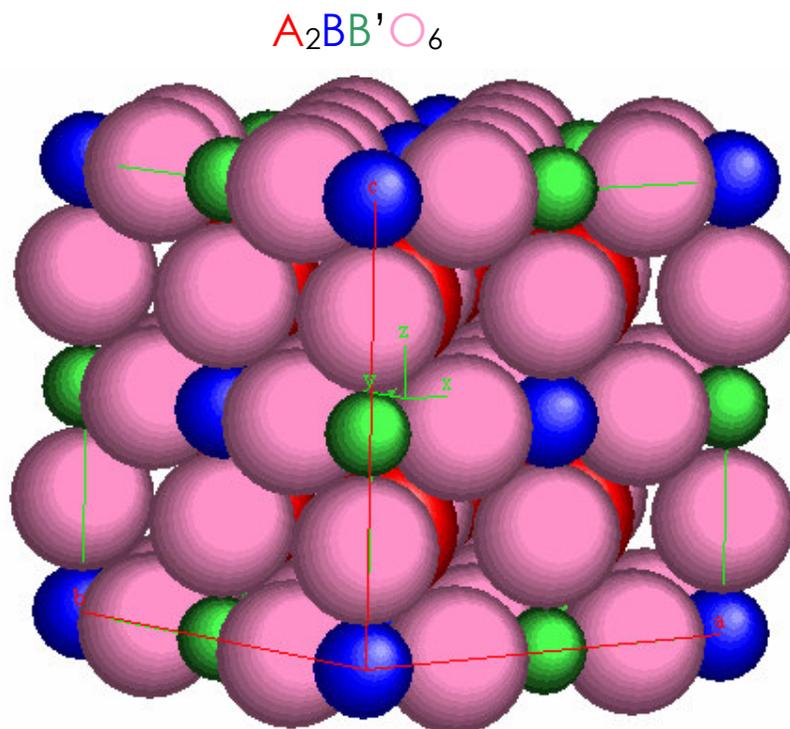


Figura 1.4 - Diagrama da estrutura cristalina da perovskita cúbica complexa ordenada  $A_2BB'O_6$

### 1.3.3 As perovskitas da família $Ba_2TRZrO_{5,5}$

Essa família de óxidos cerâmicos tipo perovskitas complexas foram descobertas pelo grupo de pesquisadores indiano pertencente ao Regional Research Laboratory (CSIR), em Trivandrum, Índia. Os óxidos pertencentes a esta família são  $Ba_2PrZrO_{6-x}$ ,  $Ba_2NdZrO_{5-x}$ ,  $Ba_2SmZrO_{5-x}$ ,  $Ba_2GdZrO_{5-x}$  (Koshy *et al.*, 1995),  $Ba_2CeZrO_{5,5}$ ,  $Ba_2YbZrO_{5,5}$  (Jose *et al.*, 1997),  $Ba_2YZrO_{5,5}$  (Jose *et al.*, 1999 b),  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  (Jose *et al.*, 2002 a), (Barros, 2003),  $Ba_2EuZrO_{5,5}$  (Jose *et al.*, 2000 a), (Jose *et al.*, 2006) e  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  (Jose *et al.*, 1997), (Jose *et*

*al.*, 1999 a). O objetivo principal desses pesquisadores foi testar essas perovskitas cúbicas complexas para uma provável aplicação na forma de substratos para filmes finos supercondutores (Jose *et al.*, 1999 a). Essas perovskitas foram produzidas através da reação de estado sólido. Técnica que consiste em misturar os reagentes em suas razões estequiométricas até formar um pó homogêneo o qual é levado ao tratamento térmico onde é aquecido a elevadas temperaturas, superiores a 1200°C para se obter o material desejado, ou seja, fase única. Embora este seja o método mais comum de preparação e o mais usado industrialmente, devido ao baixo custo e à possibilidade de produção de pós em larga escala, ele possui algumas desvantagens inerentes tais como (Fu & Lin, 2002): controle composicional pobre; não homogeneidade química e tamanho de partícula não homogêneo. Nesses trabalhos foram estudadas diversas propriedades das cerâmicas em questão, principalmente, propriedades estruturais. Também foram realizadas medidas de constante dielétrica (Jose *et al.*, 2003) e ensaios de estabilidade química com materiais supercondutores como o Bi (2223) e YBCO (Jose *et al.*, 1999 a), (Jose *et al.*, 2002 a).

Através de várias pesquisas, observou-se também, que os pesquisadores indianos pertencente ao instituto Regional Research Laboratory (CSIR) desenvolveram outra técnica de preparação de cerâmicas, ao qual buscavam um tratamento térmico com menor tempo e temperatura. Então, começaram uma série de trabalhos (Jose *et al.*, 1999 b), (Jose *et al.*, 2000 a), (Jose *et al.*, 2000 b), (Jose *et al.*, 2002 b) onde obtiveram as mesmas perovskitas utilizando o método de combustão modificado. Essa técnica proporcionou a obtenção de pós de tamanhos nanométricos. Esses trabalhos foram publicados em diversas revistas científicas entre os anos de 1997 e 2006 onde descreveram a mesma linha de caracterizações para todas as cerâmicas. Os produtos sólidos de combustão obtidos foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X, fazendo também caracterização morfológica através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Analisou-se também os produtos sólidos através da análise térmica diferencial (DTA), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e determinação de área superficial (BET). Os resultados mostrados nesses experimentos são aparentemente muito interessantes, visto que as cerâmicas obtidas apresentam propriedades extraordinárias, tanto estruturais quanto morfológicas. Através do difratograma da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ , apresentado na Fig. 1.5, pode-se observar um padrão de difração de uma estrutura típica de uma perovskita cúbica complexa ordenada, inclusive os picos ímpares (111 e 311) característicos da superestrutura, quando submetida a um tratamento térmico de 1375 °C por 6 h. Através da análise de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) (Fig. 1.6), observou-se partículas nanométricas com tamanho médio entre 50 nm-100 nm. O que é mais interessante

neste estudo é o fato de que os pós resultantes da combustão já mostra uma fase única típica da perovskita, sem necessitar da calcinação, ou seja, tratamento térmico posterior. Logo após, no próximo tópico, será mostrado que para nenhum outro material isso é possível, pois necessitasse de um tratamento térmico de calcinação além da sinterização para obter uma fase única do material em estudo.

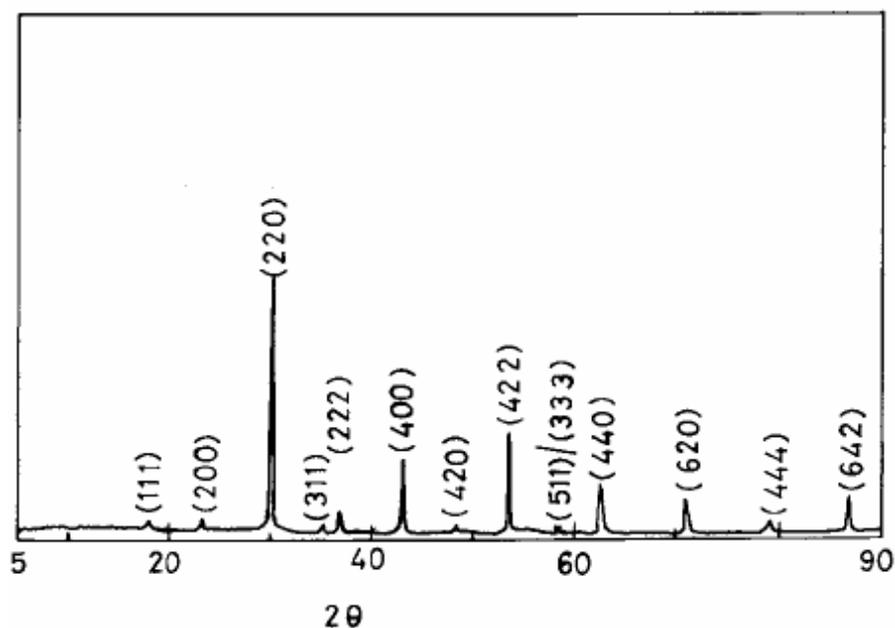


Figura 1.5 – Difratomia de difração de raios-X do  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  sinterizado a  $1375^\circ\text{C}$  por 6h (Jose *et al.*, 2000 b)

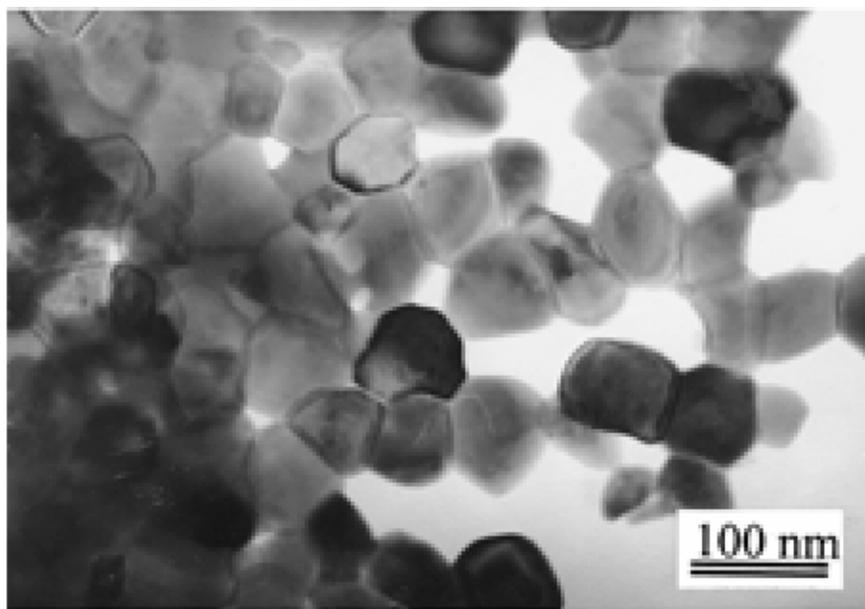


Figura 1.6 – Micrografia TEM do  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  produzido pelo método de combustão (Jose *et al.*, 2000 b)

#### 1.4 O método de combustão

Em virtude das desvantagens encontradas na síntese por reação do estado sólido (anteriormente citadas) outros métodos têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar as propriedades das cerâmicas. Um bom exemplo é o método de co-precipitação, o qual melhora a reatividade dos componentes, mas também tem desvantagens, pois a precipitação incompleta resulta numa alteração da estequiometria, e a homogeneidade química não pode ser rapidamente atingida devido às diferenças na solubilidade ou complexação entre as várias espécies químicas (Zhang *et al.*, 2004).

Entre os vários métodos de síntese, a reação de combustão (CS) também chamada síntese de auto-propagação em alta temperatura (Self-propagating high temperature synthesis - SHS) é uma técnica que abre novas perspectivas no processamento de materiais avançados, tais como cerâmicas, compósitos cerâmicos e intermetálicos. Destaca-se como um método alternativo e bastante promissor por resultar em pós ultrafinos (tamanho médio de cristalito <100 nm), com elevada área superficial, boa homogeneidade química e tamanho de partículas de ordem nanométrica (Purohit, 2000), (Setz *et al.*, 2005), (Costa, 2002).

Esse método não convencional foi primeiro anunciado em 1967, na ex-União Soviética, por Merzhanov e seus colaboradores, mas só se tornou mundialmente conhecido no início dos anos 70 do século passado, (Moore & Feng, 1995). A principal característica do processo é que o calor necessário para conduzir a reação é fornecido pela própria reação.

Os nitratos metálicos são os sais mais utilizados na síntese de combustão por serem solúveis em água, e por apresentarem em geral, baixas temperaturas de decomposição, garantindo uma boa homogeneidade da solução.

A síntese parte de uma mistura de reagentes oxidantes (nitratos, sulfatos, carbonatos, entre outros), um combustível orgânico (uréia, carboidrazina, hidrazina maleica, etc), que age como agente redutor, e um agente complexante. Dependendo do material, também é usado o hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH) para ajustar o pH da solução. A solução é aquecida até a ebulição seguida de auto-ignição, ocorrendo uma reação rápida e auto-sustentável. Durante a reação, uma grande quantidade de produtos gasosos é liberada, com formação de chamas. A técnica utiliza uma reação química muito rápida e exotérmica para formar o material. Por outro lado o mecanismo do processo em termos das reações envolvidas é bastante complexo. Além disso, comprovou-se que as propriedades dos óxidos resultantes, como estrutura, tamanho de cristalito, área superficial, aglomeração, etc, dependem fortemente dos parâmetros adaptados durante o processo (Mckittrick *et al.*, 1999). Apesar de diversas pesquisas em torno desse método, pode-se perceber que os pesquisadores só se concentraram

em obter as propriedades do produto final, sem levar em consideração os mecanismos que os envolve, sendo assim, o mecanismo da síntese de combustão ainda não é totalmente entendido, provavelmente devido ao curto tempo de síntese e ao elevado número de parâmetros que envolvem esse processo. Várias teorias sobre o mecanismo têm sido estudadas, mas estudos recentes verificaram que a síntese de combustão é um processo complexo que não pode ser descrito a partir de uma única reação (Biamino & Badini, 2004), (Souza *et al.*, 1999), (Fumo *et al.*, 1996).

Os combustíveis que podem ser utilizados na síntese de combustão são: uréia ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) com uma valência calculada de  $6^+$ , pois os elementos C e H são considerados como elementos redutores, apresentando valências  $4^+$  e  $1^+$ , o elemento oxigênio é considerado um oxidante com a valência  $2^-$  e o nitrogênio é considerado com valência zero. Carboidrazida ( $\text{CO}(\text{N}_2\text{H}_3)_2$ ) com valência  $8^+$ , tetraformol triazina – TFTA ( $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ) com valência  $28^+$ , hidrazina maleica ( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ ) com valência  $16^+$ , ácido oxálico de dihidrazida ODH ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ) com valência  $10^+$ , ácido cítrico ( $\text{HOOC}(\text{OH})\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ ) com valência  $18^+$  e alanina ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ ) com valência  $15^+$ . A escolha do combustível depende do material e das propriedades de interesse.

Para a maioria dos propósitos, como por exemplo, as ferritas (estrutura tipo espinélio) a uréia tem sido utilizada com grande êxito, resultando em uma série de trabalhos publicados nos últimos anos. O mais interessante nesses materiais é que se consegue obter uma fase única da estrutura cristalina do espinélio sem qualquer presença de fase secundária, ou seja, não ocorre a segregação do material e a estequiometria é atingida corretamente (Verma *et al.*, 2000 a), (Verma *et al.*, 2000 b), (Verma *et al.*, 1999).

Vários pesquisadores estudando seus materiais com base no método de combustão observaram que a razão molar uréia-cátions ideal era diferente para cada sistema. Esses estudos são interessantes, já que o combustível é a fonte de calor do sistema, ou seja, incide diretamente no tempo de reação da chama da combustão. Esse ajuste combustível-metal nos permite ter uma idéia de tempo que durará a chama, e por tanto, do seu efeito na formação da fase requerida e no teor de aglomeração. Baseando-se no trabalho reportado por Costa (Costa *et al.*, 2001), a quantidade de gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) eliminados na reação é diretamente proporcional a quantidade de combustível que é adicionada, sendo assim, quanto maior a razão molar uréia-cátions, mais gases serão eliminados, resultando nas seguintes características: elevado teor de porosidade, aumento na área superficial e menor aglomeração entre as partículas. Essas características tornam-se interessante na área de sensores de gás.

A base da técnica de síntese através da reação de combustão deriva dos conceitos termodinâmicos usados na química dos propelentes e explosivos (Fumo *et al.*, 1997).

Com o intuito de calcular a composição estequiométrica da mistura, Jain e colaboradores em 1981 (Jain *et al.*, 1981) sugeriram um método que consiste em estabelecer um balanço das valências dos elementos presentes como oxidantes e redutores.

As valências consideradas são aquelas apresentadas pelos elementos dos produtos da reação de combustão, que são: o CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>. Portanto, os elementos C e H são considerados como elementos redutores, apresentando valências 4<sup>+</sup> e 1<sup>+</sup>, o elemento oxigênio é considerado um oxidante com a valência 2<sup>-</sup> e o nitrogênio é considerado com valência zero.

A extrapolação deste conceito para as sínteses de combustão de óxidos cerâmicos por meio de metais como La e Mn (ou qualquer outro metal) também podem ser considerados como elementos redutores, utilizando-se as valências dos seus óxidos, isto é, 3<sup>+</sup> e 2<sup>+</sup> (Civela *et al.*, 2003).

Segundo o método proposto por Jain *et al.* (Jain *et al.*, 1981), é possível calcular o coeficiente estequiométrico elementar,  $\varphi_e$ , como a razão entre o total das valências dos oxidantes (nitratos) e o total das valências do combustível, como mostra a razão logo abaixo,

$$\varphi_e = \frac{\sum \text{Coeficiente dos elementos oxidantes na fórmula específica} \times \text{valência}}{(-1) \sum \text{Coeficiente dos elementos redutores na fórmula específica} \times \text{valência}}$$

$$\varphi_e = \frac{p}{r}$$

Onde p e r são representações integrais das composições dos elementos oxidantes e redutores na respectiva mistura.

Sendo assim

Quando  $\varphi_e = 1$ , a mistura é estequiometricamente balanceada;

Quando  $\varphi_e < 1$ , a mistura apresenta excesso de combustível e

Quando  $\varphi_e > 1$ , a mistura é considerada deficiente em combustível.

Segundo alguns autores, a condição em que o processo de síntese pela reação é realizada, interfere de forma decisiva nas características finais do pó, como por exemplo, a área superficial (Kiminami *et al.*, 2000). De acordo com Costa (Costa *et al.*, 2001) as condições de aquecimento durante a síntese por combustão afetam as características dos pós resultantes. Foi observado que a síntese de combustão da ferrita Ni-Zn realizada numa mufla a

uma temperatura de 700°C comprometeu as características dos pós pela elevada temperatura de ignição durante a reação. Enquanto que a reação realizada na placa de aquecimento foi favorável para produzir um pó puro, cristalino e com partículas nanométricas (29 nm).

No que se segue será discutido o papel do agente complexante na reação de combustão, já que o mesmo tem um papel fundamental em nossos experimentos.

A função do agente complexante é formar complexos estáveis com íons metálicos (Francis & Dodge, 1993). Os mais utilizados são ácido cítrico, etileno glicol, glicina e hidrazina. Pesquisas recentes comprovaram que no caso das perovskitas o ácido cítrico, é o mais favorável, quando comparado com a glicina e hidrazina, permitindo um tamanho de partícula reduzido (Wu *et al.*, 2006). Por outro lado, o ajuste do pH da solução é de grande importância, para ocorrer à dissociação do agente complexante, ácido cítrico, e os íons metálicos que são fortemente dependentes do pH da solução. Segundo McKittrick (McKittrick *et al.*, 1999) a reação de complexação só poderá ocorrer completamente quando o pH da solução for superior a 6,4. Como a solução é fortemente dependente do pH, então utiliza-se o hidróxido de amônio –  $\text{NH}_4\text{OH}$  para ajustar a solução em um pH superior a 6,4 e impedir a precipitação dos citratos iônicos (Lemos *et al.*, 2005), em solução aquosa de ácido cítrico.

Uma das vantagens do método de combustão em relação ao estado sólido é a redução da temperatura de sinterização em pelo menos 100 °C (Yue *et al.*, 2000), isto ocorre porque as partículas nanométricas possuem uma elevada área superficial e conseqüentemente uma maior área de contato, favorecendo assim a difusão atômica entre as partículas.

#### 1.4.1 O método de combustão e as perovskitas

Com base em diversas leituras, observou-se que os materiais produzidos pelo método de combustão, antes eram confeccionados pelo método convencional de estado sólido. Essa mudança de método se deve a uma série de vantagens atrelada a esse processo.

O estado sólido requer a moagem de misturas de óxidos por longo período de tempo e uma sinterização demorada, além de não ser possível a obtenção de pós nanométricos devido ao fato do tamanho inicial dos grãos dos reagentes serem muito grandes. Enquanto que a reação de combustão é um método simples visto que se tem uma grande economia de energia e tempo para sua realização, não requer equipamento especial (apenas recipientes pyrex, cápsulas de porcelanas), energeticamente eficiente, pois uma vez iniciado a reação não necessita de uma fonte externa de energia para a sua continuidade. Como todo processo, esse

também apresenta limitações. Estas provêm das condições de preparação, pois cada material se comporta de maneira diferente, e às vezes, difíceis de ser até determinado.

Existem muitos estudos com perovskita simples (Setz *et al.*, 2005), (Mukasyan *et al.*, 2001), (Biamino *et al.*, 2004) utilizando o método de combustão ao contrário da perovskita complexa, a razão disso é a complexidade de sua própria estrutura, pois dificulta a obtenção das amostras sem fases secundárias.

Cong e colaboradores (Cong *et al.*, 2003) mostraram um resultado muito interessante de uma perovskita simples  $\text{LaGaO}_3$  dopada com estrôncio e manganês utilizando o método de combustão. Nesse trabalho eles reportaram o difratograma do pó obtido, passando por várias temperaturas de sinterização até obter a temperatura ideal requisitada pela fase única. Observou-se que para temperaturas inferiores à temperatura ideal ( $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ), apresentava fases secundárias. Sendo assim, evidencia-se que o pó obtido após a combustão necessita de um tratamento térmico (calcinação) para atingir a fase única, ao contrário das ferritas como já foi discutido anteriormente (Hwang *et al.*, 2004). No entanto, nas perovskitas do tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  as fases secundárias ( $\text{NiO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{SrCO}_3$ ) permaneceram mesmo quando submetidas a vários tratamentos térmicos (Cruz *et al.*, 2001). No caso das perovskitas complexas a reação de combustão é muito trabalhosa, pois necessita de uma série de tratamentos térmicos para obter a fase desejada. Um exemplo típico desse efeito é a perovskita do tipo  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  (Venkatesan *et al.*, 2002) que uma vez obtido através da reação de combustão, é submetido a uma série de tratamentos térmicos ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) até obter-se a fase desejada. Sendo assim, conclui-se que materiais tipo perovskitas necessitam de um tratamento térmico após a combustão para atingir a fase desejada (Jacobo *et al.*, 2004). Recentemente foi reportado que mesmo fazendo tratamentos térmicos na perovskita dupla,  $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ , após a combustão, não foi possível obter uma fase pura, pois foi observado a presença da fase secundária Re (Lin *et al.*, 2006).

Ao contrário do reportado por Rajan Jose e colaboradores em uma série de trabalhos (Jose *et al.*, 1999 b), (Jose *et al.*, 2000 a), (Jose *et al.*, 2000 b), (Jose *et al.*, 2002 b) pode-se dizer que toda perovskita seja ela simples ou complexa necessita de um tratamento térmico para obter a fase única e com provável tendência a fases secundárias mediante sua complexidade.

## 1.5 Conformação

As propriedades das cerâmicas, bem como dos demais materiais, são fundamentalmente influenciadas pela qualidade das matérias-primas a partir das quais as

mesmas são fabricadas e pela microestrutura final. Assim sendo, qualquer tentativa de controle das propriedades de um produto deve passar pelo entendimento das propriedades básicas dos materiais, bem como pelo processo de fabricação durante o qual a microestrutura se desenvolve.

O processamento de materiais cerâmicos segue uma série de etapas. De início, conforma-se uma peça cerâmica a partir de sistemas particulados (ou pós). Diversas técnicas podem ser empregadas para conformar os pós cerâmicos. Com o produto conformado faz-se a secagem, depois a queima e obtêm-se os produtos cerâmicos.

A prensagem é uma etapa do processamento cerâmico em que se efetua, simultaneamente, a conformação e a condensação do pó cerâmico.

Existem três procedimentos básicos de prensagem de pós: uniaxial, isostático (ou hidrostático) e prensagem a quente. Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em um molde metálico (Fig. 1.7) através de uma pressão que é aplicada ao longo de uma única direção.

A prensagem uniaxial “a seco” é um importante método de conformação de produtos cerâmicos. Nesta concepção a pressão é aplicada através do punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a amostra, formada pela matriz e pelo punção inferior, os quais permanecem imóveis nesta etapa. Uma vez compactada a amostra, o punção superior é retirado e o deslocamento do punção inferior permite a extração da peça do molde, conforme Fig. 1.7 (Albero, 2001). A amostra conformada assume a configuração do molde e do cursor da prensa através do qual a pressão é aplicada e obtêm dois efeitos característicos: empacotamento e agregação das partículas. Onde o empacotamento é uma justaposição das partículas (compactado), sem obter-se coerência. Enquanto a agregação das partículas é necessária para mantê-las na forma de uma massa coerente (agregado)(Callister, 2002). Para a reação química ocorrer durante a sinterização não é só a temperatura que é importante, mas também o tamanho das partículas e a área de contato entre elas. Portanto, materiais finamente pulverizados, homogeneizados e compactados são de fundamental importância no processo de sinterização, assunto que será discutido no próximo tópico.

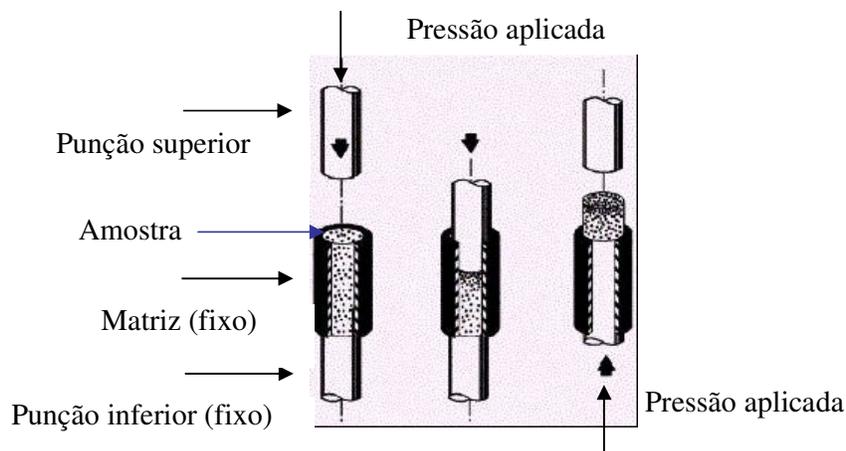


Figura 1.7 - Prensagem uniaxial de pós cerâmicos  
(Albero, 2001)

## 1.6 Sinterização

Sinterização é o termo usado para descrever a consolidação do produto cerâmico durante a queima. Esta consolidação significa que as partículas do material cerâmico vão ser unidas propriamente num agregado, para formar um corpo cerâmico. As reações de sinterização ocorrem, quando a temperatura aplicada ao sistema, alcança a faixa entre a metade e dois terços da temperatura de fusão do material (Ohring, 1992). Esta energia é suficiente para causar difusão atômica, no estado sólido, e escoamento viscoso, quando uma fase líquida está presente.

Durante a sinterização, as partículas ligam-se umas às outras por contatos. Na sinterização por fase líquida, este contato é feito por uma fase líquida. Na sinterização por fase sólida, um pescoço unindo as partículas cresce por difusão. A força motora para a sinterização é o ganho energético, ou seja, a diminuição da energia total do sistema de partículas com a diminuição da área superficial total do sistema.

O processo de sinterização de um material monofásico dá-se pela tendência que tem o material de minimizar sua energia, o que pode ser feito diminuindo sua área superficial (diminuição da energia superficial do material). Deste modo, regiões das partículas que possuem altas áreas superficiais específicas (energia por unidade de massa) devem ter suas formas suavizadas, ou seja, seus perfis tornam-se mais arredondados. A área de contato entre duas partículas é uma região com esta característica. A forma de diminuir a superfície desta região é a criação de um contato entre as partículas, chamado pescoço. Para isto, átomos de ambas as partículas migram delas para a região de contato. Assim, o pescoço aparece e cresce

com o tempo, dependendo da temperatura, uma vez que o transporte ocorre por difusão. A criação destes pescoços nos contatos entre as partículas torna a estrutura interconectada e mais rígida. Isto de fato ocorre se a temperatura for alta e o tempo for longo o suficiente. A figura 1.8 ilustra o processo de aparecimento e crescimento de pescoço entre várias partículas esféricas devido à difusão de átomos (Thümmler & Oberacker, 1993).

A densificação do produto cerâmico durante a sinterização ocorre através dos mecanismos de transporte de massa. Entre os mecanismos de transporte existentes alguns não causam densificação diretamente. É o caso da difusão de superfície, que é um mecanismo de transporte que promove o alisamento da superfície dos grãos, união das partículas e arredondamento dos poros, mas não produz contração de volume. Os principais mecanismos de difusão, que causam contração são: difusão de contornos de grão, e difusão de rede. O mecanismo de difusão ao longo do contorno dos grãos produz o crescimento do pescoço entre as partículas (Fig. 1.8). Este crescimento do pescoço reduz o tamanho dos vazios. O mecanismo de difusão de rede transporta os vazios para a superfície, com um concomitante escoamento de átomos em direção oposta. O efeito combinado destes dois mecanismos de difusão vai provocar a contração dos interstícios, promovendo um empacotamento mais denso e uniforme do material cerâmico sinterizado (Reed, 1988).

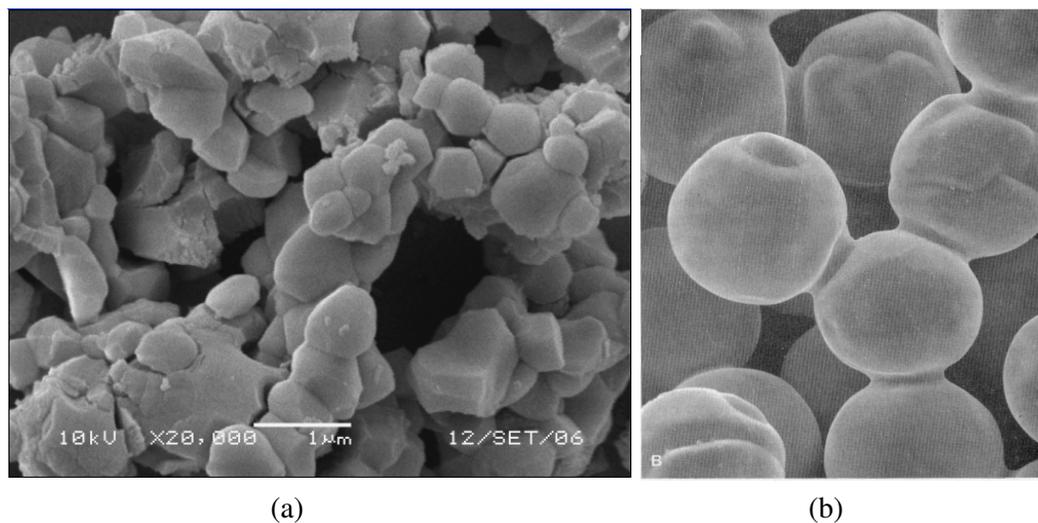


Figura 1.8 – Formação de pescoços (a) cerâmica  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{ZrO}_{5,5}$  1300 °C/15 h (Barros *et al.*, 2006), (b) Ni (0,33 μm) 1060 °C/6 h (Ohring, 1996)

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Preparação de amostras utilizando o método de combustão

Os materiais estudados pertencem à família  $Ba_2TRZrO_{5,5}$  onde TR= Ho, Eu e La já reportados anteriormente (Jose *et al.*, 1999 b), (Jose *et al.*, 2000 a), (Jose *et al.*, 2000 b), (Jose *et al.*, 2002 b), e dois materiais até o nosso conhecimento ainda não estudados:  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  e  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$ . O intuito de reproduzir essas cerâmicas tem como objetivo a sua otimização e estudar suas propriedades, estruturais, microestruturais, foto-luminescentes e termo-luminescentes. Enquanto que as cerâmicas  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  dopada com  $Tb^{3+}$  e  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  dopada com  $Eu^{3+}$ , foram estudadas pela primeira vez com o objetivo de estudar as propriedades estruturais, microestruturais e foto- e termo-luminescentes.

Foram preparadas diversas amostras para  $Ba_2TRZrO_{5,5}$ , com TR= Ho, Eu e La puro e dopado com  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ . Na Tabela 2.1 tem-se a composição das amostras estudadas.

Tabela 2.1 - Composição escolhidas para as amostras  $Ba_2TRZrO_{5,5}$ , com TR= Ho, Eu e La puro e dopado com  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$

Amostra	Composição
BHZO	$Ba_2HoZrO_{5,5}$
BEZO	$Ba_2EuZrO_{5,5}$
BLZO	$Ba_2LaZrO_{5,5}$
BHTZO	$Ba_2Ho_{0,5}Tb_{0,5}ZrO_{5,5}$
BHTZO1	$Ba_2Ho_{0,1}Tb_{0,9}ZrO_{5,5}$
BLEZO	$Ba_2La_{0,98}Eu_{0,02}ZrO_{5,5}$
BLEZO1	$Ba_2La_{0,96}Eu_{0,04}ZrO_{5,5}$
BLEZO2	$Ba_2La_{0,92}Eu_{0,08}ZrO_{5,5}$

#### 2.1.1 Preparação das amostras pelo método de combustão convencional

O procedimento utilizado envolve uma mistura contendo íons metálicos, como reagentes oxidantes (nitrato), um combustível, como agente redutor e um agente complexante (Fig. 2.1). Para esta mistura redox foram utilizados nitratos, óxidos e um cloreto, contido nas

Tabelas (2.2, 2.4, 2.6, 2.8 e 2.10). Como foram utilizados os óxidos ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ ) em vez de nitratos, então, foi preciso dissolvê-lo em ácido nítrico, pois é insolúvel em água e, assim, obter os nitratos de hólmio e térbio.

O ácido cítrico foi acrescentado na solução como agente complexante. Este, possuindo o número de mols igual à soma dos números de mols dos cátions. Foi testado na maioria dos experimentos a razão de cátions e ácido cítrico somente de 1:1 em mols, com exceção da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ .

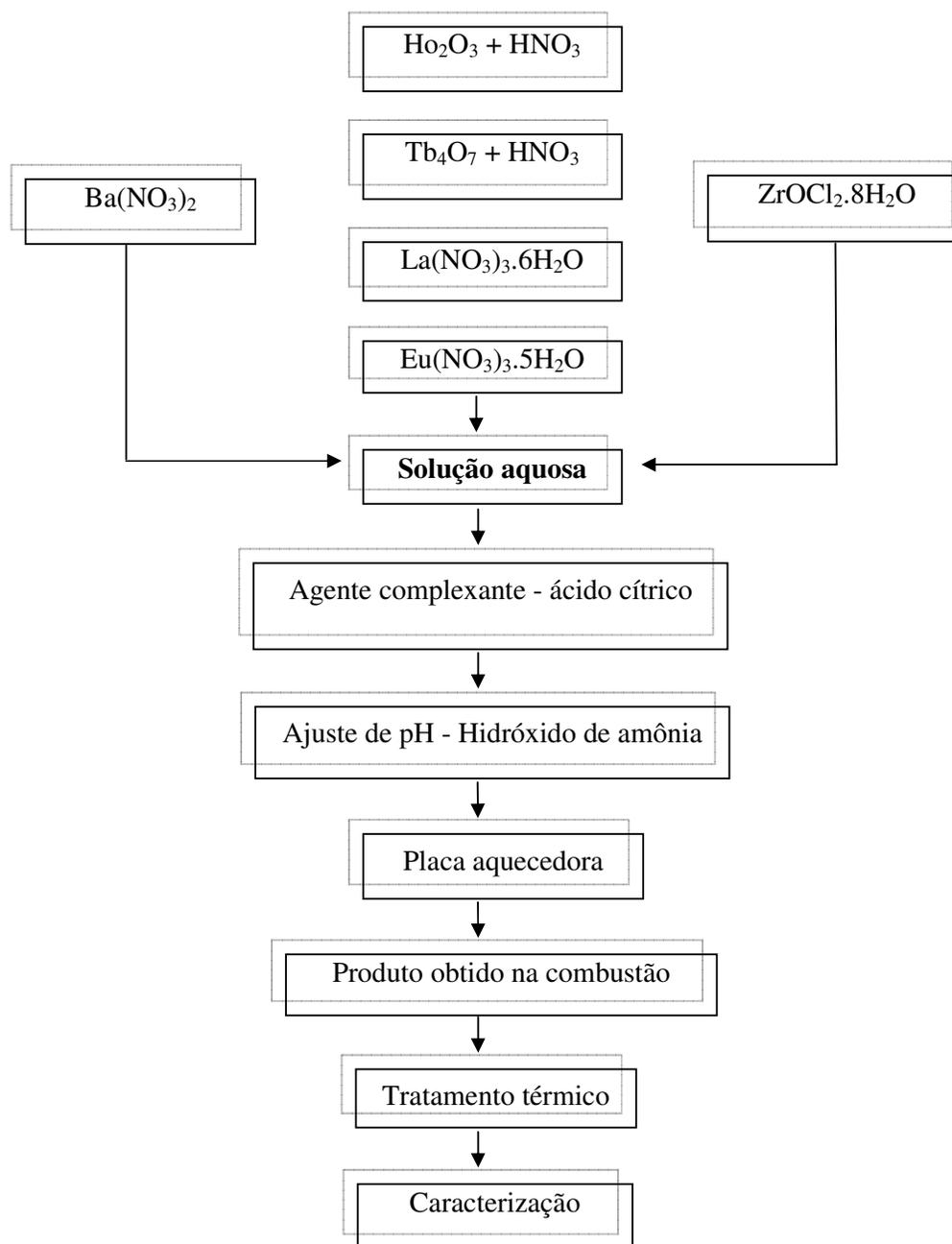


Figura 2.1 - Procedimento utilizado para obtenção das amostras através do método de combustão

A solução contendo, todos os nitratos e o agente complexante foi ajustado com hidróxido de amônia a fim de obter um pH igual a 7. O ajuste do pH da solução é de grande importância, para ocorrer a dissociação do agente complexante, ácido cítrico, e os íons metálicos que são fortemente dependente do pH da solução. Somente quando o pH da solução for superior a 6,4, a reação complexante ocorre completamente (Zhang & Gao, 2004).

A mistura foi feita em diferentes tipos de recipiente, procurando as melhores condições para a combustão. Utilizou-se béquer tipo pirex, recipiente refratários, e o que finalmente foi adotado para todos os experimentos, a cápsula de porcelana. Esse último foi o que melhor se ajustou ao sistema, fornecendo uma distribuição uniforme na temperatura e uma maior resistencia a temperaturas elevadas. A solução já neutralizada foi aquecida sobre uma placa a uma temperatura entre 250 °C e 350 °C, onde entrou em ebulição e tornou-se viscosa (Fig. 2.2 a). Com a continuidade do aquecimento, a solução aumentou de volume tornando-se espumosa (Fig. 2.2 b). Uma grande quantidade de gases começou a se desprender, e foram liberados até ocorrer à auto-ignição (combustão) (Fig. 2.2 c e d). Quando a chama cessou, o produto da combustão foi transferido imediatamente para um almofariz de ágata, onde foi desaglomerado e pastilhado em discos de aproximadamente 5 mm de diâmetro e tratado termicamente a diferentes temperaturas.

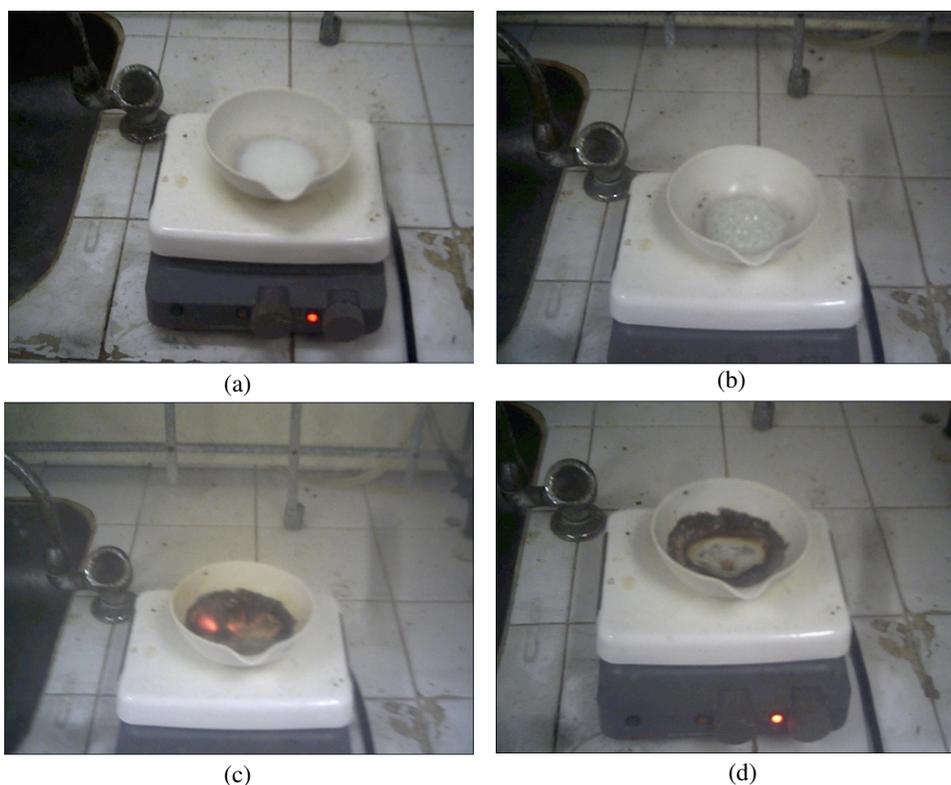


Figura 2.2 - Estágios típicos da síntese de combustão. (a) solução aquosa, (b) evaporação e (c-d) combustão

### 2.1.2 Preparação das amostras pelo método de combustão via mistura sólida

Neste trabalho foi proposto um novo método de combustão, codificado como mistura sólida, Fig. 2.3. Esse método consiste no tratamento individual de cada propelente. A partir da estequiometria do material devidamente calculado, prepararam-se as soluções e ajustou-se a um pH de aproximadamente 7 com a ajuda do hidróxido de amônio. Depois, foram evaporados em uma chapa aquecedora até formar um pó. Seguiu-se o mesmo procedimento para cada uma das soluções. Em seguida reuniram-se todos os pós em um único recipiente (cápsula de porcelana) (Fig. 2.4) e adicionou-se o ácido cítrico (em forma de cristais) na razão molar devidamente calculada assumindo o papel de combustível. Misturaram-se bem todos os pós num almofariz para garantir homogeneidade e em seguida foram adicionados a uma chapa aquecedora, como mencionado no método de combustão (Fig. 2.5).

Observou-se que essa rota de combustão proporcionou uma chama muito alta, de aproximadamente 50 cm (Fig. 2.6). Comparando-se esse método com o convencional, observou-se uma maior liberação de gases e também uma maior chama.

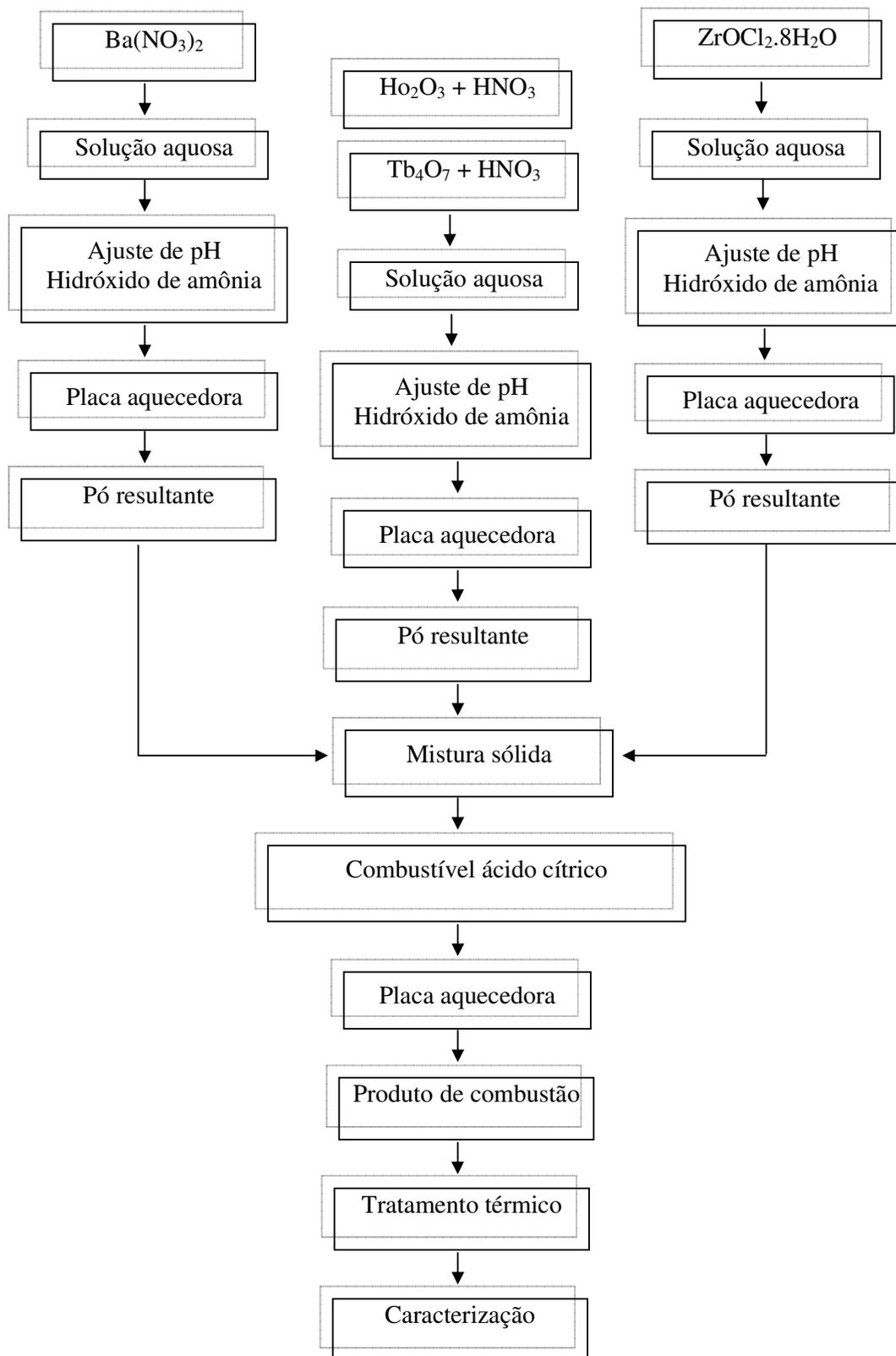


Figura 2.3 - Procedimento utilizado para obtenção das amostras através do método de mistura sólida



Figura 2.4 - Mistura de reagentes



Figura 2.5 - A mistura de reagentes começa espumar

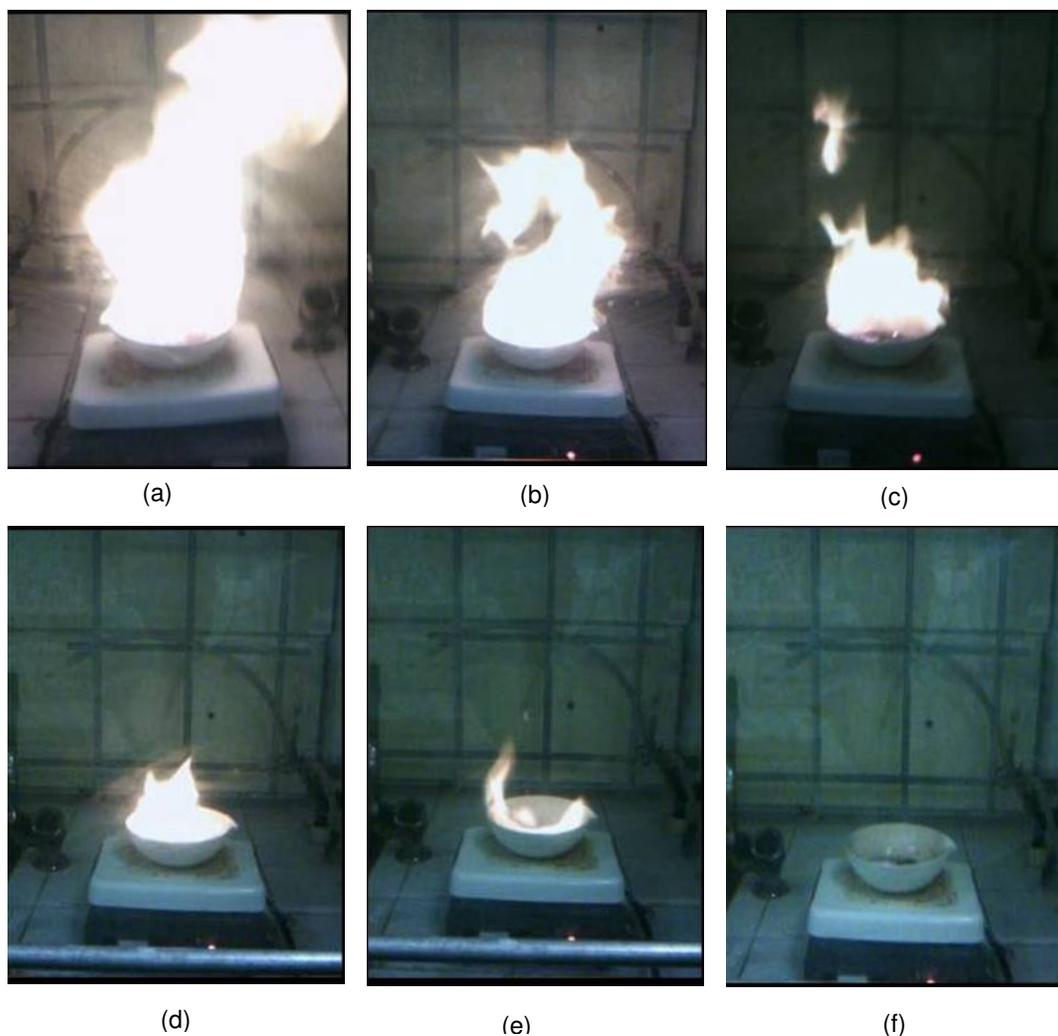


Figura 2.6 - Estágios típicos da síntese de combustão via mistura sólida. (a-e) aquecimento, (f) pó final

### 2.1.3 Preparação de amostras utilizando um forno tubular

O mesmo procedimento aplicado à combustão convencional (Fig. 2.1), foi realizado aqui. A única etapa diferente foi a etapa da combustão, pois, deixou-se à solução aquecendo na chapa até torna-se viscosa (ou seja, perdeu água e provavelmente alguns gases) quando, então foi transferida para um forno tubular ( $\sim 480\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), onde ocorreu a combustão. Em seguida, calcinou-se o material sólido nas temperaturas de  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 h,  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 7 h e  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 8 h, a fim de observar qual a temperatura que melhor se enquadra nos nossos objetivos, ou seja, a que se aproxima mais da fase em estudo.

Foram preparadas amostras de BEZO, BLEZO, BLEZO 1 e BLEZO 2, cuja composição está discriminada na Tabela 2.1.

#### 2.1.4 Preparação de amostras modificando o pH e utilizando um forno tubular

Mesmo fazendo modificações experimentais em relação a variável temperatura, não foi possível obter a fase única da cerâmica BLZO.

Persistindo na busca de uma única fase da cerâmica BLZO, reproduziu-se o procedimento experimental do item 2.1.3 mencionado anteriormente, e modificou-se o pH da solução para os valores de 3 e 11 aproximadamente. Em seguida, calcinou-se a uma temperatura de 1000 °C por 8 h.

#### 2.1.5 Preparação das amostras $Ba_2LaZrO_{5,5}$ utilizando a uréia como combustível

Nesse estudo o processo de síntese envolveu a combustão de uma mistura redutora contendo os íons metálicos desejados, reagentes oxidantes e um combustível como agente redutor (uréia). Os materiais utilizados para a mistura foram: Nitrato de bário P.A -  $Ba(NO_3)_2$ , Óxido de zircônio IV -  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ , Nitrato de lantânio -  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e a uréia -  $CO(NH_2)_2$ . Neste experimento não foi avaliado o pH da solução como os experimentos descritos anteriormente.

A composição inicial da solução contendo os nitratos e a uréia foi baseada na valência total dos reagentes oxidantes e redutores usando os conceitos da química dos propelentes (Jain *et al*, 1981). Carbono, hidrogênio, bário, lantânio e zircônio foram considerados como elementos redutores com as valências de  $4^+$ ,  $1^+$ ,  $2^+$ ,  $3^+$  e  $4^+$ , respectivamente. O oxigênio foi considerado como elemento oxidante com valência  $2^-$  e a valência do nitrogênio foi considerada 0. A valência total calculada dos nitratos metálicos por soma aritmética a partir das valências dos reagentes oxidantes e redutores foi  $35^-$ , o que significa que os nitratos foram fortemente oxidados. A valência calculada da uréia foi  $6^+$ .

As soluções foram preparadas de duas maneiras: estequiometricamente balanceada, ou seja, a soma dos números dos mols dos nitratos igual do combustível (1:1) e a segunda com razões de combustíveis superiores (1:2,5). Duas condições de aquecimento de síntese foram estudadas para as preparações: a primeira foi diretamente aquecida na placa aquecedora em temperatura de aproximadamente 350 °C até acontecer a combustão, e a segunda foi aquecida em uma placa aquecedora até torna-se um gel e então submetida a um forno tubular a uma temperatura de 460 °C.

Não ocorreu a chama (típica da combustão) para nenhum dos dois casos estudados, mas provavelmente os reagentes sofreram decomposição térmica com evolução de gases. Em seguida, calcinou-se o material sólido a uma temperatura de 1000 °C por 8 h e 16 h. E observou-se a formação de muitas fases secundárias além da fase desejada da cerâmica quando esta foi calcinada durante 16 h. Sendo assim, esse procedimento é inviável, pois os resultados se mostraram inferiores aos obtidos na combustão convencional discutido anteriormente.

### 2.1.6 Ba<sub>2</sub>HoZrO<sub>5,5</sub>

Em 2002, Jose e colaboradores (Jose *et al.*, 2000a), (Jose *et al.*, 2000a) prepararam essa cerâmica tanto pelo método do estado sólido quanto pela técnica de combustão. Com base na técnica experimental desses pesquisadores, foi reproduzida a cerâmica BHZO utilizando a técnica de combustão (Fig. 2.1). E, também, foram feitas algumas variações durante o experimento para observar o seu efeito na qualidade do produto final. Os reagentes utilizados para sua confecção estão discriminados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Reagentes utilizados par produção da cerâmica Ba<sub>2</sub>HoZrO<sub>5,5</sub>

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de bário P.A	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,00	VETEC
Óxido de hólmio	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,99	REACTON
Óxicloreto de zircônio IV	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	99,50	VETEC
n-propóxido de zircônio	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> Zr	99,50	VETEC
Ácido cítrico P.A	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	99,50	VETEC
Hidróxido de amônio P.A	NH <sub>4</sub> OH	28,00	VETEC
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65,00	VETEC

Como dito anteriormente foi feito uma série de modificações no procedimento exposto por Jose *et al.* (Jose *et al.*, 2000a), (Jose *et al.*, 2000a), para verificar se havia uma mudança significativa no produto final, devido às modificações que foram submetidas. No total foram feitas cinco experiências, que estão descritas na Tabela 2.3, junto com suas respectivas descrições.

No experimento BHZO 1, o oxícloreto de zircônio foi substituído pelo n-propóxido de zircônio, devido a sugestões de alguns autores, que relataram que a presença do cloro no

reagente oxiclreto de zircônio poderia influenciar no produto final, gerando fases secundárias (Paiva *et al.*, 2005).

Foram utilizadas razões de cátions ( $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Zr}^{4+}$ ) e ácido cítrico de 1:2 no experimento BHZO 2 e 1:3 no experimento BHZO 3, com o intuito de observar o seu desempenho durante a reação. Observou-se no entanto que o aumento da razão de ácido cítrico promoveu o surgimento de fases secundárias.

No experimento BHZO 4 foi utilizada uma mistura sólida e como resultado foi detectada a presença de picos duplos (Fig. 3.10) localizados nas posições pertencente a cerâmica BHZO. Em todos os casos o produto de combustão foram desaglomerados em almofariz e passado em peneira de # 200 (74  $\mu\text{m}$ ).

Em relação à preparação das soluções para a obtenção das cerâmicas BHZO, deve-se destacar que o n-propóxido de zircônio foi diluído em álcool n-propílico, pois quando diluído em água o zircônio precipita.

Os produtos obtido nas combustões foi prensado uniaxialmente num molde metálico sob uma pressão de 350 MPa em forma de um disco circular de aproximadamente 13 mm de diâmetro e 2 mm de espessura, e tratado termicamente nas temperaturas de 1300 °C a 1500 °C por 10 h, para acompanhar a evolução das fases cristalinas.

Tabela 2.3 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$

<b>Experimentos</b>	<b>Descrição</b>	<b>Tratamento térmico</b>
BHZO	Combustão convencional	1400 °C/10 h 1500 °C/10 h
BHZO 1	Substituição de oxiclreto de zircônio por n-propóxido de zircônio	1300 °C/10 h 1400 °C/10 h 1500 °C/10 h
BHZO 2	Razão ácido cítrico: cátions 1:2	1300 °C/10 h 1400 °C/10 h 1500 °C/10 h
BHZO 3	Razão ácido cítrico: cátions 1:3	1300 °C/10 h 1400 °C/10 h 1500 °C/10 h
BHZO 4	Combustão via mistura sólida	1300 °C/10 h 1400 °C/10 h 1500 °C/10 h

2.1.7  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  onde  $x = 0,5$  e  $0,9$  mol de  $Tb^{3+}$ 

O objetivo de dopar a perovskita BHZO com o elemento térbio (Tb) é para analisar o seu efeito nas propriedades luminescentes e estruturais. O elemento térbio possui um raio iônico de 0,92 Å enquanto o do hólmio é igual a 0,89 Å. Como os raios iônicos são muito próximos e as valências são as mesmas, ou seja, 3+, pode-se deduzir que o íon Tb irá substituir o cátion B, que no caso é o Ho, na estrutura cristalina,  $A_2BB'O_6$ . Sendo assim, provavelmente não haverá grandes distorções na rede cristalina. Os reagentes utilizados para sua obtenção estão discriminados na Tabela 2.4. Nesse trabalho foi realizada uma dopagem do íon Tb de 0,5 mol (BHTZO) e 0,9 mol (BHTZO 1), utilizando o procedimento da mistura sólida discriminada na Fig. 2.3. E tratadas termicamente nas temperaturas de 1400 °C e 1500 °C, para acompanhar a evolução das fases cristalinas (Tabela 2.5).

Tabela 2.4 - Reagentes utilizados para produção da cerâmica  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$  onde  $x = 0,5$  e  $0,9$  mol de  $Tb^{3+}$

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de bário P.A	$Ba(NO_3)_2$	99	VETEC
Óxido de térbio	$Tb_4O_7$	99,999	Aldrich
Óxido de hólmio	$Ho_2O_3$	99,99	REACTON
Óxicloreto de zircônio IV	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	99,5	VETEC
n-propóxido de zircônio	$C_{12}H_{27}O_4Zr$	99,5	VETEC
Ácido cítrico P.A	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	VETEC
Hidróxido de amônio P.A	$NH_4OH$	28	VETEC
Ácido nítrico	$HNO_3$	65	VETEC

Tabela 2.5 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica  $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$ , onde  $x = 0,5$  e  $0,9$  mol de  $Tb^{3+}$

Experimentos	Descrição	Tratamento térmico
BHTZO	Combustão via mistura sólida	1400 °C/10 h 1500 °C/10 h
BHTZO1	Combustão via mistura sólida	1400 °C/24 h

2.1.8 Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>

Essa cerâmica foi confeccionada pela primeira vez pelos pesquisadores Jose *et al.*, eles utilizaram tanto o método de estado sólido quanto o método de combustão. Os reagentes utilizados para sua confecção estão discriminados na Tabela 2.6. Baseando-se no procedimento experimental utilizado pelos pesquisadores (Fig. 2.1), foi reproduzido a cerâmica Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub> utilizando a técnica de combustão convencional, BEZO. Em seguida, foi modificado o método de ocorrência da combustão para tentar obter um produto final livre de fases secundárias (Tabela 2.7). Nos experimentos BEZO 1 e BEZO 2 foram realizados a combustão em um forno tubular a uma temperatura de aproximadamente 460 °C. A combustão no forno tubular tem como objetivo verificar a influência da temperatura durante a combustão na formação das fases. As amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 600 °C a 1500 °C, para observar as fases cristalinas (Tabela 2.7).

Tabela 2.6 - Reagentes utilizados par produção da cerâmica Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>

<b>Reagentes</b>	<b>Fórmula química</b>	<b>Pureza (%)</b>	<b>Fornecedor</b>
Nitrato de bário P.A	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	99,0	VETEC
Nitrato de európio	Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O	99,9	Aldrich
Óxido de zircônio IV	ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	99,5	VETEC
Ácido cítrico P.A	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .H <sub>2</sub> O	99,5	VETEC
Hidróxido de amônio P.A	NH <sub>4</sub> OH	28,0	VETEC
Ácido nítrico	HNO <sub>3</sub>	65,0	VETEC

Tabela 2.7 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$

<b>Experimentos</b>	<b>Descrição</b>	<b>Tratamento térmico após combustão</b>
BEZO	Combustão convencional	1550 °C/6 h 1500 °C/15 h
BEZO 1	Combustão em forno tubular	1500 °C/15 h
BEZO 2	Combustão em forno tubular	600 °C/6 h 900 °C/6 h 1000 °C/6 h 1200 °C/6 h 1300 °C/6 h 1400 °C/6 h 1500 °C/6 h

### 2.1.9 $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$

Essa cerâmica também foi obtida pelos pesquisadores Jose *et al.*, pelos métodos de estado sólido e combustão. Seguindo o procedimento discriminado por eles (Fig., 2.1), não foi possível obter amostras de boa qualidade, ou seja, detectou-se a presença de fases secundárias. Sendo assim, algumas variáveis experimentais foram modificadas com o intuito de minimizar ou até exterminar essas fases secundárias. Os reagentes utilizados para sua confecção estão discriminados na Tabela 2.8.

No experimento BLZO, a combustão foi realizada em um forno tubular a uma temperatura de aproximadamente 460 °C, onde se observou a presença de fases secundárias. As amostras foram calcinadas a 800 °C por 8 h, 1000 °C por 7 h e 1000 °C por 8 h, em seguida as amostras calcinadas a 1000 °C por 8 h foram partilhadas novamente e tratadas termicamente nas temperaturas de 1300 °C a 1500 °C por 15 h, para acompanhar a evolução das fases cristalinas, Tabela 2.9. No experimento BLZO 1, a combustão foi realizada também em um forno tubular (~ 460 °C), mas houve uma modificação no experimento que foi a variação do pH, a rota foi descrita na seção 2.1.4. Já no experimento BLZO 2 houve uma modificação que foi a utilização da uréia como combustível, na seção 2.1.5 essa rota foi descrita de maneira bem clara.

Tabela 2.8 - Reagentes utilizados par produção da cerâmica  $Ba_2LaZrO_{5,5}$ 

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de bário P.A	$Ba(NO_3)_2$	99,0	VETEC
Nitrato de lantânio	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0	VETEC
Óxido de zircônio IV	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	99,5	VETEC
Ácido cítrico P.A	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	VETEC
Hidróxido de amônio P.A	$NH_4OH$	28,0	VETEC
Ácido nítrico	$HNO_3$	65,0	VETEC
Uréia	$CH_4N_2O$	-	VETEC

Tabela 2.9 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica  $Ba_2LaZrO_{5,5}$ 

Experimentos	Descrição	Tratamento térmico após combustão
BLZO	Combustão em forno tubular	1300 °C/15 h 1350 °C/15 h 1400 °C/15 h 1500 °C/15 h
BLZO 1	Combustão em forno tubular modificando o pH	1000 °C/8 h
BLZO 1	Combustão em forno tubular utilizando o combustível uréia	1000 °C/8 h

2.1.10  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol de  $Eu^{3+}$ 

As cerâmicas BLZO foram dopadas com o elemento európio (Eu) para analisar o seu efeito nas propriedades luminescentes e estruturais. O íon  $Eu^{3+}$  possui raio iônico igual a 0,95 Å enquanto o íon lantânio ( $La^{3+}$ ) o seu raio é igual a 1,02 Å. Como o elemento Eu possui um raio iônico inferior ao do La ao substituir o cátion B, no caso La, provavelmente não haverá grandes distorções na rede cristalina,  $A_2BB'O_6$ , pois como mencionado anteriormente o seu raio iônico é inferior ao do íon La e suas valências são iguais. Os reagentes utilizados para sua confecção estão discriminados na Tabela 2.10.

Nesse trabalho foi realizada uma dopagem do íon  $Eu^{3+}$  de 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $Eu^{3+}$ , utilizando a técnica de combustão, onde foram classificadas como BLEZO, BLEZO 1 e

BLEZO 2. Esses experimentos foram realizados em num forno tubular. As amostras foram inicialmente calcinadas a 1000 °C por 8 h e em seguida tratadas termicamente nas temperaturas de 1300 °C a 1500 °C por 15 h, para acompanhar a evolução das fases cristalinas (Tabela 2.11).

Tabela 2.10 - Reagentes utilizados par produção da cerâmica  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol de  $Eu^{3+}$

Reagentes	Fórmula química	Pureza (%)	Fornecedor
Nitrato de bário P.A	$Ba(NO_3)_2$	99,0	VETEC
Nitrato de lantânio	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,0	VETEC
Nitrato de európio	$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	99,9	Aldrich
Óxido de zircônio IV	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	99,5	VETEC
Ácido cítrico P.A	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	99,5	VETEC
Hidróxido de amônio P.A	$NH_4OH$	28,0	VETEC
Ácido nítrico	$HNO_3$	65,0	VETEC

Tabela 2.11 – Experimentos utilizados para obtenção da cerâmica  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol

Experimentos	Descrição	Tratamento térmico após combustão
BLEZO	Combustão em forno tubular	1300 °C/15 h 1400 °C/15 h 1500 °C/15 h
BLEZO 1	Combustão em forno tubular	1300 °C/15 h 1400 °C/15 h 1500 °C/15 h
BLEZO 2	Combustão em forno tubular	1300 °C/15 h 1400 °C/15 h 1500 °C/15 h

## 2.2 Técnicas de caracterização utilizadas

Ao longo desse trabalho foram realizadas medidas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise por dispersão de energia de raios-X (EDX), análise de área superficial (BET), espectroscopia de infravermelho, termo-luminescência e também foto-luminescência. No que se segue será discutido de maneira breve cada uma dessas técnicas.

### 2.2.1 Difração de raios-X

Com o intuito de identificar as fases cristalinas, tamanho médio de cristalito e cristalinidade, todas as amostras foram analisadas pela técnica de difração de raios-X (DRX), utilizando um difratômetro SIEMENS D 5000, nas seguintes condições: radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) obtida em 40 kV de corrente e filamento de 40 mA; intervalo de  $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$  passo angular de  $0,02^\circ$  e tempo de exposição de até 1s. Essas análises foram realizadas nas dependências do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

Após a descoberta dos raios-X quase que acidental por Wilhelm Köentgen em 1895 despertou imediatamente o interesse de outros cientistas por esta radiação.

Os raios-X são utilizados na área médica, em radiografias de ossos e outros órgãos, devido ao seu alto poder penetrante. São utilizados também em tratamentos de câncer, por radioterapia. São usados na detecção de falhas estruturais em materiais como aço, concreto, entre outros. No meio científico, os raios-X são utilizados em diversas áreas com várias finalidades, entre elas na cristalografia, onde se estuda a estrutura interna dos materiais através da difração dos raios-X.

Os raios-X são uma radiação eletromagnética de comprimento de onda entre  $\sim 10^{-1} \text{ m}$  e  $\sim 10^{-7} \text{ m}$ . É uma radiação muito penetrante, pouco ionizante e pode atravessar, sem absorção apreciável, meios materiais com espessura bastante grande. Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos, assim como analisar quantitativamente as fases, obter os parâmetros de rede da cela unitária e, conseqüentemente, determinar a estrutura cristalina, medir o tamanho do cristalito, determinar a existência de defeitos ou desordem na estrutura, bem como encontrar ordem de pequeno alcance em sólidos não cristalinos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. As perovskitas cúbicas complexas são policristalina, isto é, materiais com mais de um grão; logo, com contornos de grão.

A obtenção de raios-X para difração envolve a aplicação de tensões da ordem de 35 kV entre um catodo (filamento de tungstênio) e um anodo (alvo metálico), dentro de um sistema com alto vácuo. A Fig. 2.7 mostra um diagrama esquemático de um tubo de raios-X.

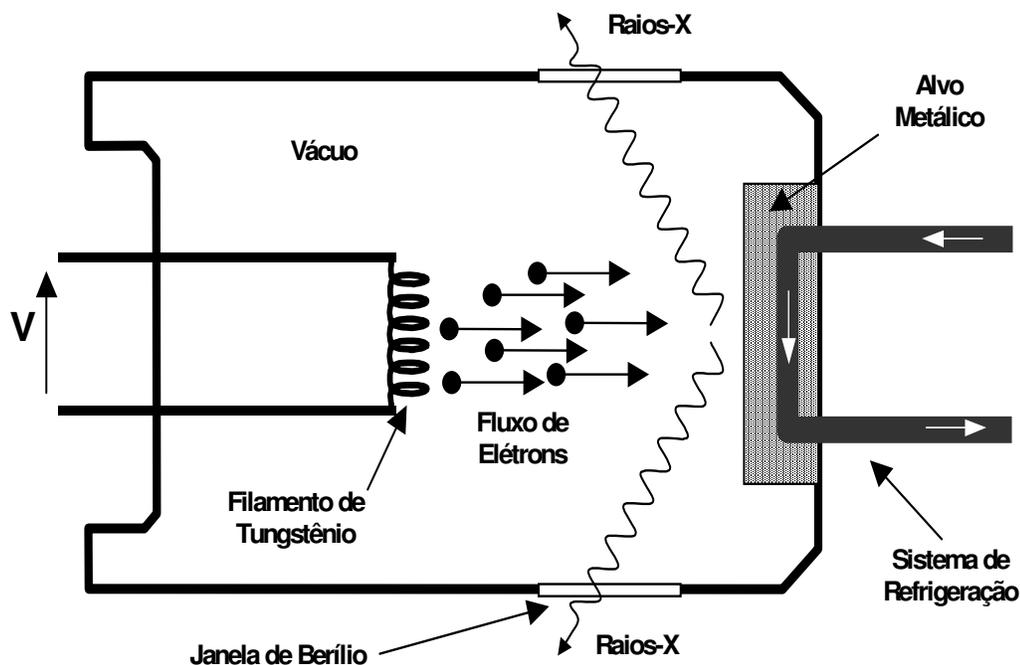


Figura 2.7 - Diagrama esquemático de um tubo para geração de raios-X

Ao ser aquecido, o filamento de tungstênio (catodo) emite elétrons. Devido à elevada diferença de potencial (35 kV), os elétrons liberados são acelerados, ganham energia cinética e movimentam-se em direção ao alvo metálico (anodo) geralmente o cobre. Ao colidirem com o anodo, tais elétrons provocam a emissão de raio-X. Em torno de 98 % da energia cinética dos elétrons é transformada em calor, o que torna necessário o emprego de um sistema de refrigeração do anodo.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (Eq. 2.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

onde  $n$  é um número inteiro;  $\lambda$ , comprimento de onda dos raios-X incidentes;  $d$ , a distância interplanar e  $\theta$ , o ângulo de difração. A Fig. 3.8 mostra os raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento  $d$ .

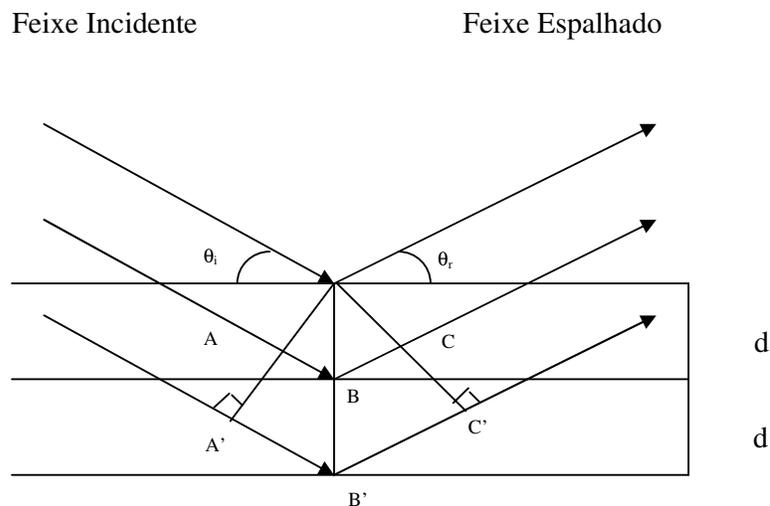


Figura 2.8 - Raios-X incidentes e espalhados por planos cristalográficos de espaçamento  $d$

Em ângulos de incidência diferentes do ângulo de Bragg os feixes refletidos estão fora de fase e interferem destrutivamente. Como estamos lidando com amostras policristalinas temos um grande número de cristais pequenos (grãos). Estes pequenos cristais são aleatoriamente distribuídos de forma que as reflexões de Bragg de todos os planos das estruturas cobrem uma grande variedade angular. Assim, para que todas as reflexões sejam gravadas varia-se o ângulo entre o canhão de raios-X e o detector ( $2\theta$ ). O detector converte a intensidade dos raios-X difratados em pulsos elétricos. O número de pulsos elétricos por unidade de tempo é diretamente proporcional à intensidade de radiação, e é avaliado por um contador eletrônico. O resultado obtido vem na forma de um difratograma de raios-X, isto é, um gráfico de intensidade versus  $2\theta$  onde cada pico de intensidade no espectro corresponde a uma família de plano da estrutura que obedeceu a lei de Bragg e permitiu a interferência construtiva dos raios-X espalhados. Assim, cada fase cristalina possui seu próprio padrão de difração, e este consegue ser usado como uma assinatura para propósitos de identificação.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X, para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina).

### 2.2.2 Método de Scherrer

O tamanho médio de cristalito pode ser determinado por meio de medidas de difração de raios-X (Kodaira, 2003). A informação sobre o tamanho médio de cristalito  $D(hkl)$  numa

dada direção cristalográfica  $hkl$ , pode ser obtido da largura a meia altura do pico de difração. A deconvolução entre o alargamento causado pelo tamanho do grão e pelo instrumento de medida é uma função gaussiana, temos:

$$B^2 = \beta^2 + b^2 \quad (2.2)$$

Onde  $B$  é a largura da reflexão medida da amostra,  $b$  é a largura a meia altura da reflexão medida do padrão e  $\beta$  é o alargamento causado pelo efeito de tamanho de grão. O tamanho de cristalito numa dada direção ( $hkl$ ) pode ser determinada pela equação de Scherrer (Henley *et al.*, 2004).

$$D_{(hkl)} = \frac{0,89\lambda}{(\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)})} \quad (2.3)$$

O tamanho de cristalito foi calculado nesse trabalho baseando-se na largura do maior pico pertencente à fase perovskita (em torno de  $30^\circ$ ) de cada espectro de difração. A largura do pico foi medida com ajuda do software Pmgr que mediante o ajuste, reconhece e calcula os dados de cada pico, tais como posição exata e largura a meia altura.

### 2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos (Ohring, 1992). Apresenta uma excelente profundidade de campo, permite a análise de superfícies irregulares, como superfícies de fratura, pois possui um limite de resolução teórico de aproximadamente  $100 \text{ \AA}$ . Pode-se estudar qualquer tipo de superfície, desde que seja boa condutora elétrica e estável em vácuo.

O objetivo principal de caracterizar nossas amostras por MEV é avaliar o estado de aglomeração, caracterização de sua microestrutura, a homogeneidade de forma e tamanho das partículas, tamanhos de grãos e porosidade.

As medidas de microscopia foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura comercial da JEOL modelo JSN-5900 usando como detector um filme fino amorfo de berílio com resolução de 128 eV, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE.

As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro para tornarem-se condutora (Fig. 2.9). Depois foram coladas no suporte do microscópio com tinta de carbono

para assegurar um caminho condutor entre a amostra e o alvo. Fazendo isto, garante-se que as amostras estão aterradas, evitando assim o possível acúmulo de cargas eletrostáticas na superfície da amostra.

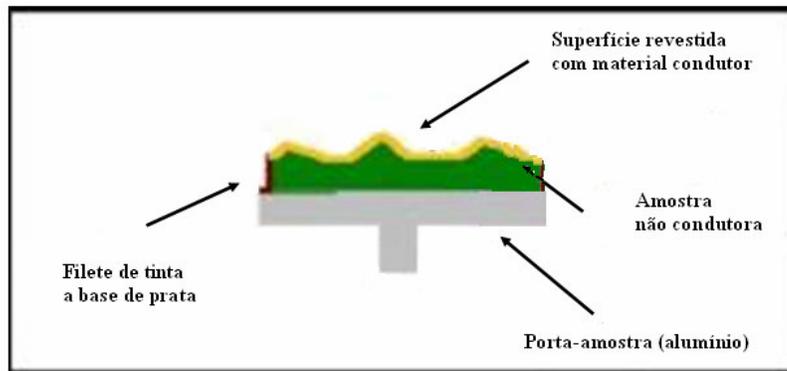


Figura 2.9 - Preparação de uma amostra para ser analisada no MEV

#### 2.2.4 Análise por dispersão de energia de raios-X (EDX)

A análise por dispersão de energia de raios-X (EDX) é uma técnica muito útil para a caracterização elementar da estrutura da superfície dos materiais, com esta técnica é possível detectar quase todos os elementos da tabela periódica desde que estejam presentes na amostra em quantidade maior que 5 % e tenham número atômico maior que o do berílio ( $Z = 4$ ). Esta técnica possibilita determinar a estequiometria das fases presente na amostra.

As medidas de EDX foram feitas usando uma aceleração de voltagem acima de 20 kV com corrente do feixe de 84  $\mu\text{A}$  com um tempo de contagem de 60s podendo detectar elementos com  $Z > 4$ . O detector utilizado nos experimentos é da NORAN, que utiliza o software Vantage. Esse detector é um acessório pertencente ao microscópio eletrônico de varredura mencionado anteriormente.

#### 2.2.5 Análise de área superficial BET

Para a determinação da área superficial específica (Zhang *et al.*, 2003), foi utilizado o método de adsorção de nitrogênio/hélio desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET). A partir de isotermas de adsorção de gases sobre os pós ou materiais cerâmicos, pode-se obter as características das suas texturas. Estas medidas compreendem o conjunto de informações

que definem a morfologia do pó, que são o tamanho dos poros e a área de superfície específica. Todos os pós foram analisados em um equipamento modelo GEMINI- 2370 (Micromeritics), pertencente ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos.

Esta técnica também foi usada para estimar o tamanho médio da partícula (diâmetro esférico equivalente) por meio da equação 2.2:

$$D_{\text{BET}} = \frac{6}{D_t S_{\text{BET}}} \quad (2.2)$$

Onde,

$D_{\text{BET}}$  = diâmetro esférico equivalente (nm);

$D_t$  = densidade teórica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$S_{\text{BET}}$  = área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).

### 2.2.6 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção mais utilizada na espectroscopia infravermelha está situada entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . As amostras  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  puro e dopado com 0,02, 0,04 e 0,08 em mol de  $\text{Eu}^{3+}$  foram analisadas por espectroscopia no infravermelho ao longo de todo processamento. Analisaram-se os produtos após a combustão, calcinação ( $1000 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ ) e sinterização ( $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$ ) para acompanhar a formação das ligações metal oxigênio dos óxidos ou de compostos intermediários como carbonatos. As amostras foram preparadas por diluição em KBr e prensadas na forma de pastilhas. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier da Bruker modelo IF66, na região entre  $4000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$ . A resolução espectral foi de  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Este equipamento pertencente ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

### 2.2.7 Termo-luminescência e luminescência

A realização das medidas dosimétricas seguiu o seguinte procedimento: as amostras foram aquecidas até uma temperatura de  $400^\circ\text{C}$  por 60 min a fim de apagar quaisquer informações restantes. Em seguida todas as amostras foram irradiadas ao mesmo tempo com

um TLD-100, com raios-X que variou de 21 até 80 keV, e variou de 2 Gy até 10 Gy. A resposta de TL foi medida em um leitor de Victoreen TLD, Modelo 2800 M usando uma taxa de aquecimento de  $8^{\circ} \text{Cs}^{-1}$  em uma atmosfera de nitrogênio e uma temperatura de aquecimento de até 593 K (320°C).

Os espectros de emissão e excitação de todas as amostras foram obtidos utilizando uma lâmpada de xenônio (150 W) para fazer a excitação num espectrofotômetro Jobin Ivon Ramanor U1000 modelo H-10, com monocromador duplo Jobin Ivon modelo U1000 de 1 m. Os espectros das amostras  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  foram obtidos a temperatura ambiente ( $\sim 298 \text{ K}$ ), na região espectral de 5000 – 7200 Å, com excitação na região ao ultravioleta em 254 nm. Enquanto que as amostras  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  foram registradas de 5000 a 6800 Å. Estes equipamentos pertencem ao Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 3.1 Caracterização estrutural

##### 3.1.1 Busca da rota de preparação adequada para a perovskita $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$

Como mencionado na seção 2.1.6, foram realizadas cinco experimentos diferentes para obtenção dessa cerâmica, representadas como BHZO n. A razão de executar essas cinco experiências teve como intuito obter uma perovskita com fase única, ou seja, sem a presença de fases secundárias.

Observou-se que as modificações durante a preparação influenciam o resultado final.

##### BHZO: Método de combustão convencional

A Fig. 3.1 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós como preparados e após tratamentos térmicos a 1400 °C e 1500 °C por 10 h. A linha vertical na parte inferior do espectro corresponde às posições dos picos do difratograma do banco de dados do JCPDS. Analisando o difratograma pertencente ao pó, logo após combustão, verifica-se a presença de muitos traços de impurezas, e também a ausência de alguns picos principais da fase, observando-se apenas os picos mais intensos. Poranto, a reação de combustão não leva diretamente a fase de interesse. Após submeter o pó obtido na combustão aos tratamentos térmicos de 1400° C e 1500° C por 10 h algumas fases secundárias desapareceram e os picos pertencentes à fase principal tornam-se mais pronunciados. Os difratogramas apresentados abaixo (Fig. 3.1), revelam que o resultado mais satisfatório foi obtido após realizar um tratamento térmico a 1400 °C, onde apresentou uma fase cristalina da perovskita BHZO. Entretanto, ao submeter um tratamento térmico a 1500 °C, notou-se tanto o enriquecimento de fases secundárias, indexadas como óxido de hólmio ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ), como a redução da intensidade dos picos majoritários pertencentes à perovskita. Imagina-se então, que o aumento da temperatura propicia a evolução das fases secundárias. As temperaturas foram escolhidas baseando-se no artigo reportado por Jose et al. (Jose *et al.*, 2002 b).

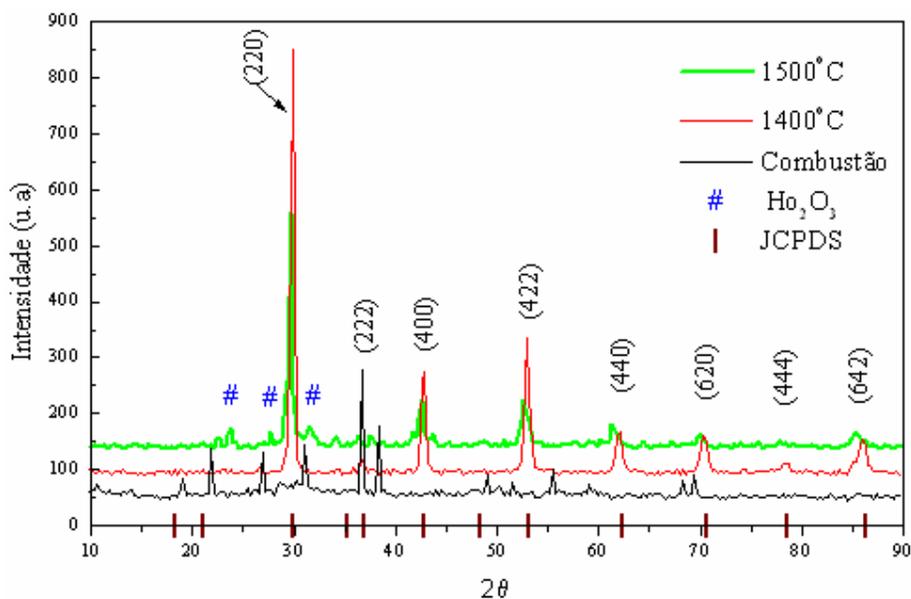


Figura 3.1 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos - BHZO

Esse processo foi reproduzido 3 vezes na íntegra baseando-se no artigo de Jose et al., mas, não foi possível obter os resultados apresentados por esse grupo indiano, pelo menos da maneira reportada por eles, onde obtiveram a fase perovskita logo após o processo de combustão. Os difratogramas de raios-X após combustão (Fig. 3.1), que foram obtidos nesse trabalho são totalmente diferente do reportado por eles (Fig 3.2), uma vez que esses não revelam a presença de nenhum tipo de impureza. Apenas são evidenciados os picos relevantes da perovskita. Através de uma vasta revisão bibliográfica evidenciou-se que os difratogramas de raios-X do pó da combustão em perovskitas sempre aparecem fases secundárias, que somente desaparece quando submetidos a tratamentos térmicos como reportados nos trabalhos de Cong et al., (Cong et al., 2003) e Venkatesan et al., (Venkatesan e al., 2002).

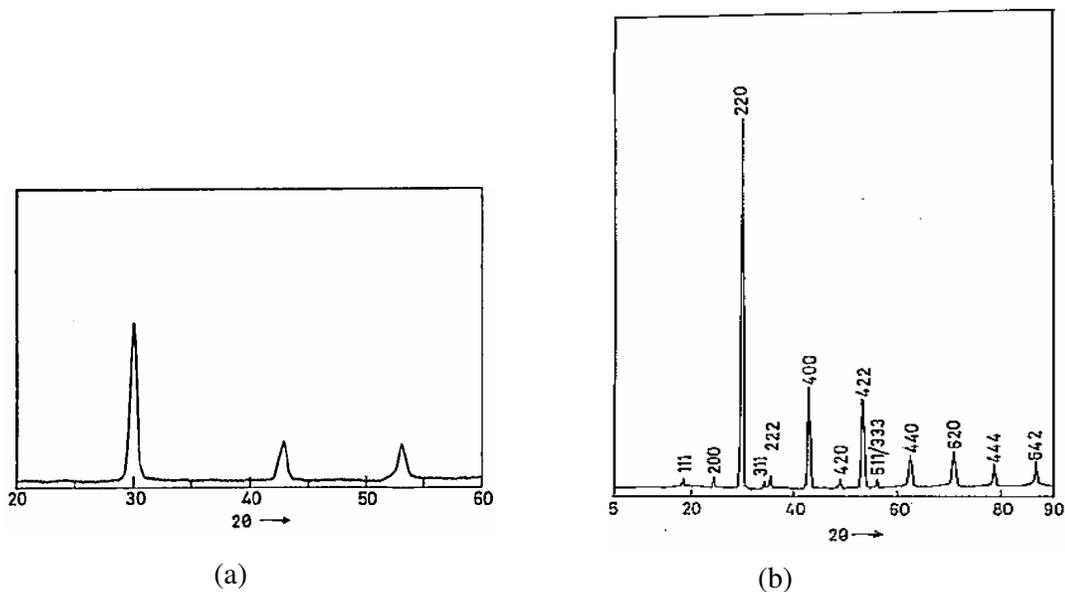
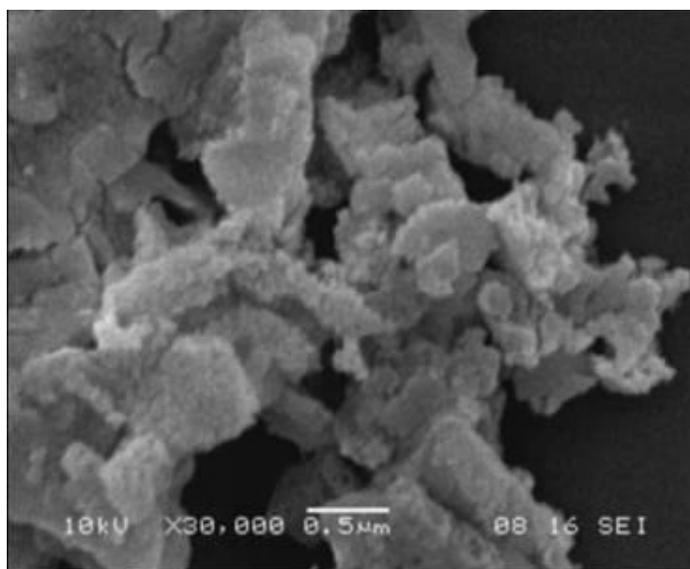
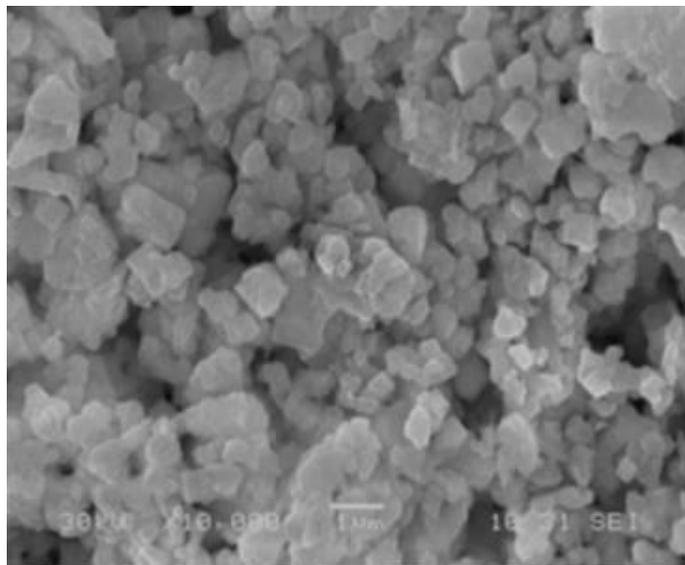


Figura 3.2 –  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5.5}$  – Difratoograma de raios-X para (a) o produto de combustão, (b) após sinterização a  $1500^\circ\text{C}/10\text{h}$  (Jose *et al.*, 2002 b)

Por meio da micrografia (Fig. 3.3 (a)), pode-se observar que, após a combustão, as partículas tendem a se aglomerar, mesmo sem ter sido submetido a qualquer tratamento térmico. A análise microestrutural obtida a partir da MEV das amostras BHZO sinterizadas a  $1400^\circ\text{C}$  (Fig. 3.3 (b)), revelou uma microestrutura homogênea em relação aos tamanhos médios e distribuição de grãos quando utilizado elétrons secundários na superfície da amostra.



(a)



(b)

Figura 3.3 – Micrografia BHZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h

Como não foi possível obter uma fase pura da perovskita BHZO seguindo o procedimento experimental proposto por Jose *et al.*, e como só existe este grupo de pesquisadores trabalhando com essas perovskitas, então conclui-se que aquele grupo não reportaram o processo corretamente, ou não é possível mesmo, obter a fase perovskita complexa num só passo, sendo necessário sempre um tratamento térmico adicional. Como também nenhum outro grupo reproduziu essa cerâmica, então, será discutido logo após outros experimentos variando-se os parâmetros da reação, buscando uma melhora na estrutura do material.

#### BHZO 1: n-propóxido de zircônio

A proposta desse experimento foi buscar uma fase única da cerâmica BHZO. O oxiclreto de zircônio foi substituído pelo n-propóxido de zircônio, devido a sugestões de alguns autores, que relataram que a presença do cloro no reagente oxiclreto de zircônio poderia influenciar no produto final, gerando fases secundárias (Paiva *et al.*, 2005), (Vieira *et al.*, 2005). A única diferença do experimento anterior para esse é a substituição do n-propóxido de zircônio pelo oxiclreto de zircônio.

Os difratogramas das amostras obtidas através do processo de combustão são mostrados na Fig. 3.4. Observa-se que o aumento da temperatura de sinterização está

relacionado com o aumento da cristalinidade, formando assim uma estrutura perovskita cúbica complexa com fórmula geral  $A_2BB'O_6$ .

O resultado mais satisfatório foi obtido após realizar um tratamento térmico a uma temperatura de 1500 °C, ao passo que no experimento anterior (BHZO) a temperatura foi de 1400 °C para o mesmo tempo, 10 h.

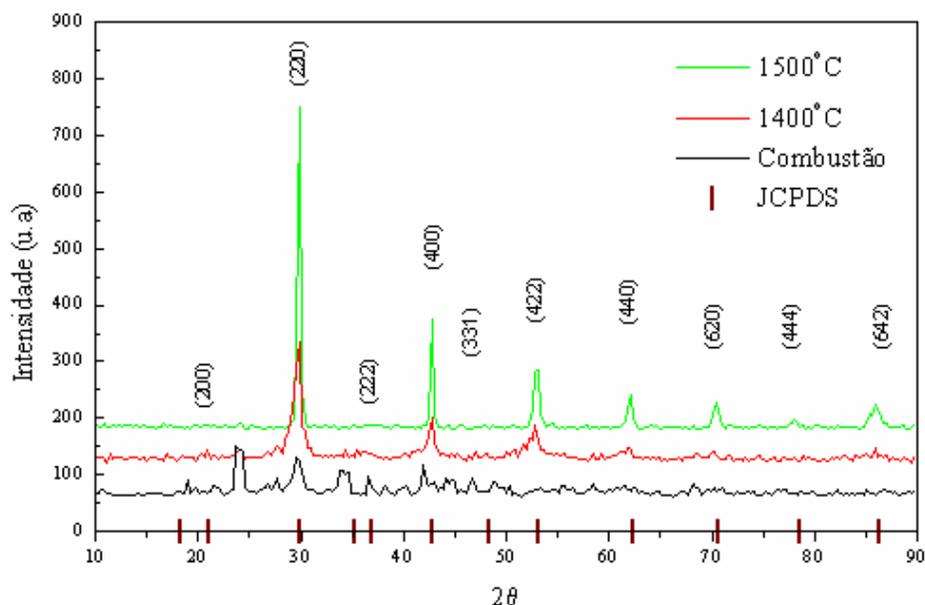
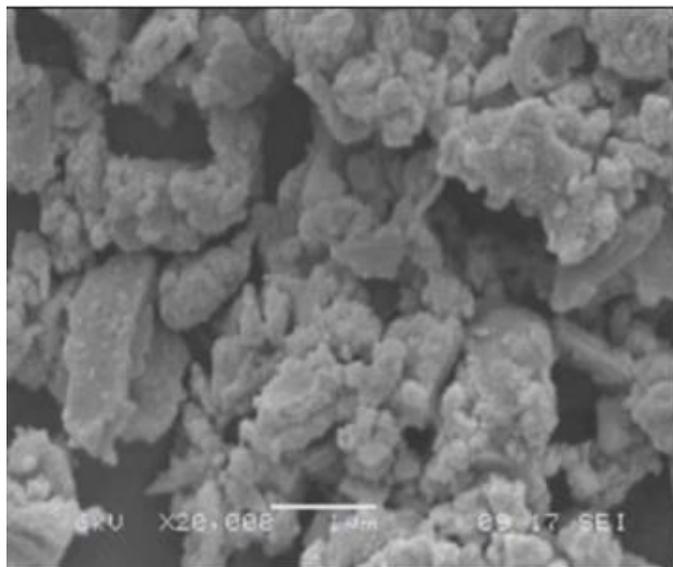
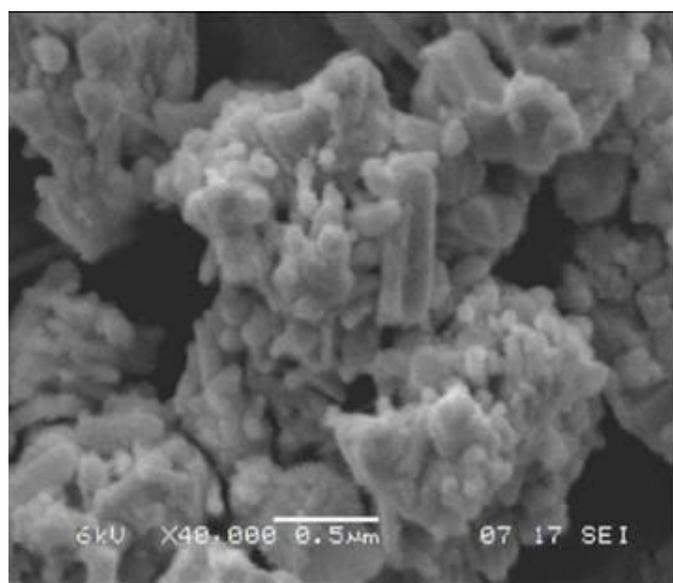


Figura 3.4 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 1

Os resultados obtidos por MEV são apresentados na Fig. 3.5. Observa-se na micrografia da Fig. 3.5 (a) que as partículas tendem a se aglomerar durante a síntese. A presença de grãos isolados altamente sinterizados, pode ser atribuída à temperatura desigual em diferentes zonas do gel no momento que estava ocorrendo à combustão. Durante o processo observou-se que a faísca, típica do método, ocorreu em pontos localizados, tornando necessário misturar o pó para que a faísca atingisse a sua totalidade. Após o tratamento térmico (Fig. 3.5 (b)), observa-se uma microestrutura relativamente homogênea em relação aos tamanhos de grãos e a presença de grãos com formato de agulhas quando utilizado elétrons secundários na superfície da amostra, para as demais amostras no decorrer desse trabalho seguirá o mesmo procedimento, ou seja, a utilização de elétrons secundários na superfície da amostra.



(a)



(b)

Figura 3.5 – Micrografia BHZO 1: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1500 °C/10 h

#### BHZO 2: razão ácido cítrico 1:2

Observou-se no experimento BHZO 1 que a presença de fases secundárias não se deve ao elemento cloro, pois os picos permaneceram na estrutura, só que em intensidades menores. Sendo assim, foi descartado o uso do n-propóxido de zircônio no processo de combustão. Então, foi sugerido outro caminho, desta vez baseado-se na relação entre a proporção molar

cátions: ácido cítrico. O ácido cítrico tem a função de agente complexante. Como nos experimentos anteriores trabalhou-se com uma proporção molar cátions:ácido cítrico de 1:1, então decidiu-se testar a proporção 1:2 no experimento BHZO 2, para observar a sua influência. Assim, seguiu-se as sugestões de diversos autores que estudaram a razão molar cátions:combustíveis em seus sistemas (Setz et al., 2005), (Zhang & Gao, 2004), (Costa et al., 2001).

Através da micrografia apresentada na Fig.3.7 (a), observa-se que as partículas tendem a se unir formando aglomerados com morfologia irregular na forma de placas e são constituídos de pequenas partículas adsorvidas na superfície dos aglomerados. Essas pequenas partículas foram identificadas como sendo óxido de hólmio (ver difratogramas da Fig. 3.6). Como essas partículas são muito pequenas em relação à matriz, então não foi possível identifica-las por análise de EDX, pois o resultado não seria totalmente confiável. Quando as amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 1400 °C (Fig. 3.7 (b)), observou-se uma uniformidade de tamanho e formato de grãos nas amostras. Porém, os raios-X correspondentes (Fig. 3.6) apresentam tanto picos característicos da perovskita, quanto de impurezas. É bastante claro que o aumento da temperatura proporciona o crescimento dos picos de impurezas. Em relação à microestrutura após tratamento térmico observa-se um resultado muito favorável nesse experimento, mas ainda não foi atingido o objetivo principal que é de eliminar as impurezas geradas durante o processo.

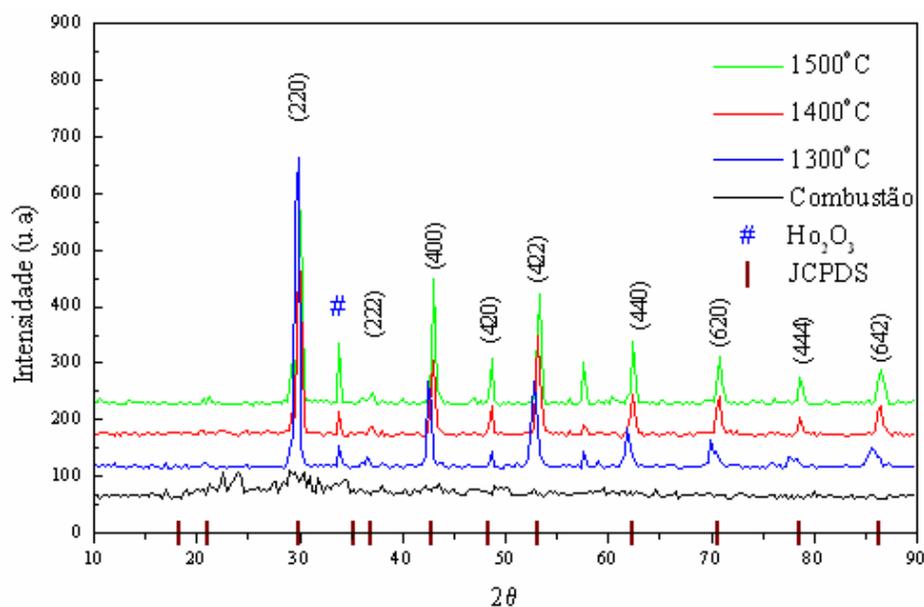
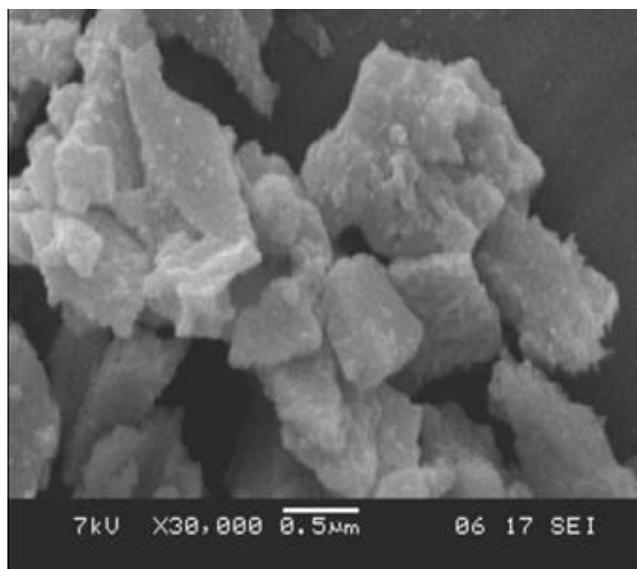
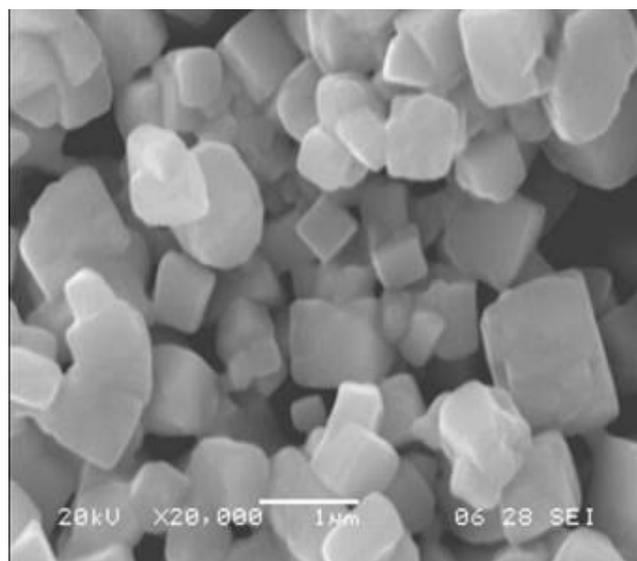


Figura 3.6 - Comparação dos espectros de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 2



(a)



(b)

Figura 3.7 – Micrografia BHZO 2: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400°C/10h

### BHZO 3: razão ácido cítrico 1:3

Prosseguindo com o estudo da influência do ácido cítrico nas propriedades do material, a razão de cátions e ácido cítrico a ser estudada agora será de 1:3.

A Fig. 3.8 exibe em seus difratogramas picos característicos da perovskita acompanhado também da presença dos picos de impurezas (óxido de hólmio). Observa-se que

ao aumentar a temperatura no sistema ocorre o fortalecimento dos picos de impurezas, tornando-se cada vez mais nítidos.

Através das micrografias das amostras obtida no experimento BHZO 3 (Fig. 3.9 (a)), observa-se a formação de aglomerados com morfologia irregular em forma de placas e pequenas partículas adsorvidas na superfície, novamente, óxido de hólmio (ver difratograma da Fig. 3.8).

A análise microestrutural obtida a partir da MEV das amostras BHZO 3 sinterizadas na temperatura de 1400 °C/10 h (Fig. 3.9 (b)), revelou uma microestrutura sem formato definido quando se aumentou a quantidade do complexante no sistema (na relação de nitratos: ácido cítrico de 1:3). Quando se compara as micrografias da Fig. 3.9 com a da Fig. 3.7, observa-se que a adição de ácido cítrico na proporção de 1:3 no sistema, mudou completamente o formato da microestrutura em relação às outras amostras cuja relação, nitrato: ácido cítrico foi de 1:2.

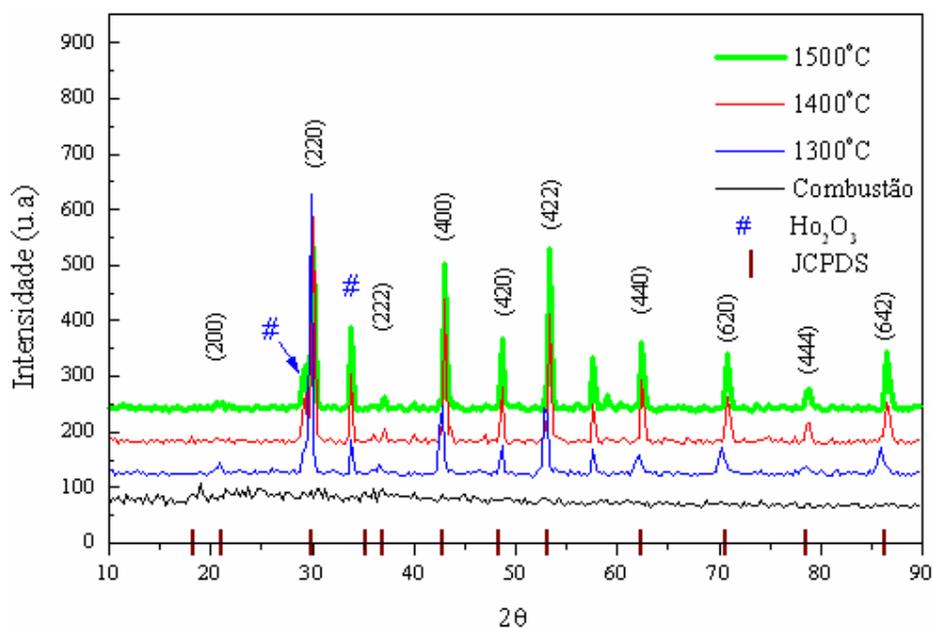
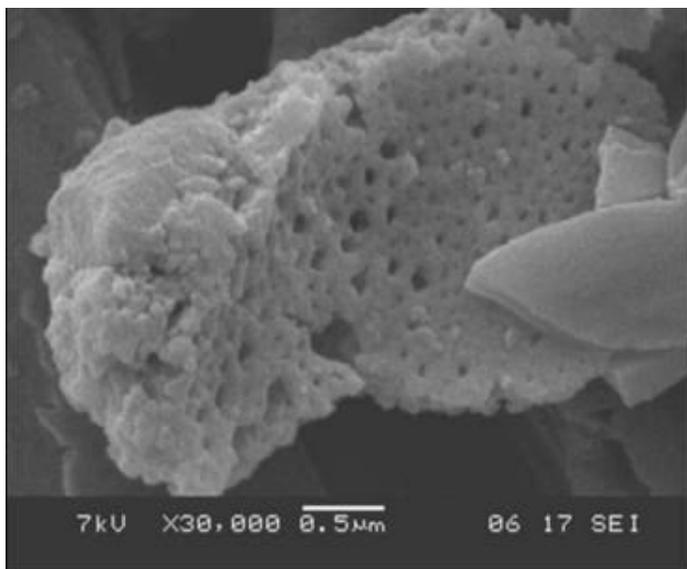
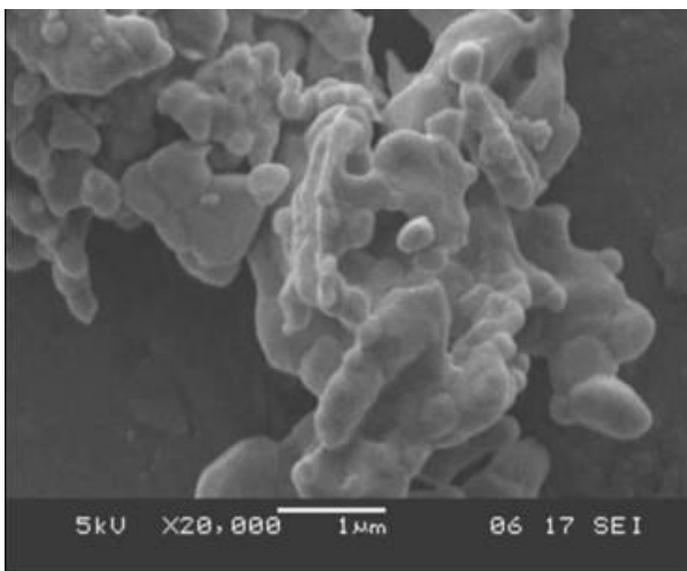


Figura 3.8 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 3



(a)



(b)

Figura 3.9 – Micrografia BHZO 3: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h

#### BHZO 4: mistura sólida

A mistura sólida é o nome dado para esse novo experimento que envolve o processo de combustão e a cerâmica que se pretende obter.

As diferentes soluções aquosas contendo bário, hólmio e zircônio, foram ajustadas, uma a uma, com hidróxido de amônio a fim de obter um pH em torno de 7. Depois que foi

evaporado o líquido de cada solução na placa aquecedora, misturou-se todos os pós em uma única cápsula de porcelana e acrescentou-se o ácido cítrico. Seguiu-se, então, o procedimento mencionado no fluxograma da Fig. 2.3.

Os raios-X tanto do produto da combustão quanto das amostras tratadas termicamente estão presentes na Fig. 3.10. Analisando os difratogramas, observa-se a presença de picos duplos exatamente nas posições típicas da perovskitas em estudo. Provavelmente isso ocorreu devido à formação de uma sub-rede.

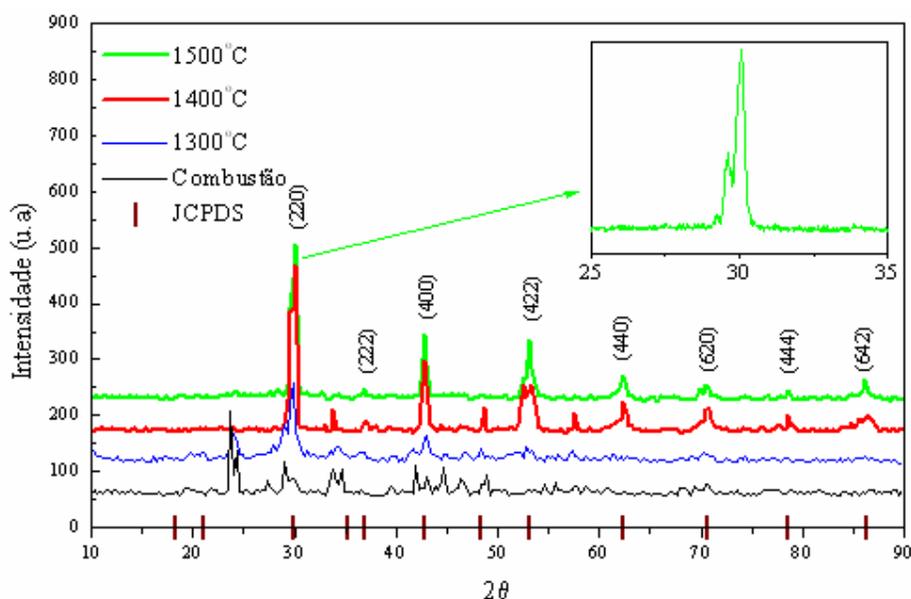
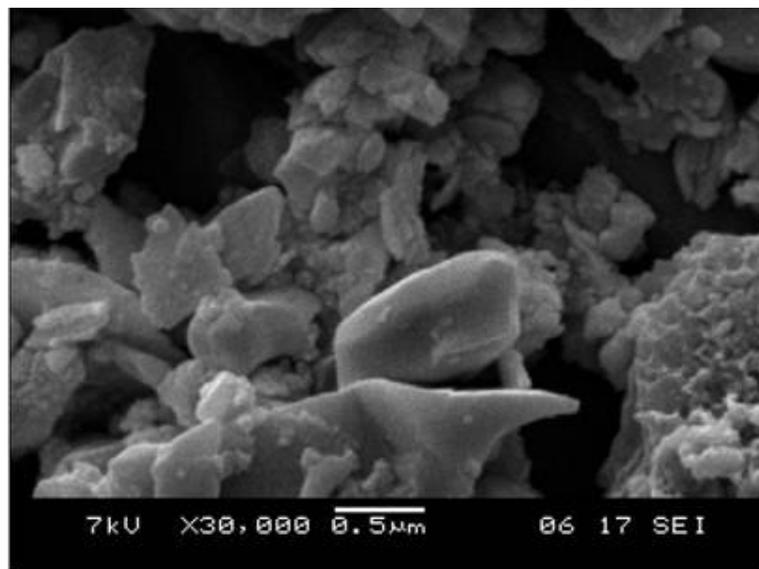


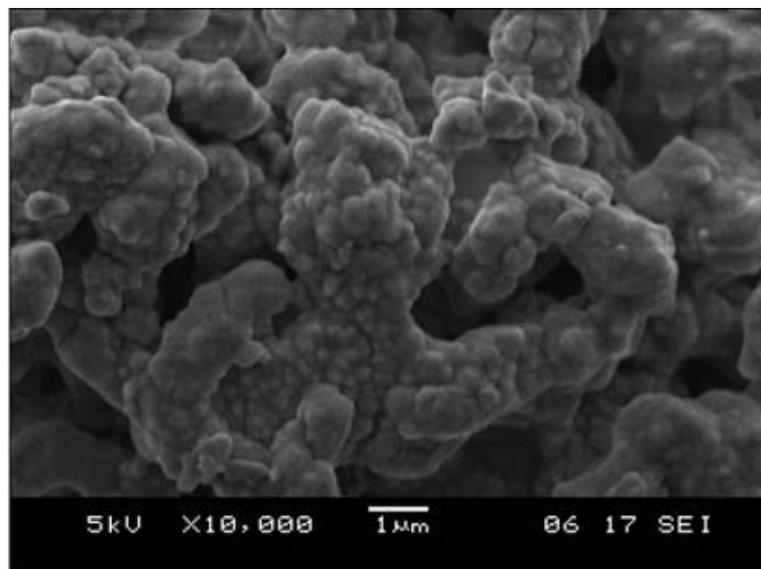
Figura 3.10 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHZO 4

As Figs. 3.11a e b apresentam a morfologia dos pós do sistema BHZO 4 obtida por MEV. Através da micrografia da Fig. 3.11a, observa-se tanto a presença de partículas isoladas com pré-sinterização quanto partículas sem pré-sinterização. Provavelmente, isso ocorreu devido à temperatura desigual no momento da combustão. A região que permaneceu por um período de tempo (aproximadamente 10 segundos) em maior contato com a chama adquiriu esse aspecto “sinterizado”, já às outras regiões como não tiveram esse tempo, então, não obteve essa característica. As partículas sem pré-sinterização apresentaram morfologia regular e as pre-sinterizadas, morfologia um tanto irregular, possivelmente devido à maior temperatura de combustão alcançada. As amostras tratadas termicamente (Fig 3.11b), revelaram uma microestrutura mais homogênea em relação aos tamanhos e distribuição de grãos, mas completamente diferente das obtidas pelas demais rotas.

Em resumo, esse novo método também não forneceu um resultado satisfatório na fabricação das amostras, sendo assim, os melhores resultados foram adquiridos pela combustão convencional, ou seja, BHZO.



(a)



(b)

Figura 3.11 – Micrografia BHZO 4: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1400 °C/10 h

### 3.1.2 $Ba_2Ho_{1-x}Tb_xZrO_{5,5}$ onde $x=0,5$ e $0,9$ mol de $Tb^{3+}$

Como parte do estudo de materiais tipo perovskita dupla, foi proposta a dopagem do material, como já discutido na seção 2.1.7. Essas amostras foram obtidas por meio da mistura sólida. A dopagem utilizada de térbio foi igual a  $x = 0,5$  e  $0,9$  mol de  $Tb^{3+}$ .

#### $Ba_2Ho_{0,5}Tb_{0,5}ZrO_{5,5}$

A Fig. 3.12 apresenta os difratogramas tanto do produto de combustão quanto das amostras tratadas termicamente. Foi possível verificar a presença de picos duplos exatamente nas posições típicas da perovskitas em estudo, mesmo com o aumento da temperatura, como observado no sistema BHZO 4, seção 2.1.2, quando se utilizou o mesmo método de mistura sólida. Provavelmente o motivo desses picos duplos seja a formação de uma sub-rede.

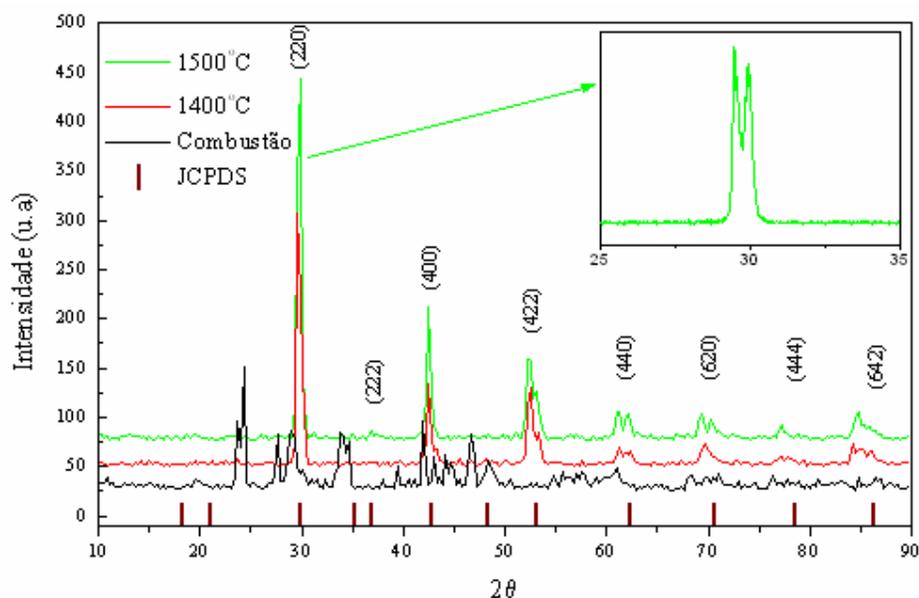


Figura 3.12 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHTZO

As micrografias de MEV das perovskitas BHTZO submetidas a um tratamento térmico de  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}/10\text{ h}$  a partir do pó obtido através da mistura sólida está presente na Fig. 3.13. Observou-se na micrografia uma microestrutura mais homogênea em relação aos tamanhos e distribuição de grãos.

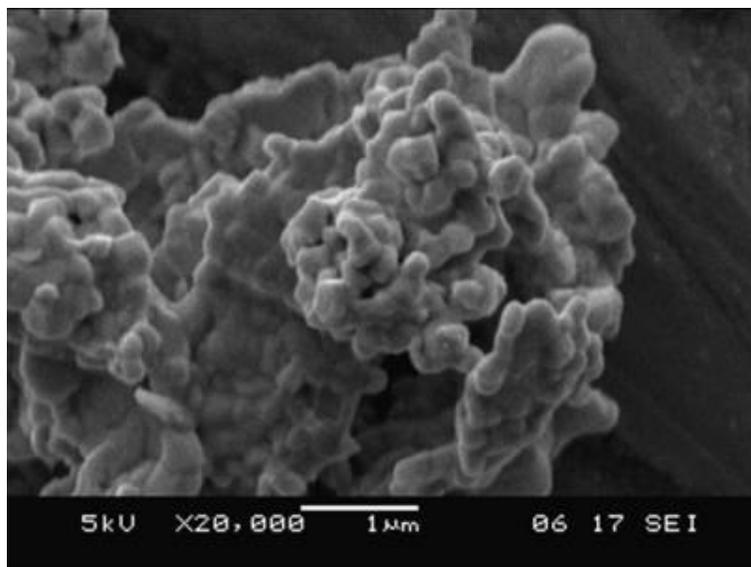
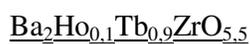


Figura 3.13 – Micrografia BHTZO: após tratamento térmico de 1400 °C/10 h



A Fig. 3.14 apresenta os difratogramas de raios-X dos pós resultantes da mistura sólida. Os pós foram submetidos a um tratamento térmico de 1400 °C por 24 h e constatou-se uma fase cristalina da perovskita BHTZO1.

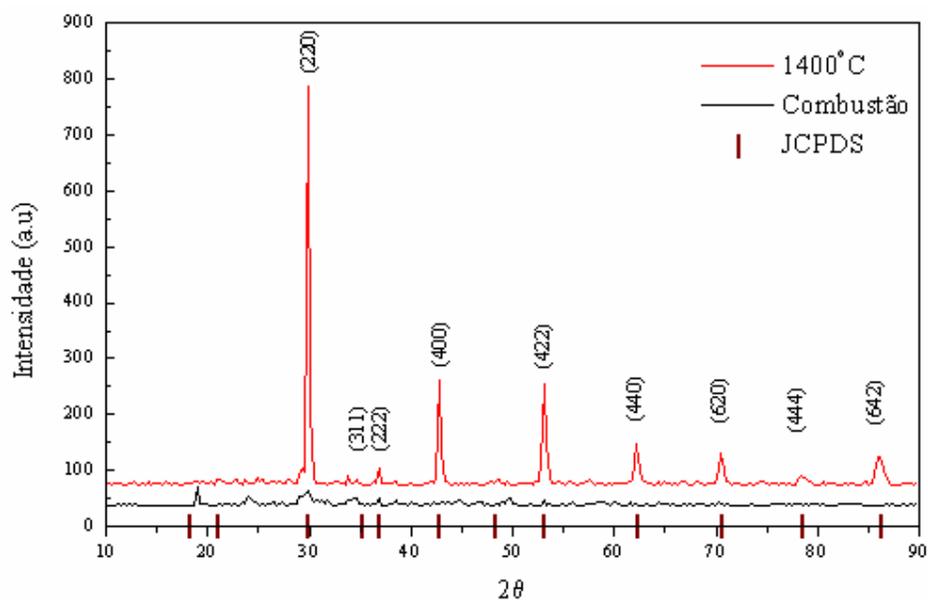


Figura 3.14 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BHTZO 1

A Fig. 3.15 mostra a morfologia da perovskita BHTZO 1 após tratamento térmico de 1400 °C por 24 h, utilizando o processo de mistura sólida. Através da micrografia apresentada, observa-se a formação de pescoços entre uma partícula e outra e também uma microestrutura homogênea com grãos definidos.

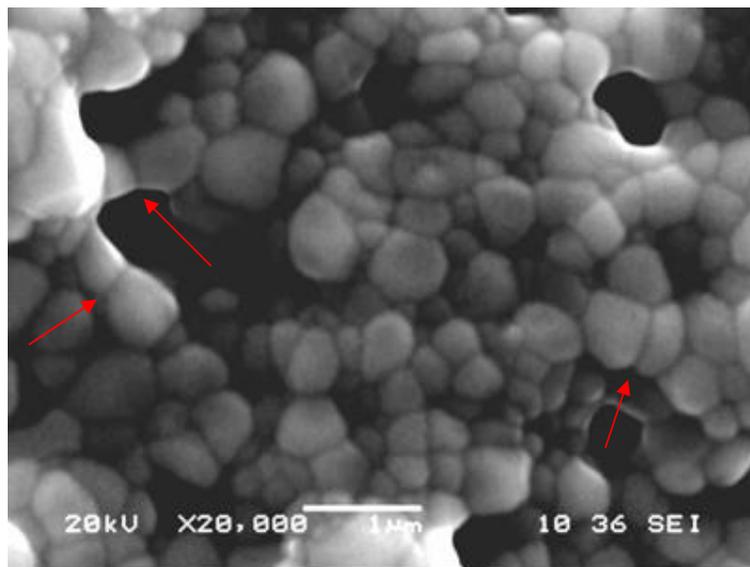


Figura 3.15 – Micrografia BHTZO 1: após tratamento térmico de 1400 °C/24 h

### 3.1.3 Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>

Como já descrito na seção 2.1.8, foram realizadas duas experiências diferentes para esse composto, classificadas como BEZO n. Na primeira experiência reproduziu-se a cerâmica Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub> pelo método de combustão convencional, reportado por Jose *et al.*. Já a segunda experiência foi modificada, pois se utilizou um forno tubular em vez da chapa aquecedora no momento da combustão. A razão principal dessa modificação foi à intenção de obter uma fase única da cerâmica em estudo.

#### BEZO - Método de combustão convencional

Os resultados de difração de raios-X, Fig. 3.16, confirmaram a formação da fase perovskita e também traços da fase secundária identificada como Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados obtidos por MEV são mostrados na Fig. 3.17. Observa-se na Fig. 3.17a que as partículas tendem a se aglomerarem durante a síntese. Enquanto que na Fig. 3.17b verifica-se aglomerados da fase majoritária da perovskita e também pontos dispersos de fases

secundárias, que provavelmente é o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pois o mesmo foi detectado pela técnica de difração de raios-X.

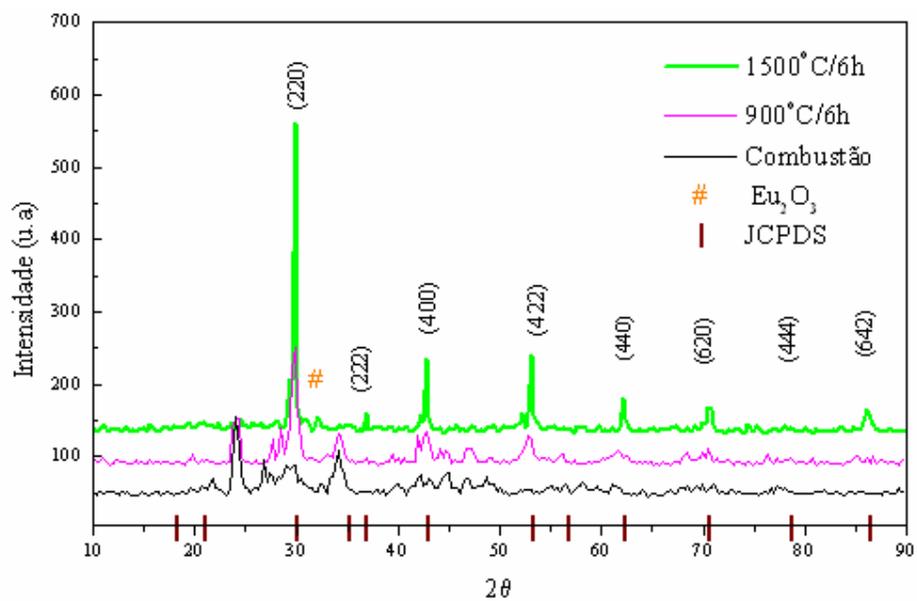
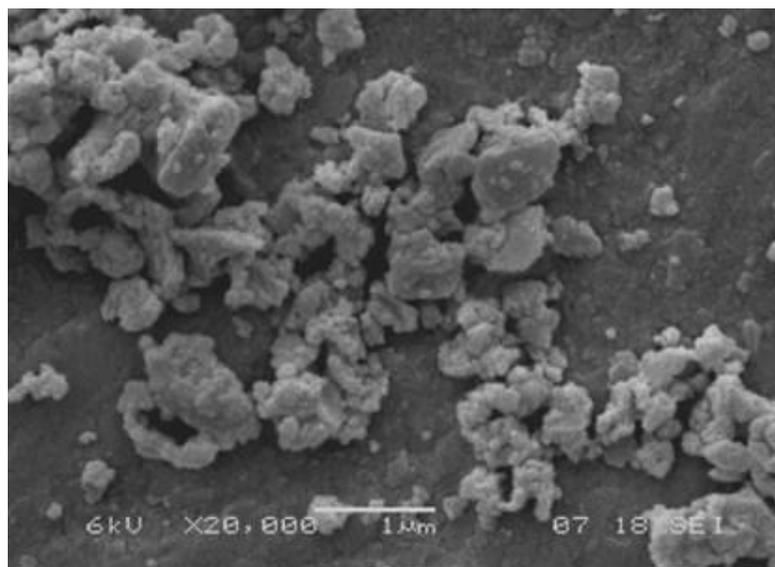
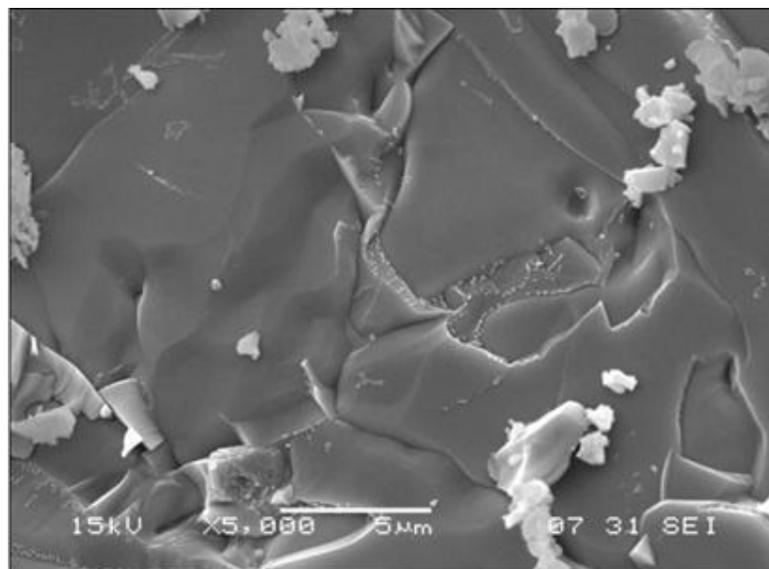


Figura 3.16 - Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes tratamentos térmicos – BEZO



(a)



(b)

Figura 3.17 – Micrografia BEZO: (a) obtida logo após a combustão, (b) após tratamento térmico de 1500 °C/6 h

À medida que foi evidenciada a presença de fases secundárias ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) utilizando o método de combustão convencional, variou-se o parâmetro tratamento térmico, buscando uma melhora na estrutura do material. Passou-se a calcinar o produto obtido na combustão a uma temperatura de 1000 °C por 8 h e depois a sinterizar a 1500 °C por 15 h. Observou-se que não houve uma evolução estrutural no difratograma contido na Fig. 3.18 quando comparado com o obtido na combustão convencional (Fig. 3.16), pois as fases secundárias não foram eliminadas diante dessa nova tentativa. Na microestrutura da Fig. 3.19 onde foi modificado o tratamento térmico detectou-se a presença de bastonetes sobre a fase majoritária da cerâmica em estudo, esses aglomerados foram identificados como  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pela técnica de dispersão de energia de raios-X (EDX), Fig. 3.39.

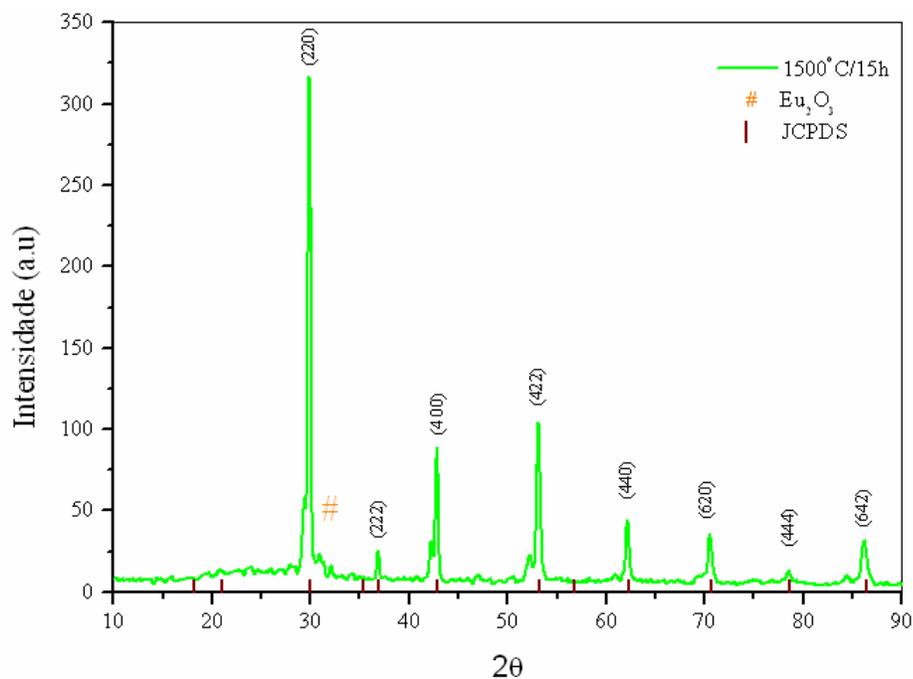


Figura 3.18 – Difratoograma de raios-X para um tratamento térmico de 1500 °C/15 h – BEZO

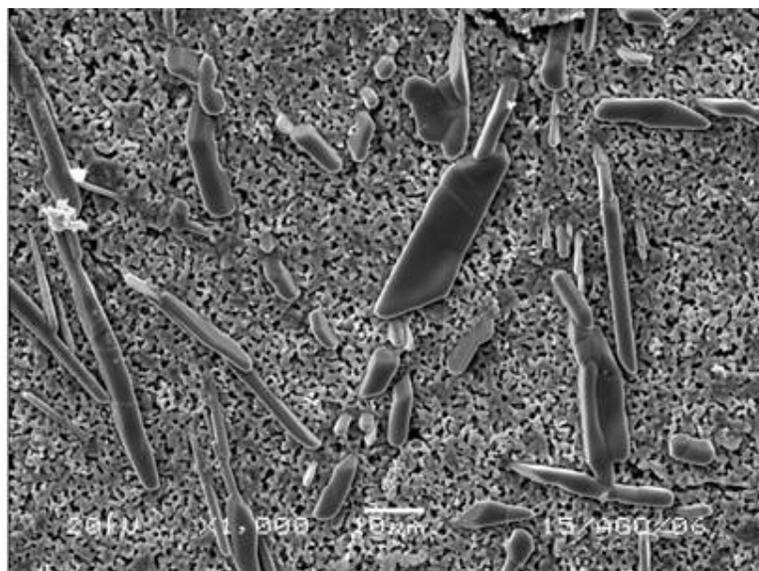


Figura 3.19 – Micrografia BEZO: Calcinada a 1000 °C/8 h e sinterizada a 1500 °C/15 h

### BEZO 1- Forno tubular

Ao perceber que as fases não foram eliminadas, buscou-se outra metodologia no processo para melhorar a estrutura do material. Sendo assim, modificou-se o método de obtenção do produto, utilizando-se um forno tubular em vez da chapa aquecedora. O produto

obtido na combustão foi calcinado a uma temperatura de 1000 °C por 8 h e depois sinterizado a 1500 °C por 15 h. Verificou-se no difratograma da Fig. 3.20 uma alta intensidade dos picos pertencentes à perovskita e também a presença de fases secundárias, já identificada como  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Essas fases secundárias foram identificadas claramente na micrografia da Fig. 3.21 onde estão segregadas na matriz BEZO em forma de bastonetes.

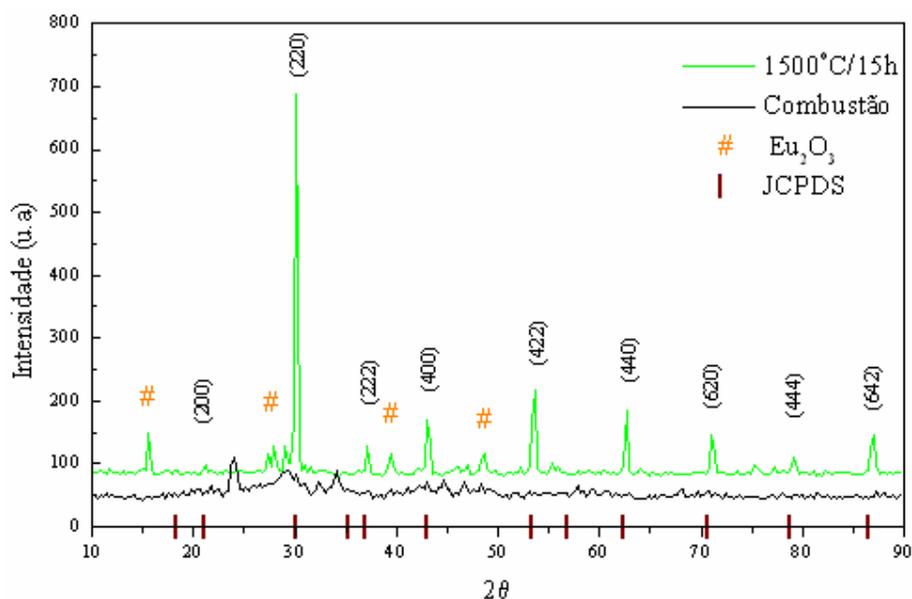


Figura 3.20 – Difratograma de raios-X para um tratamento térmico de 1500 °C/15 h – BEZO 1

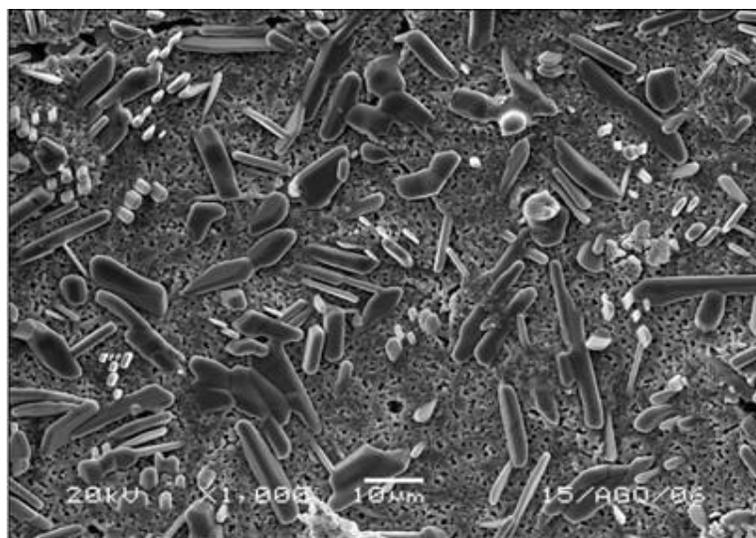


Figura 3.21 – Micrografia BEZO: Calcinada a 1000 °C/8 h e sinterizada a 1500 °C/15 h

### 3.1.4 Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub>

A perovskita BLZO foi obtida utilizando-se o método de combustão como já foi descrito na seção 2.1.9. Lembrando que a combustão ocorreu num forno tubular.

#### BLZO - Forno tubular

A Fig. 3.22 mostra tanto o difratograma de raios-X do produto da combustão quanto da amostra calcinada a uma temperatura de 1000 °C por 8 h.

Os pós resultantes da combustão apresentam muitos traços de impurezas e não aparecem todos os picos principais da fase, somente os picos mais intensos. Após a realização de tratamento térmico, a calcinação, esses picos começam a se destacar, tanto os pertencentes à fase desejada quanto as das impurezas. Ao perceber a presença de impurezas no material calcinado a 1000 °C por 8 h, tentou-se mexer nas variáveis, temperatura e tempo com o intuito de se obter um produto com a menor quantidade de fases secundárias ou impurezas. Sendo assim, calcinou-se o material a 800 °C por 8 h e 1000 °C por 7 h, mas infelizmente os percentuais das fases secundárias tornaram-se mais significativos. Então, optou-se em continuar o trabalho utilizando o material calcinado a 1000 °C por 8 h. A micrografia da Fig. 3.23 corresponde ao produto da combustão utilizando o forno tubular. Como pode ser observada, a morfologia não é uniforme, apresentando-se aglomerados de tamanhos diferentes. A presença de grãos isolados com aparência de sinterizados pode ser atribuído a um maior tempo de permanência no forno, pois provavelmente essa área foi a primeira entrar em combustão.

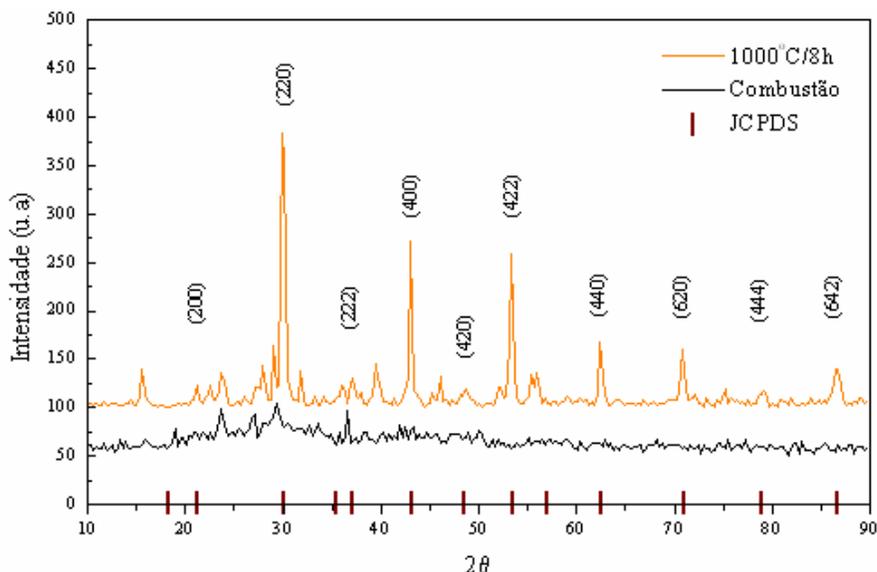


Figura 3.22 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h

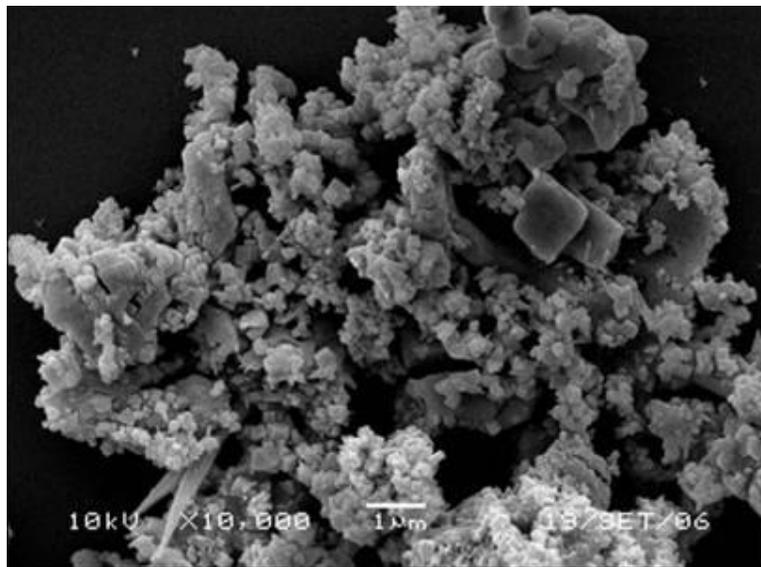
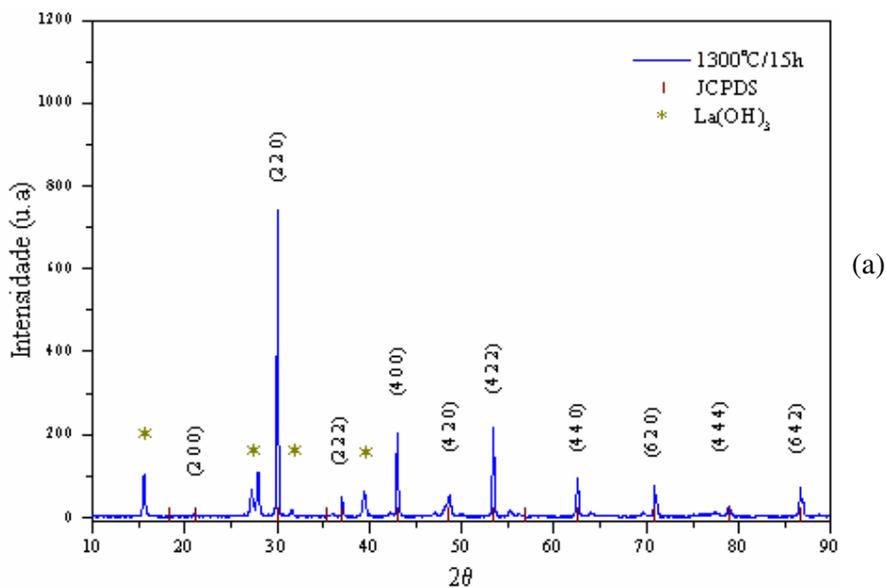


Figura 3.23 – Micrografia obtida logo após a combustão

Os difratogramas de raios-X apresentados na Fig. 3.24, reportam os tratamentos térmicos das amostras BLZO após a sinterização (1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15h). Os resultados confirmam a estrutura da perovskita. Além dos picos associados à estrutura desejada, foram identificadas a presença de  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



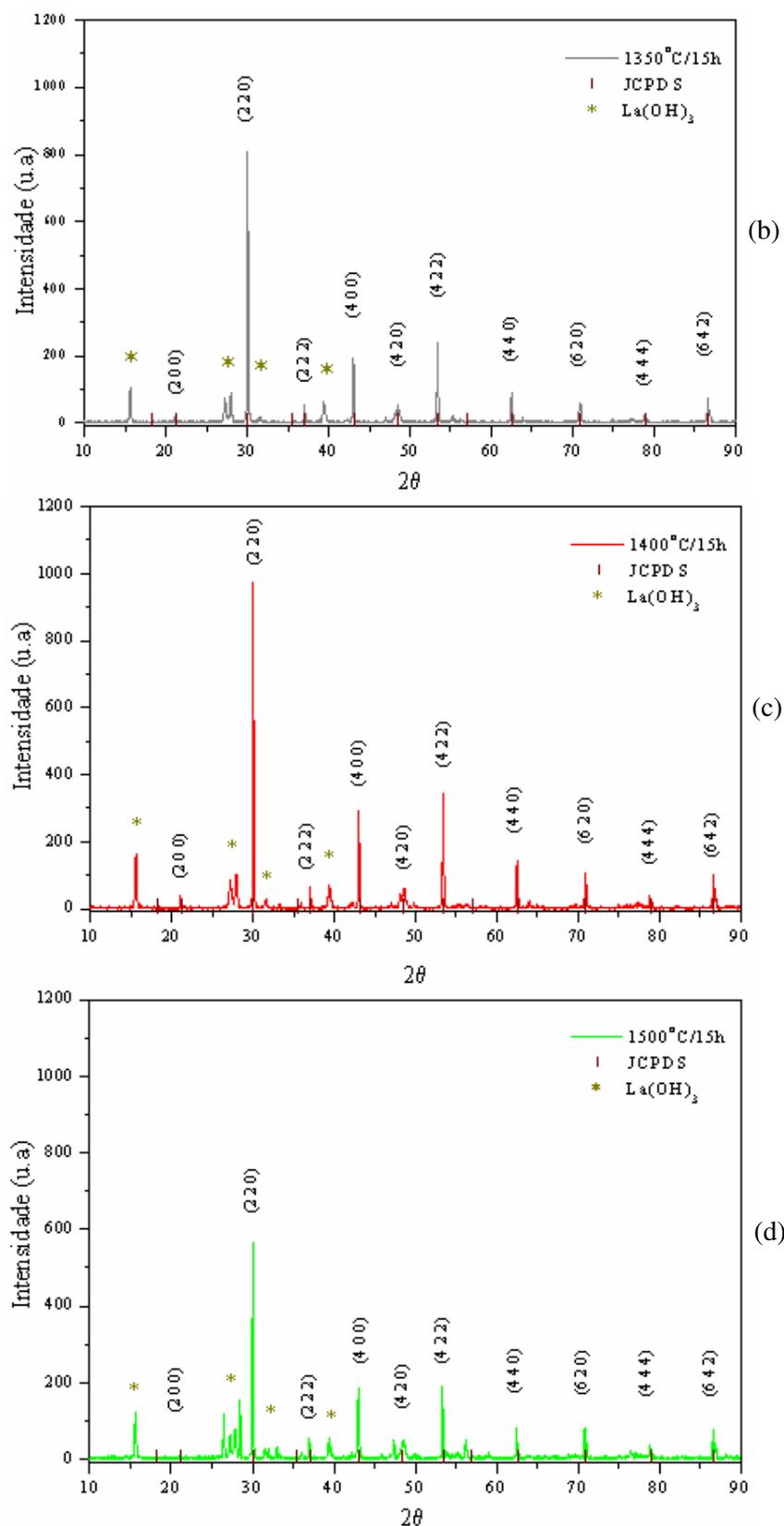


Figura 3.24 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d)

As micrografias de MEV, das cerâmicas BLZO sinterizadas a uma temperatura de 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15 h, obtidas utilizando-se elétrons secundários, mostradas na Fig. 3.25, apresentaram microestrutura global bastante similar. Com exceção da amostra sinterizada a 1500°C. À medida que se elevou a temperatura de sinterização, até 1400°C/15h observou-se uma maior justaposição e uma uniformidade de tamanho e formato de grãos nas amostras.

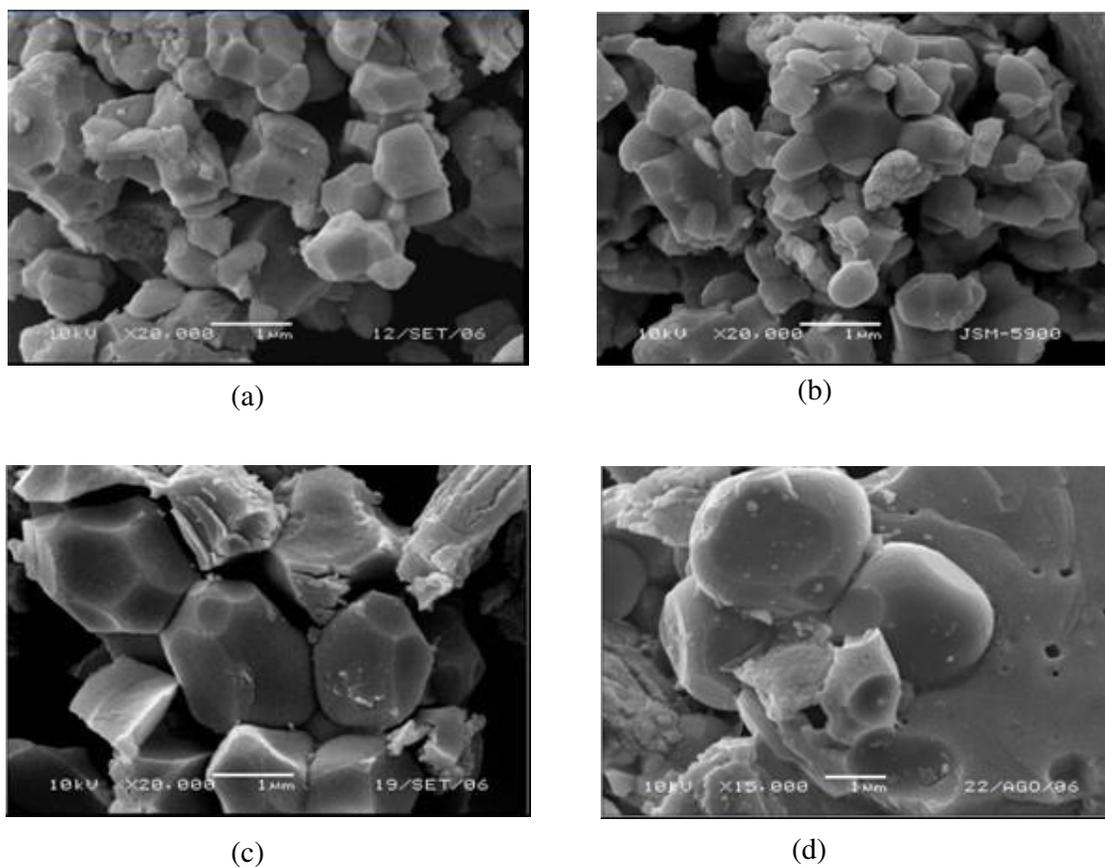


Figura 3.25 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300°C, b) 1350°C, c) 1400°C e d) 1500°C por 15h

#### BLZO 1 - Forno tubular com pH modificado

A rota de obtenção da cerâmica BLZO 1, já foi descrito na seção 2.1.4. As diferentes soluções aquosas contendo bário, lantânio e zircônio, foram ajustadas a um pH igual a 3 e também a 11. Ao calcinar os materiais obtidos após a combustão com os respectivos pHs na temperatura de 1000 °C por 8 h, comprovou-se uma disputa entre as fases pertencentes à perovskita em estudo e as fases secundárias, tornando o resultado inviável. Como os

resultados obtidos não foram satisfatórios não foi dado prosseguimento a qualquer caracterização ou estudo adicional.

### BLZO 2 – Forno tubular utilizando o combustível uréia

Continuando com os estudos, na possibilidade de obter uma perovskita BLZO livre de fases secundárias optou-se em trabalhar utilizando-se a uréia como combustível. A rota de obtenção já foi descrita na seção 2.1.5 com todos os detalhes.

Ao calcinar os produtos obtidos pelos dois casos citados na seção 2.1.5, nas temperaturas de 1000 °C por 8 h não foram identificados os picos pertencentes à perovskita em estudo. Sendo assim, calcinou-se novamente o material obtido após a combustão em uma temperatura de 1000 °C por 16 h. Com o aumento do tempo foi possível detectar a presença dos picos pertencentes à perovskita em estudo e também a presença de fases secundárias,  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Portanto, esse método também não levou a resultados satisfatórios na fabricação das amostras, sendo assim, conclui-se que a melhor rota a ser seguida foi a primeira, ou seja, a combustão utilizando o forno tubular. Assim, esse método será adotado para os demais experimentos.

#### 3.1.5 $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ onde $x=0,02, 0,04$ e $0,08$ mol $\text{Eu}^{3+}$

Na busca de um material novo com propriedades diferentes, foi proposta a dopagem do material  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  com o  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os íons de Ba, La, Zr e Eu requeridos para a formação da perovskita  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  foram obtidas através da diluição da mistura estequiométrica de nitrato de bário, európio e oxicloreto de zircônio. Como agente complexante utilizou-se o ácido cítrico e como combustível o hidróxido de amônia. Com o pó obtido através da síntese de combustão em um forno tubular, prepararam-se três amostras de diferentes concentrações de dopagens de  $\text{Eu}^{3+}$  (0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ), que foi definido da seguinte maneira, BLEZO, BLEZO 1, BLEZO 2 para avaliar o teor de luminescência e a estrutura dos pós obtidos.

### BLEZO - Forno tubular

Os resultados de difração de raios-X da Fig. 3.26, nos mostram fases características da perovskita e também traços de fases secundárias identificadas como hidróxido de lantânio ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ). O difratograma de cor laranja contido na Fig. 3.26, foi obtido logo após a calcinação de 1000 °C por 8 h, enquanto que o outro difratograma foi obtido após a combustão. Após a análise do difratograma da perovskita calcinada foi detectada a presença

de fases secundárias como já mencionado anteriormente, então, tentou-se modificar a temperatura da calcinação e o tempo (800 °C por 8 h e 1000 °C por 7 h). Mas, esse procedimento não trouxe resultados favoráveis, pois foi observada uma maior quantidade de fases secundárias. Sendo assim, continuou-se a trabalhar com o material calcinado a 1000 °C por 8 h.

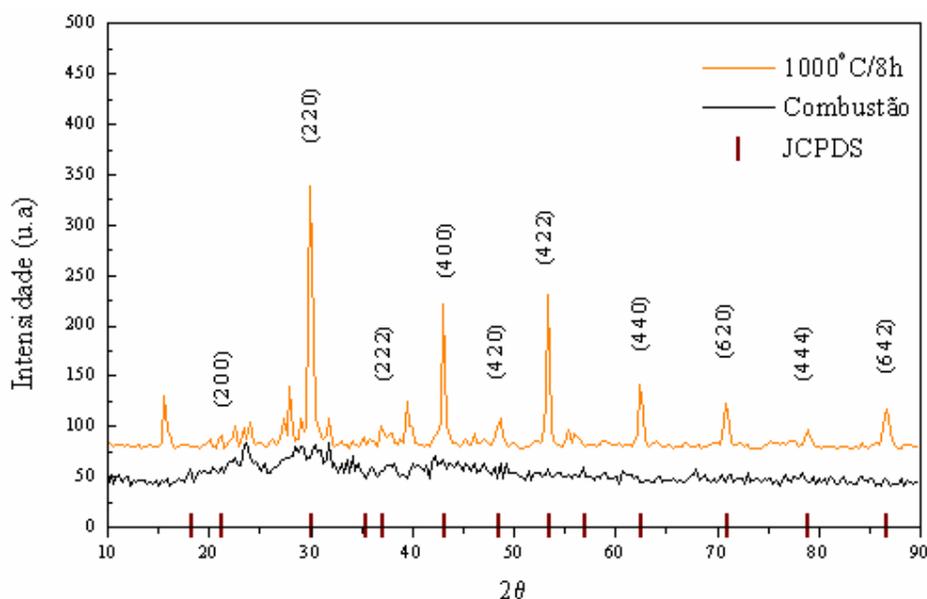
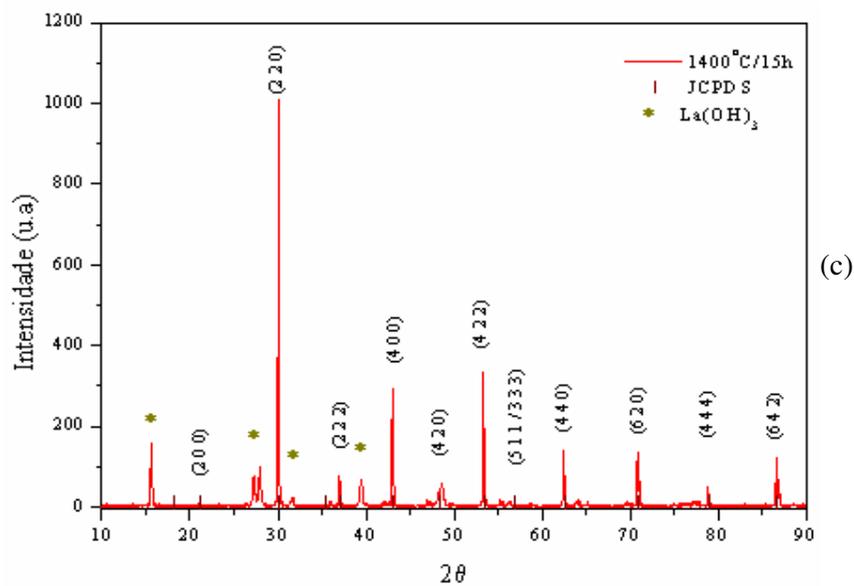
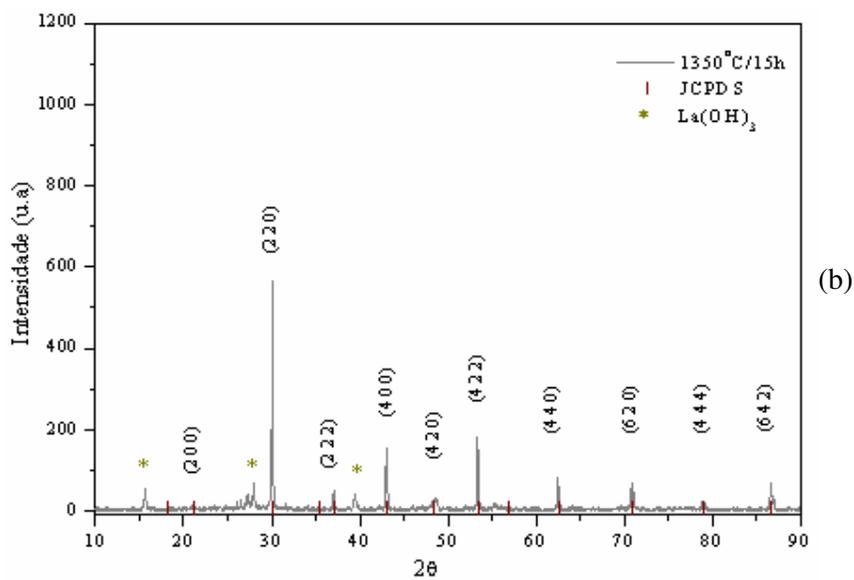
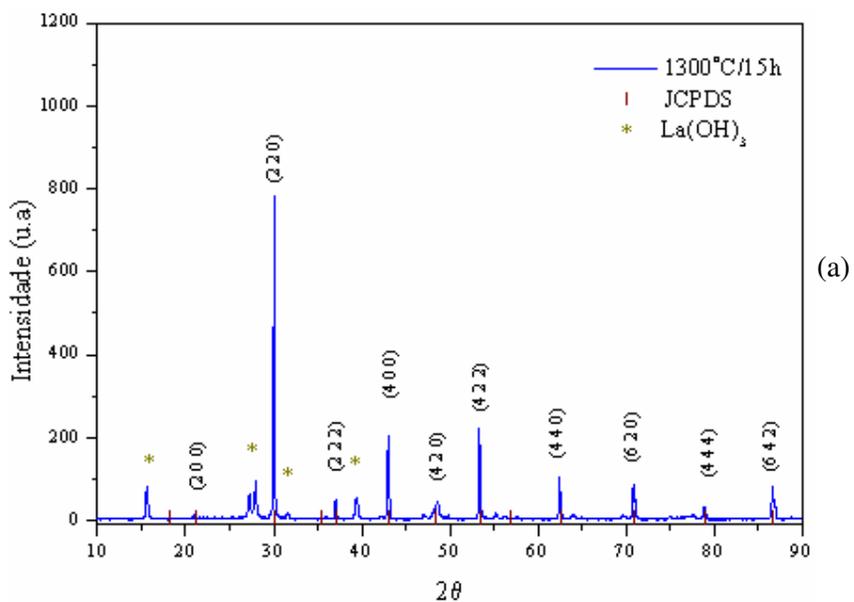


Figura 3.26 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h

Os difratogramas de raios-X das amostras de  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopada com 0,02 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  tratados termicamente nas temperaturas de 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15 h são apresentados na Fig. 3.27. Essas amostras foram sinterizadas logo após a calcinação de 1000 °C por 8 h. Os resultados confirmam a estrutura cúbica complexa das perovskitas com parâmetro de rede igual 8,4020 Å. Além dos picos associados à estrutura desejada, foram identificadas fases de  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



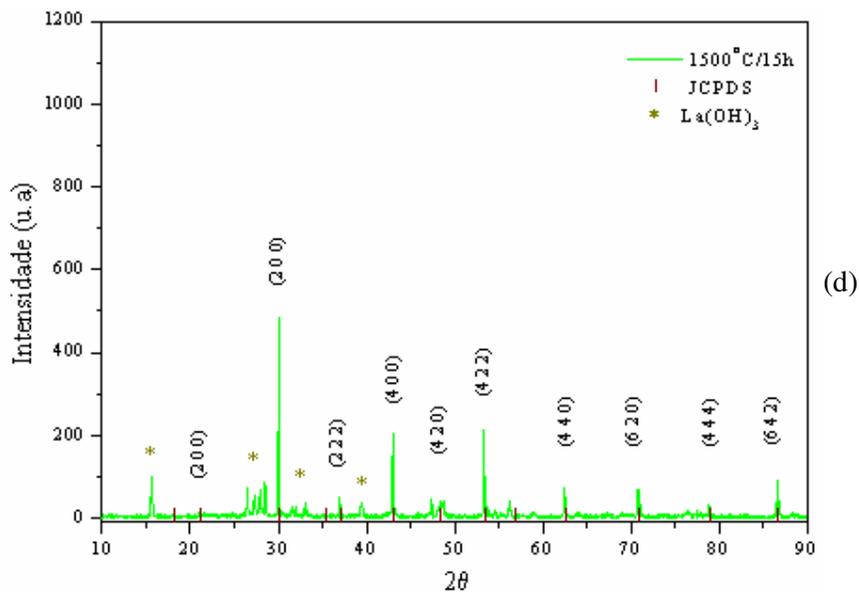
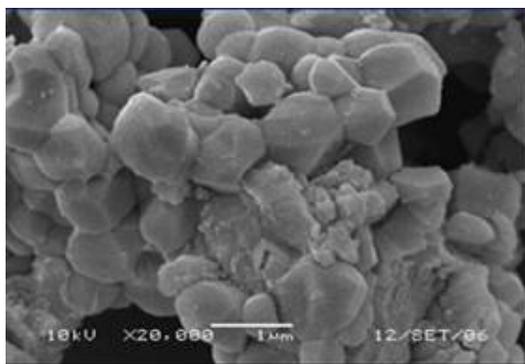
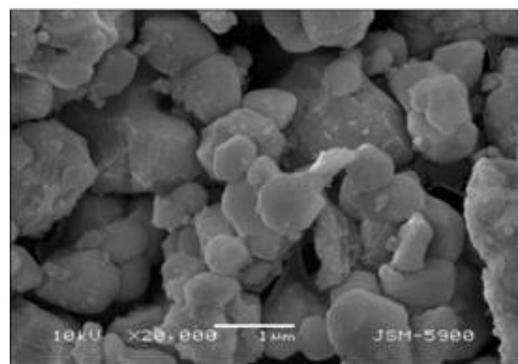


Figura 3.27 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d)

A análise microestrutural realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopada com 0,02 %  $\text{Eu}^{3+}$  e sinterizadas a 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15 h (Fig. 3.28), revelaram microestruturas densas. A amostra sinterizada a 1500 °C revelou uma morfologia diferente em relação às outras temperaturas, observa-se claramente um maior percentual de grãos sobrepostos na matriz BLEZO. Mediante a técnica de energia de dispersão de raios-X foi possível detectar esses grãos como sendo as fases secundárias, já mencionadas.



(a)



(b)

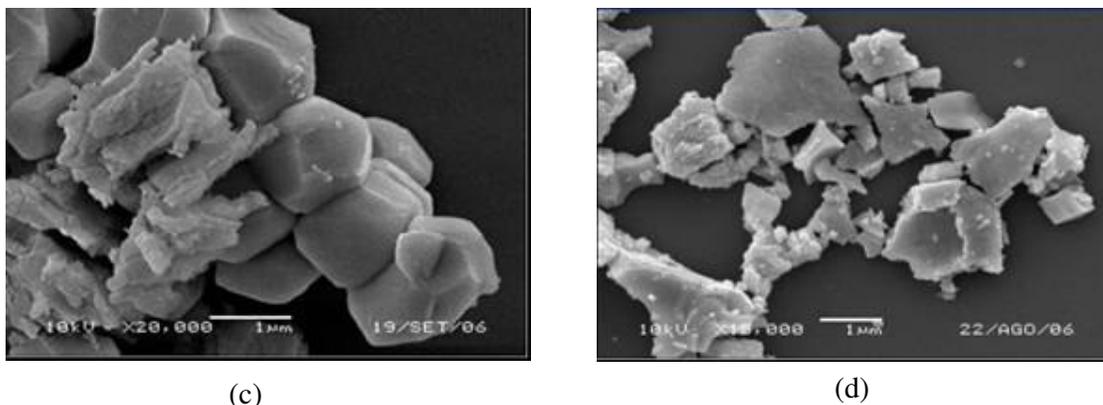


Figura 3.28 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h

### BLEZO 1 - Forno tubular

Uma vez obtido o pó através do processo de combustão, observou-se nos difratogramas da Fig. 3.29 um pó amorfo, que necessita de um tratamento térmico para formar a estrutura da perovskita em estudo. Sendo assim, as pastilhas foram calcinadas a 1000 °C por 8 h, e então, realizou-se a caracterização de difração de raios-X onde foi detectado no difratograma (Fig. 3.29), a presença da fase cristalina majoritária da perovskita BLZO 1 e traços de  $\text{La}(\text{OH})_3$  como fases secundárias.

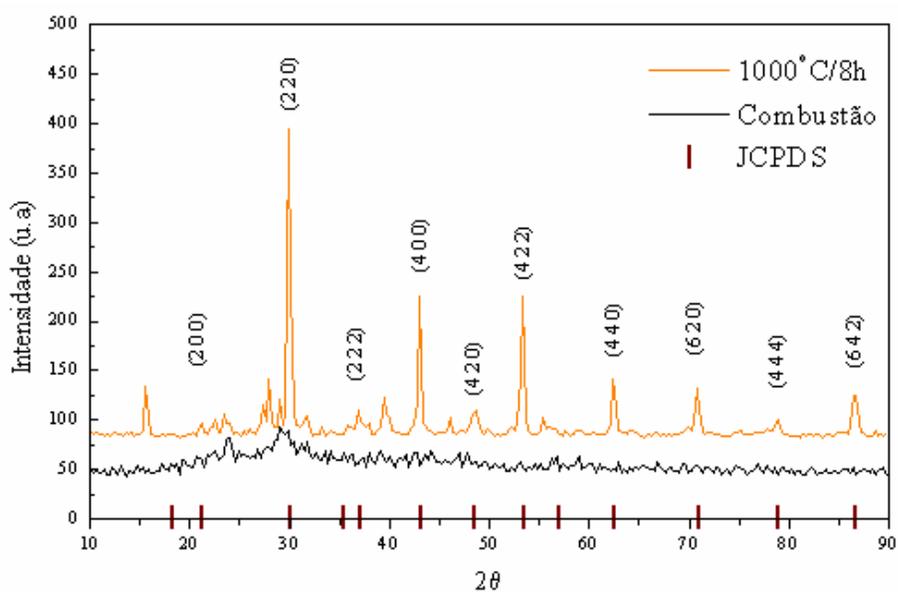
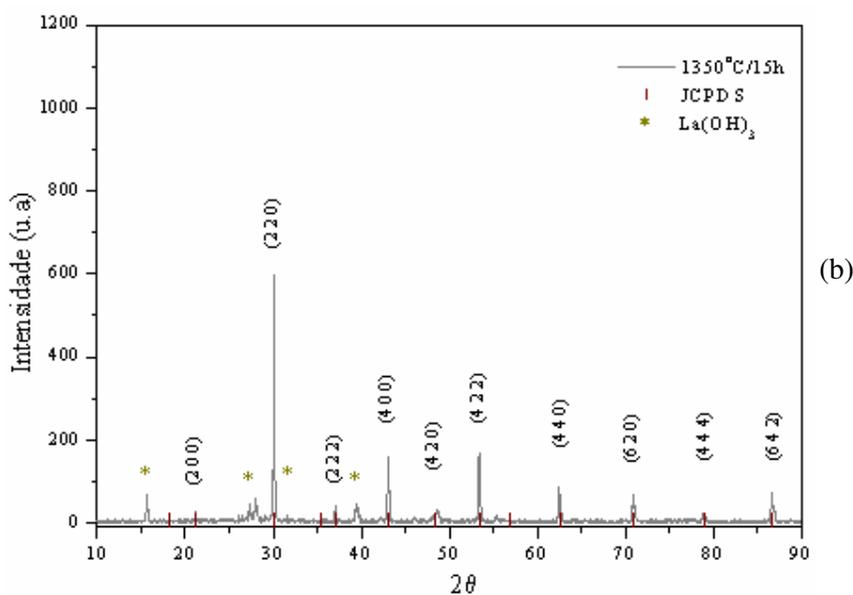
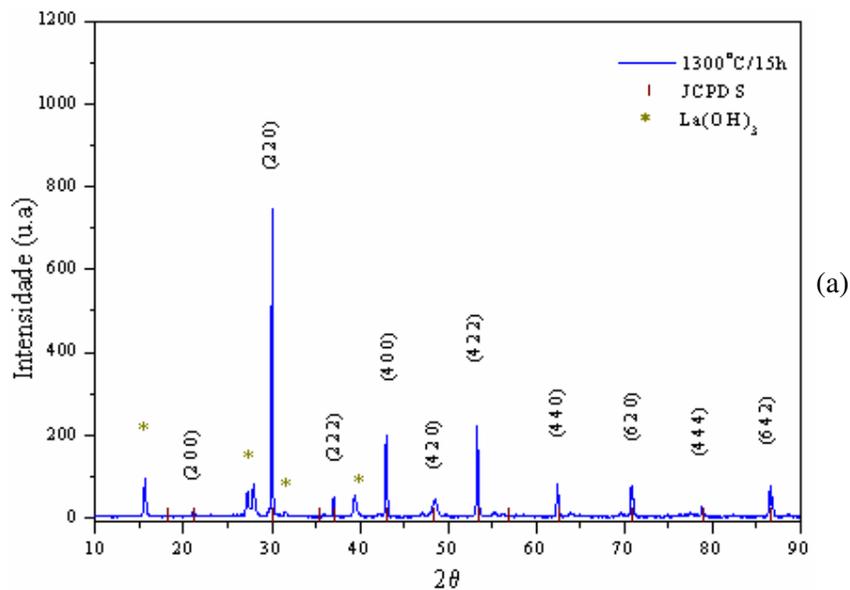


Figura 3.29 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h

Com o material calcinado a uma temperatura de 1000 °C por 8 h, continuou-se o experimento submetendo esse material a um tratamento térmico nas seguintes temperaturas: 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15 h. Ao caracterizar as amostras sinterizadas nas respectivas temperaturas, observou-se nos difratogramas de raios-X contidos na Fig. 3.30, a formação de picos característicos da fase da perovskita e também de fases secundárias de  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



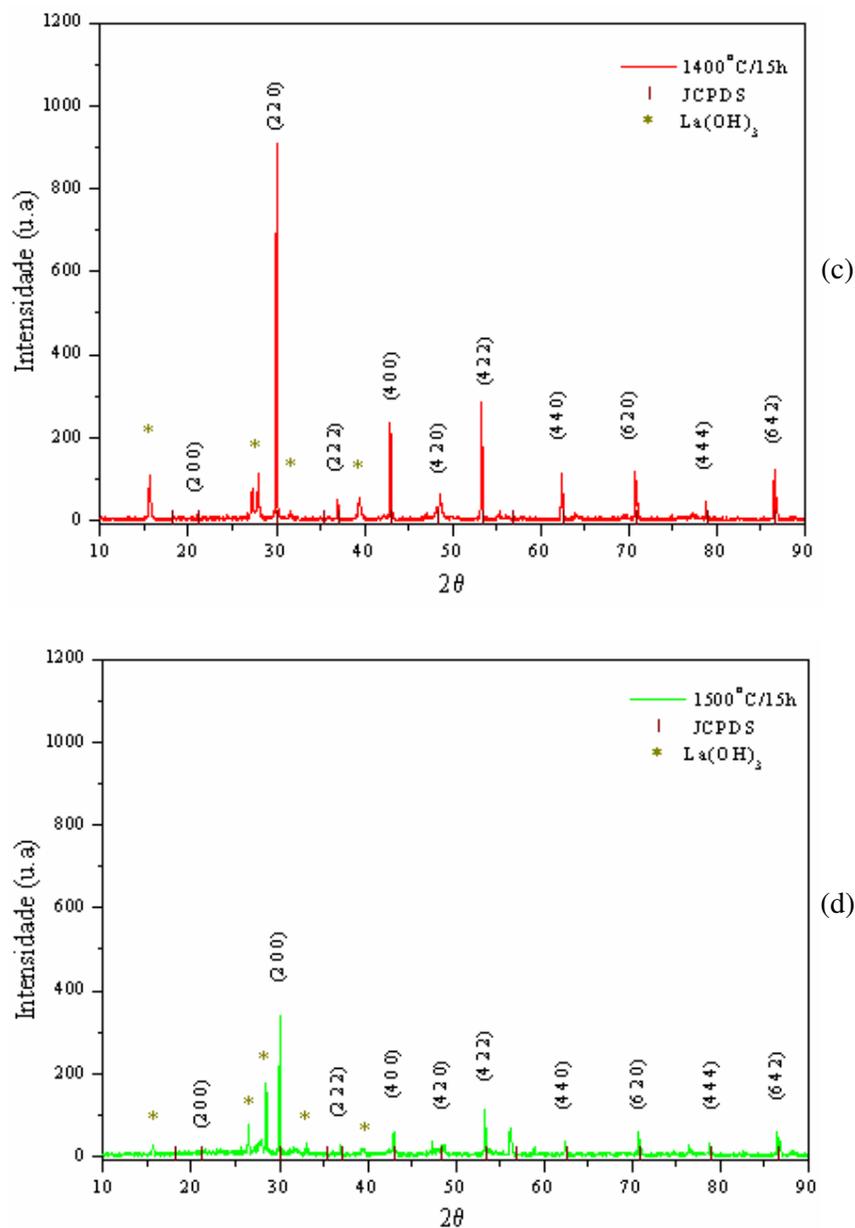


Figura 3.30 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d)

As micrografias das amostras sinterizadas a  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1400^\circ\text{C}$  e  $1500^\circ\text{C}$  por 15 h (Fig. 3.31), apresentam uma microestrutura com um aspecto denso e uma distribuição uniforme de grãos com a presença de vários empescoamentos. A microestrutura da Fig. 3.31d, revelou uma morfologia diferente, quando comparada com as Fig. 3.31 a-c. Provavelmente essa diferença ocorreu devido a influência de fases secundárias que foi bastante pronunciada (Fig. 3.33).

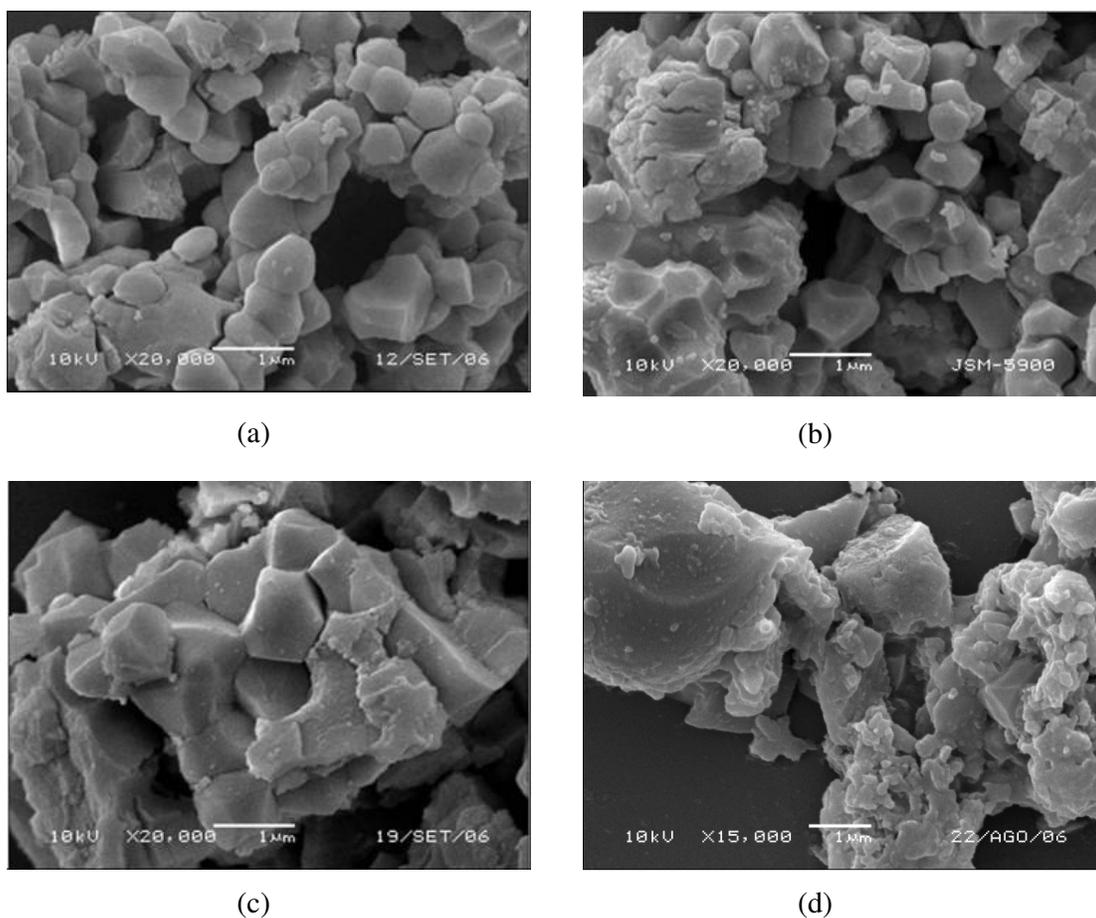


Figura 3.31 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h

#### BLEZO 2 - Forno tubular

Continuando o estudo da dopagem do  $\text{Eu}^{3+}$  na perovskita BLZO, será analisado nesse tópico o efeito da dopagem de 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , classificado como BLZO 2.

Os difratogramas de raios-X mostrados na Fig. 3.32 revelam uma estrutura aparentemente amorfa para o material obtido logo após a combustão, enquanto a amostra calcinada a 1000°C por 8h apresentou uma fase típica da perovskita e também traços de fase secundária identificadas como  $\text{La}(\text{OH})_3$ . Sendo assim, presenciou-se uma clara transição do estado amorfo para o estado cristalino na Fig. 3.32.

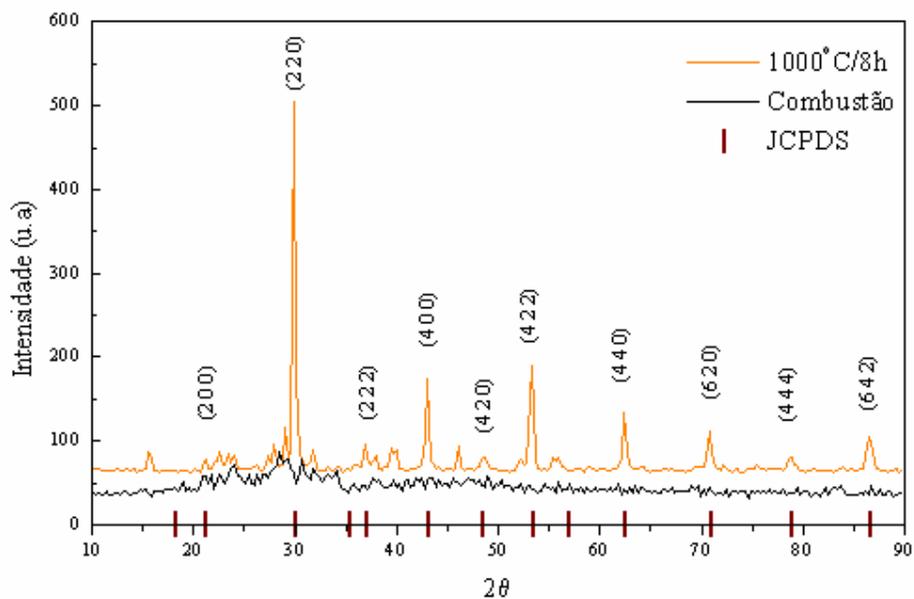
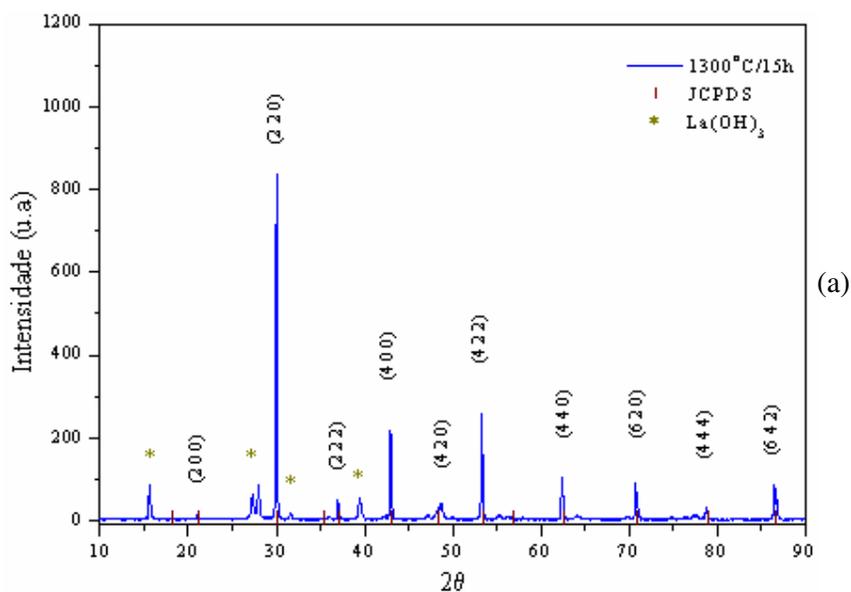


Figura 3.32 – Micrografia obtida logo após combustão e calcinação a 1000 °C/8 h

Uma vez submetidas às amostras calcinadas aos tratamentos térmicos de 1300 °C, 1350 °C, 1400 °C e 1500 °C por 15 h (Fig. 3.33), confirmou-se a formação da fase perovskita e também traços das fases secundárias identificadas como  $\text{La}(\text{OH})_3$ .



(a)

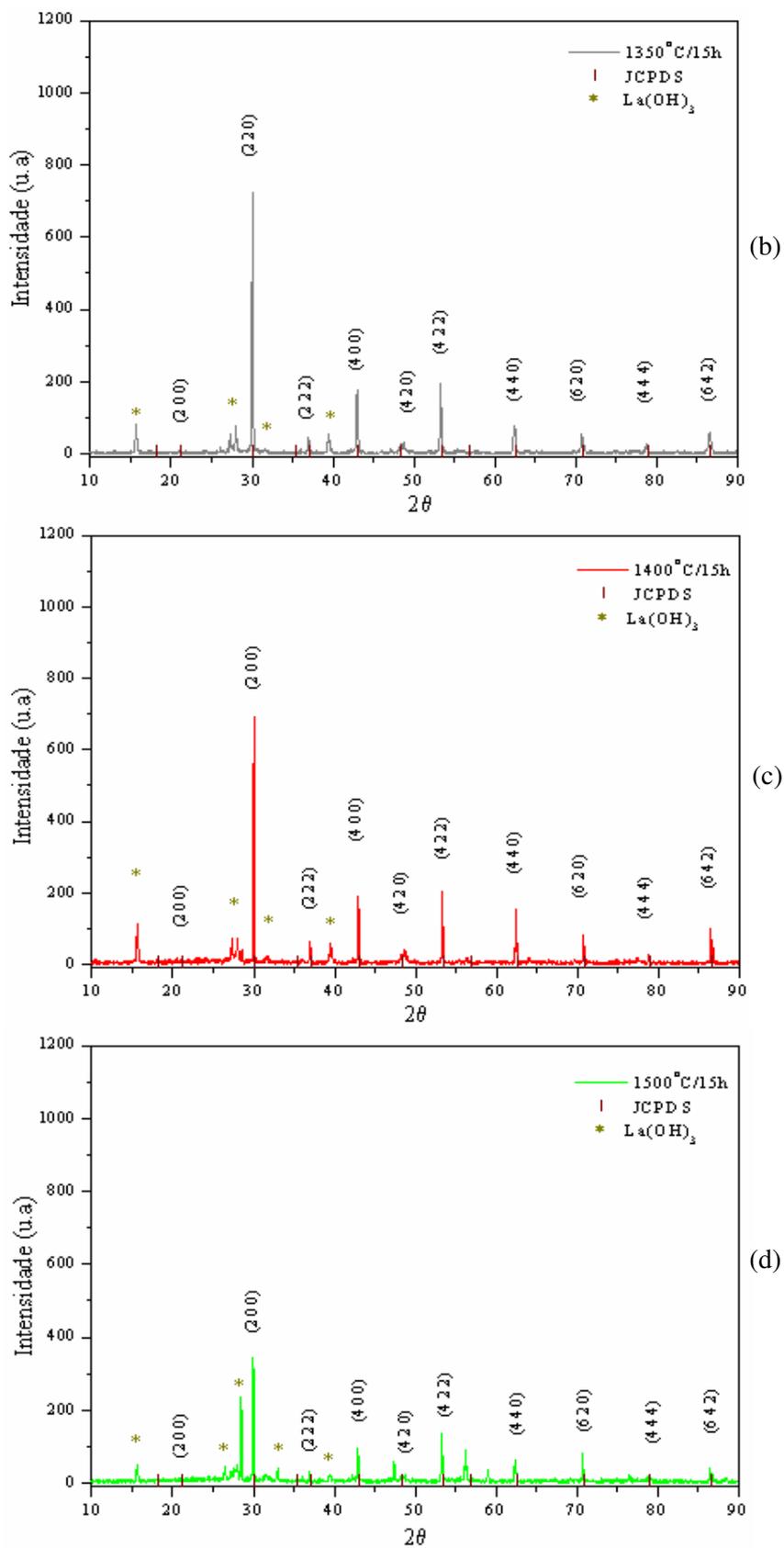


Figura 3.33 – Comparação dos difratogramas de raios-X para diferentes temperaturas de tratamento térmico (a-d)

A dependência da morfologia com a temperatura de tratamento térmico das amostras é ilustrada na Fig. 3.34. A análise microestrutural obtida a partir de MEV nas amostras BLZO 2 sinterizadas a 1300 °C e 1350 °C, revelaram uma uniformidade de tamanho e formato de grãos, enquanto as amostras sinterizadas a 1400 °C e 1500 °C apresentaram uma morfologia irregular em forma de placas. A amostra submetida a 1500 °C apresentou muitos grãos adsorvidos na superfície dos aglomerados. Esses pequenos grãos provavelmente são as fases secundárias,  $\text{La}(\text{OH})_3$  identificadas pela técnica de difração de raios-X (Fig.3.33), e pela técnica de energia de dispersão de raios-X que será discutido nas próximas seções.

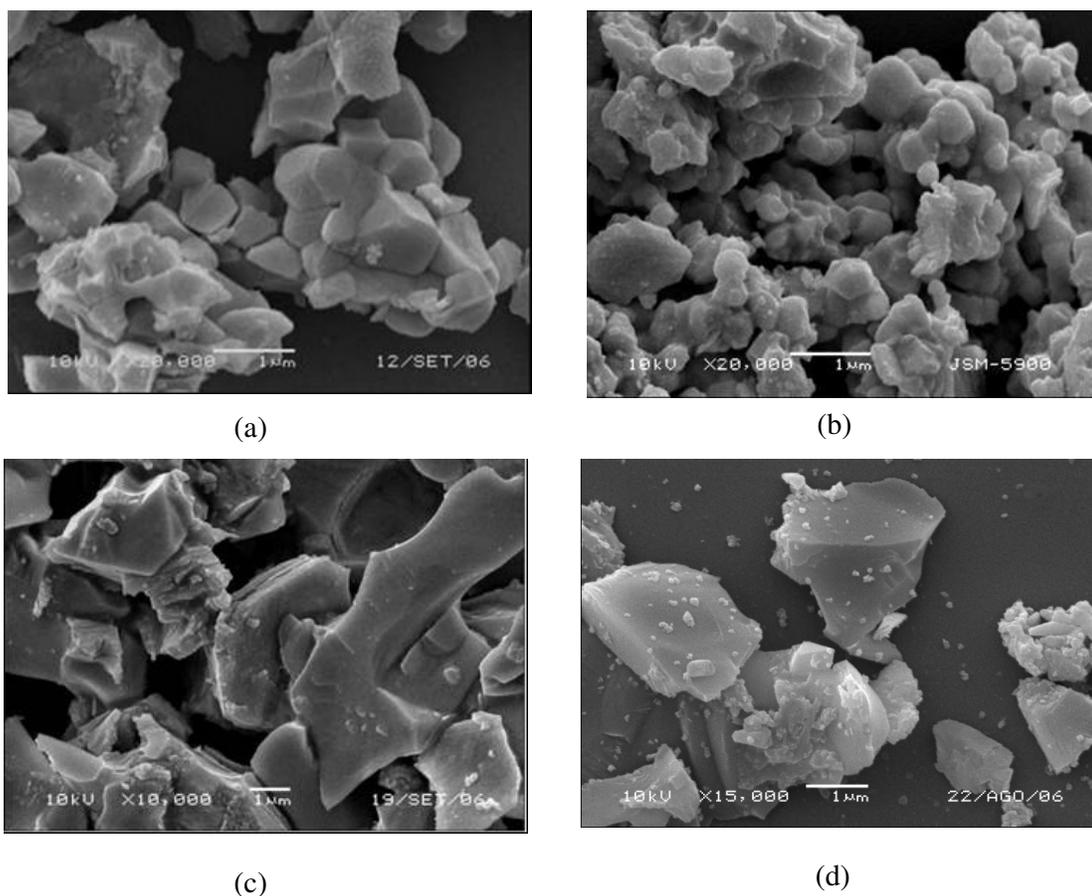


Figura 3.34 – Micrografias obtidas após tratamentos térmicos de a) 1300 °C, b) 1350 °C, c) 1400 °C e d) 1500 °C por 15 h

### 3.2 Análise do tamanho médio de cristalito

Nessa seção será discutido o tamanho médio do cristalito dos pós resultantes da reação de combustão. O tamanho dos cristalitos foi calculado baseando-se na largura meia altura do maior pico pertencente à fase perovskita, em torno de  $30^\circ$ , para cada espectro de difração. A

largura do pico foi medida com ajuda do software Pmgr que mediante o ajuste, reconhece e calcula os dados de cada pico, tais como posição exata e largura a meia altura.

De acordo com os resultados apresentados na Fig.3.35, verificou-se que o tamanho médio de cristalito obtido nos pós  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  após uma sinterização de 1300°C/10h, variou de 13,18 a 33,97 nm. O maior valor obtido, 33,97 nm, ocorreu no sistema BHZO 3, devido um maior grau de aglomeração proporcionado pelo ácido cítrico, pois a razão cátions:ácido cítrico utilizado foi de 1:3. Continuando a análise baseada na Fig. 3.35, verifica-se que o tamanho médio de cristalito aumenta quando sinterizado a 1400 °C e continua a crescer para a maioria dos sistemas quando tratados a 1500 °C, com exceção dos sistemas BHZO e BHZO 4. A tendência natural era crescer o tamanho médio de cristalito com a elevação da temperatura, ou seja, de 1400 °C para 1500 °C, mas isso não aconteceu no sistema BHZO devido ao fortalecimento das fases secundárias na temperatura de 1500 °C (Fig. 3.1), essas fases foram detectadas através da difração de raios-X como sendo óxido de hólmio, sendo assim, as fases secundárias provavelmente atrapalharam o crescimento das partículas e/ou aglomerados da perovskita em estudo, ou então, as fases secundárias cresceram mais do que a fase em estudo proporcionando a queda do tamanho médio de cristalito. Já para no sistema BHZO 4, observou-se uma redução no tamanho médio de cristalito. Provavelmente isso ocorreu devido à presença de picos duplos (Fig. 3.10), que de certa forma mascarou a real medida do tamanho médio do cristalito, ao escolher o pico mais intenso ao ser calculado pelo programa Pmgr. Observa-se também na Fig. 3.4 uma ligeira redução no tamanho médio de cristalito no sistema BHZO 1.

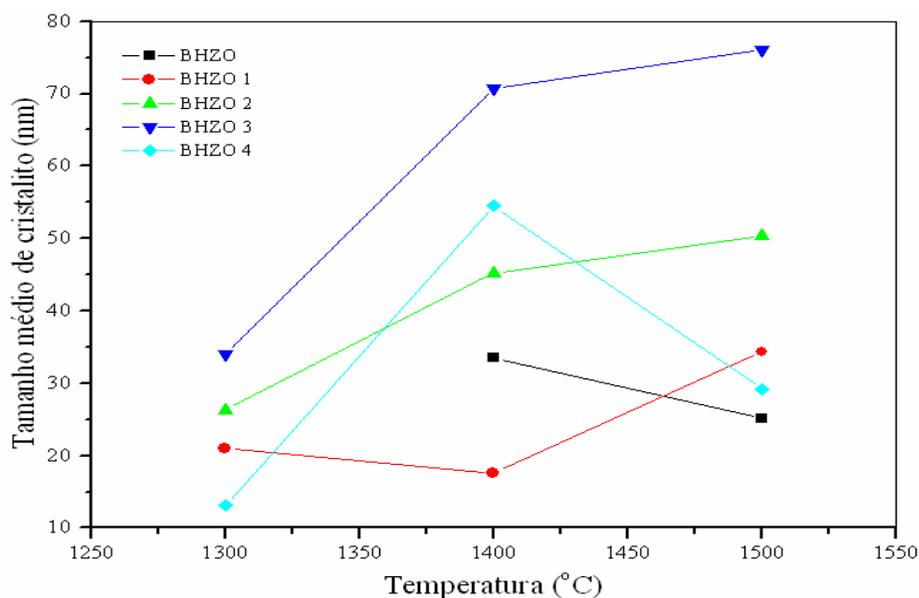


Figura 3.35 – Tamanho médio do cristalito do sistema BHZO em função da temperatura de tratamento térmico.

Quando submeteu-se as amostras BHTZO a um tratamento térmico de 1400 °C a 1500 °C houve um aumento do tamanho médio do cristalito de 58,85 nm para 65,06 nm, visto que o aumento da temperatura causa uma maior aglomeração tornando o resultado coerente.

As amostras do sistema BEZO 2 obtido pelo método de combustão utilizando o forno tubular, foram submetidos a diversos tratamentos térmicos, 900 °C, 1000 °C, 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C e 1500 °C por 6 h. Quando se analisou o tamanho médio de cristalito mediante esses tratamentos térmicos (Fig. 3.36), observou-se certa uniformidade nas temperaturas de 900 °C a 1200 °C, em seguida verificou-se um aumento do tamanho médio de cristalito na temperatura de 1300 °C que prosseguiu com uma diminuição na temperatura de 1400 °C. Esse decréscimo provavelmente está relacionado com a temperatura ao qual foi submetida e em paralelo com a presença das fases secundárias,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , dispersas na matriz  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$ , pois em temperatura superiores como 1500 °C obteve o comportamento esperado, ou seja, o tamanho médio de cristalito cresceu quando submetido a um tratamento térmico.

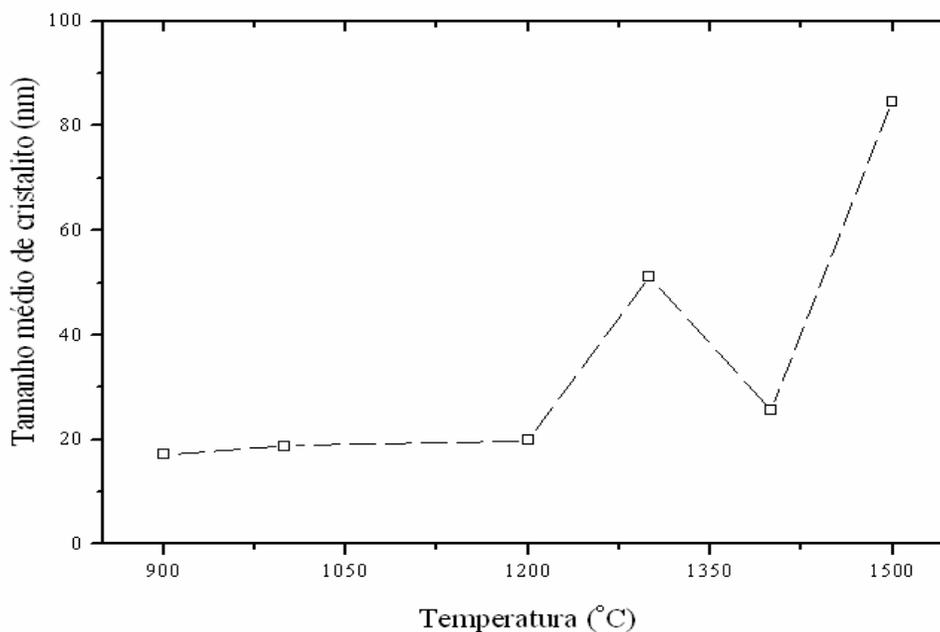


Figura 3.36 – Tamanho médio do cristalito e cristalinidade do sistema BEZO 2 em função da temperatura de tratamento térmico.

A Fig. 3.37 apresenta o tamanho médio dos cristalitos dos sistemas BLZO e BLZO dopado com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se na Fig 3.37, que os sistemas apresentam um comportamento bastante semelhante para o tamanho médio de cristalito. A diminuição do tamanho médio dos cristalitos de 1300 °C para 1350 °C pode ser explicado pela

influência das fases secundárias ( $\text{La}(\text{OH})_3$ ), quando submetidos a essa temperatura. Para temperaturas maiores ocorreu o crescimento tamanho do cristalito como esperado.

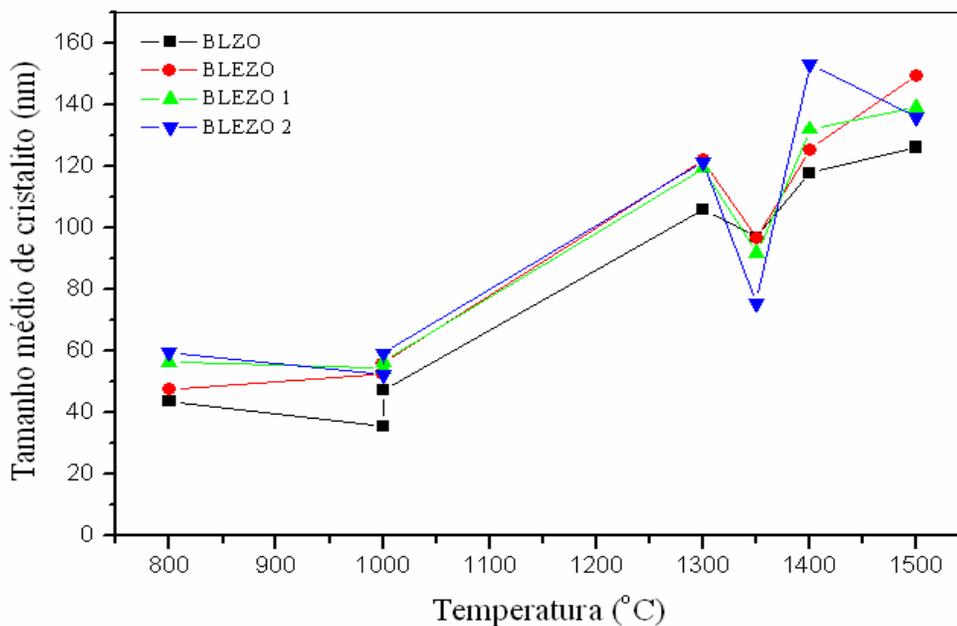


Figura 3.37 – Tamanho médio do cristalito do sistema BLZO, BLEZO, BLEZO 1, BLEZO 2 em função da temperatura de tratamento térmico.

### 3.3 Análise de dispersão de energia de raios-X (EDX)

Nessa seção será discutida a análise de dispersão de energia de raios-X – EDX nas cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  e  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ , onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol  $\text{Eu}^{3+}$  obtidas através dos métodos de combustão convencional e utilizando o forno tubular.

#### 3.3.1 BEZO

##### BEZO – Método de combustão convencional

Além da determinação qualitativa da composição da amostra BEZO foram realizados também mapeamentos elementares do sistema BEZO. Essas amostras foram submetidas a uma calcinação de  $1000\text{ °C}$  por 8 h e em seguida uma sinterização de  $1500\text{ °C}$  por 15 h. Uma análise química qualitativa elementar por dispersão em energia de raios-X – EDX, foi realizada na cerâmica  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$ , cujos resultados obtidos estão presentes na Fig. 3.38. Observa-se na Fig. 3.38, que não há qualquer sinal de impurezas nas amostras, com exceção do elemento ouro e alumínio. Entretanto, a morfologia investigada através do MEV revelou,

que na superfície da amostra apresentaram-se partículas na forma de bastonetes. Foi feito, então, o mapeamento elementar (Fig. 3.39), onde foi possível detectar os bastonetes como sendo o elemento európio e oxigênio e para o restante da amostra os elementos detectados foram, Ba e Zr. Assim, as partículas na forma de bastonetes são de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  como já identificado anteriormente pela técnica de difração de raios-X (Fig. 3.18). Comprovou-se na Fig. 3.38 que os elementos, bário, európio e zirconio que constituem a cerâmica em estudo apresentaram os picos de maior intensidade. Enquanto que os de menor intensidade pertenceram aos elementos oxigênio, carbono, alumínio e ouro. Como as amostras foram sinterizadas sobre um cadinho de alumina e depois recoberta com ouro para ser analisado pela técnica de EDS, devido ser um material isolante, então, supõe-se que esta seja a razão da presença dos elementos Al e Au nos espectros.

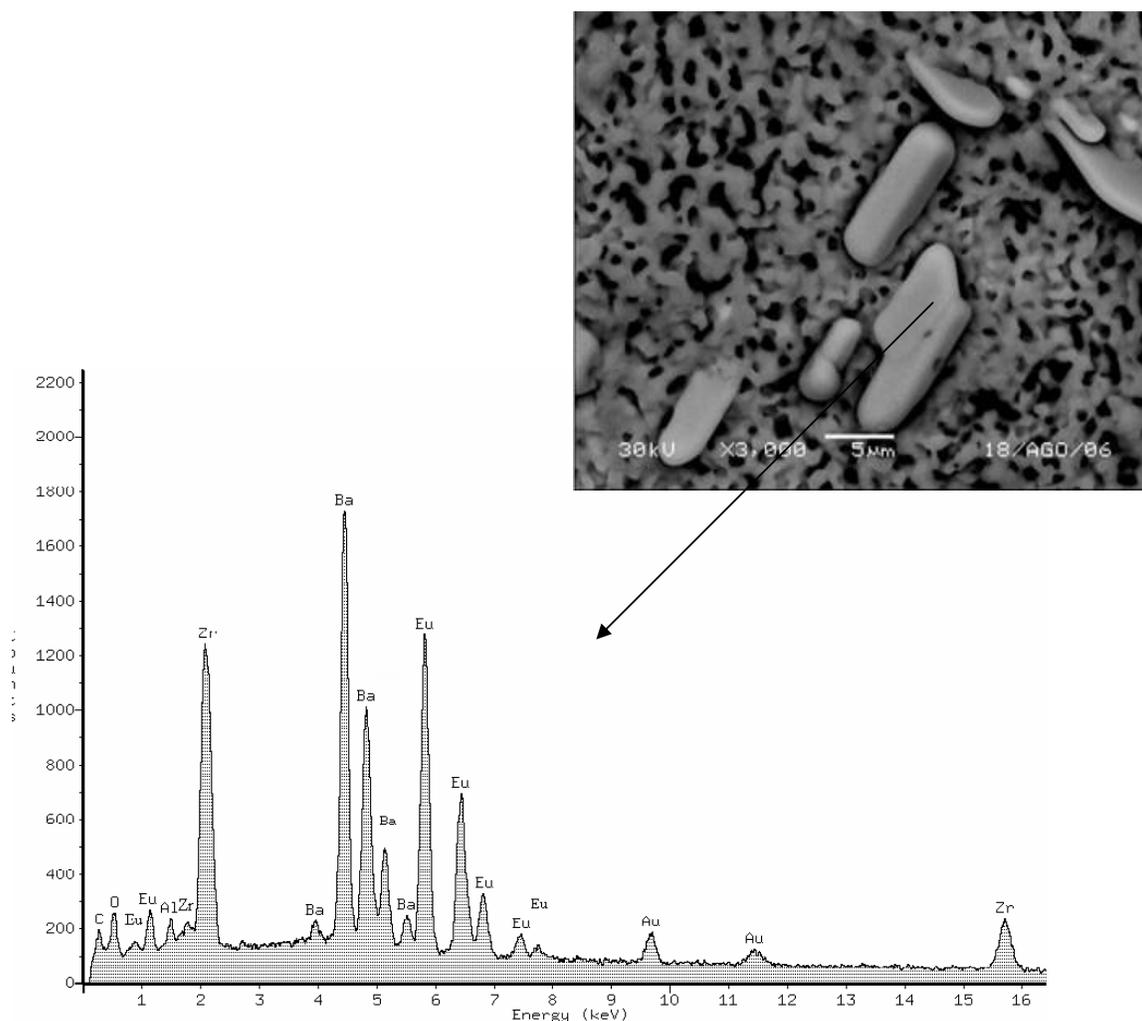


Figura 3.38 – Análise por EDS das amostras cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h e sinterizadas por  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h

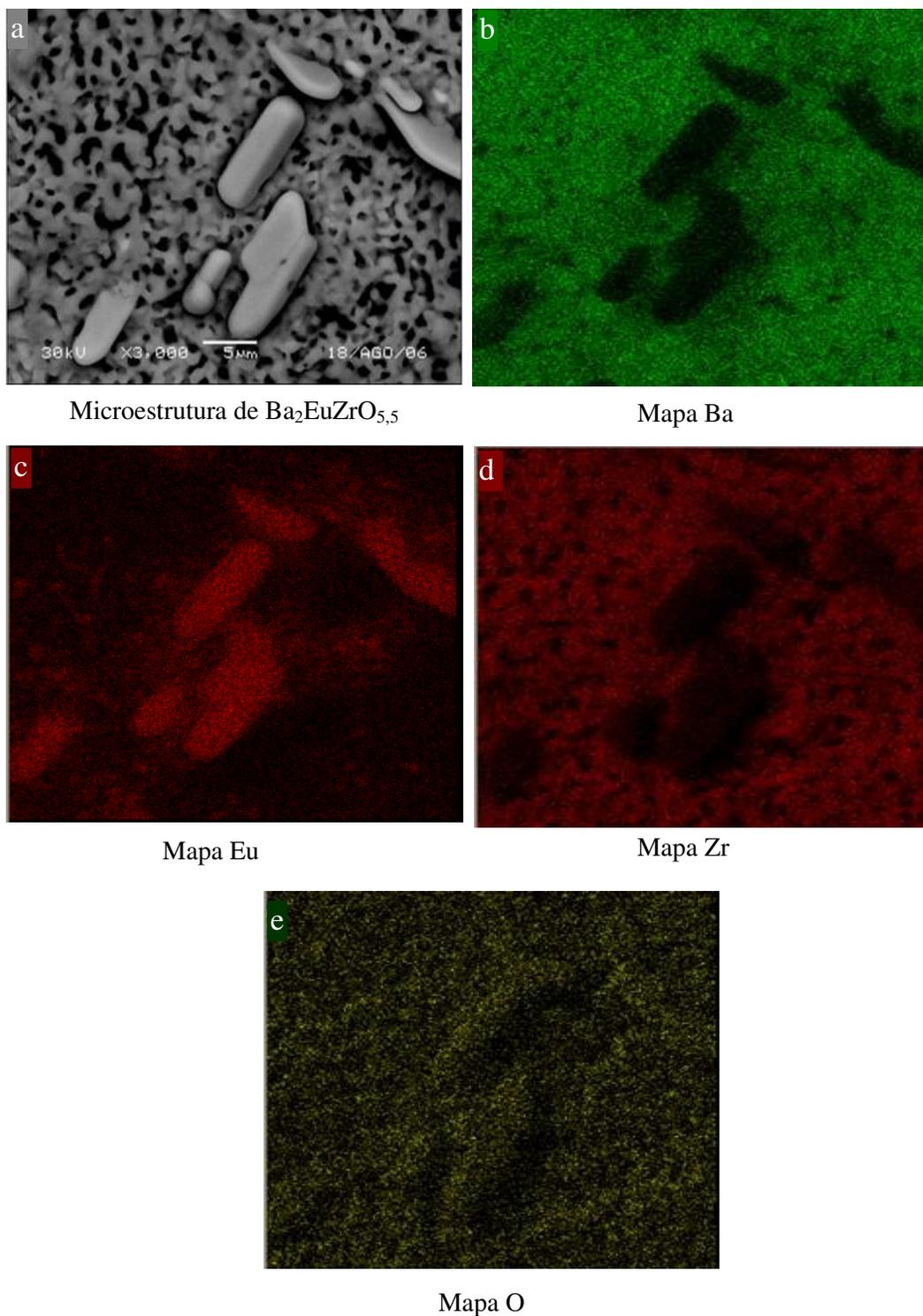
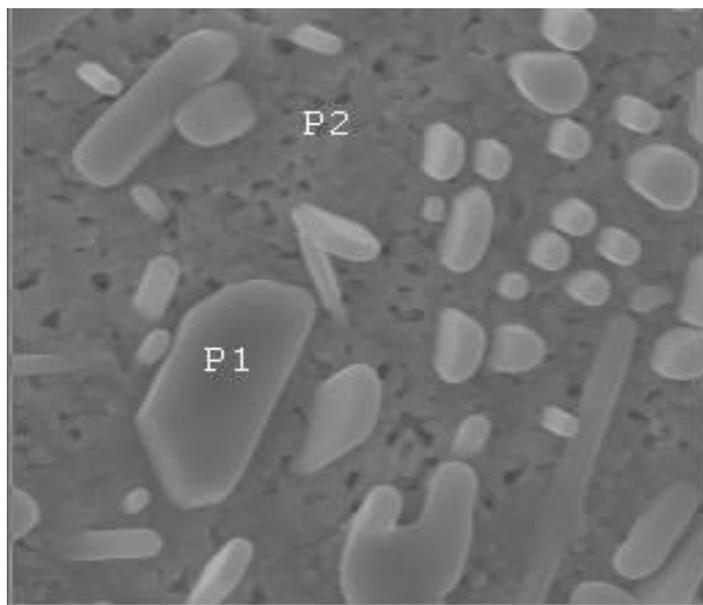


Figura 3.39 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  calcinada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h e sinterizada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h. (a) microestrutura da cerâmica, (b) mapeamento de Ba, (c) mapeamento de Eu, (d) mapeamento de Zr e (e) mapeamento de O

### BEZO 1 Forno tubular

A Fig. 3.40, corresponde a uma cerâmica BEZO obtida através do método de combustão (em forno tubular) em que foi submetida a uma calcinação de 1000 °C por 8 h e em seguida uma sinterização de 1500 °C por 15 h.

A partícula em forma de bastonete (P1) da Fig. 3.40, de acordo com o seu espectro EDX, é rica em európio. Enquanto, que o ponto P2 é rico em bário e zircônio. Sendo assim, os respectivos espectros EDX indicam compostos diferentes. Assim, a partícula P1 seria  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  como já identificada no raios-X da Fig. 3.20. Observou-se também, a presença de picos de menor intensidade pertencente aos elementos carbono, alumínio e ouro. A presença desses elementos no espectro são as mesmas discutidas no sistema BEZO. O mapeamento elementar (Fig. 3.41), revelou que as bastonetes localizadas na superfície da micrografia são ricas em Eu e O e o restante das partículas são ricas em Ba e Zr.



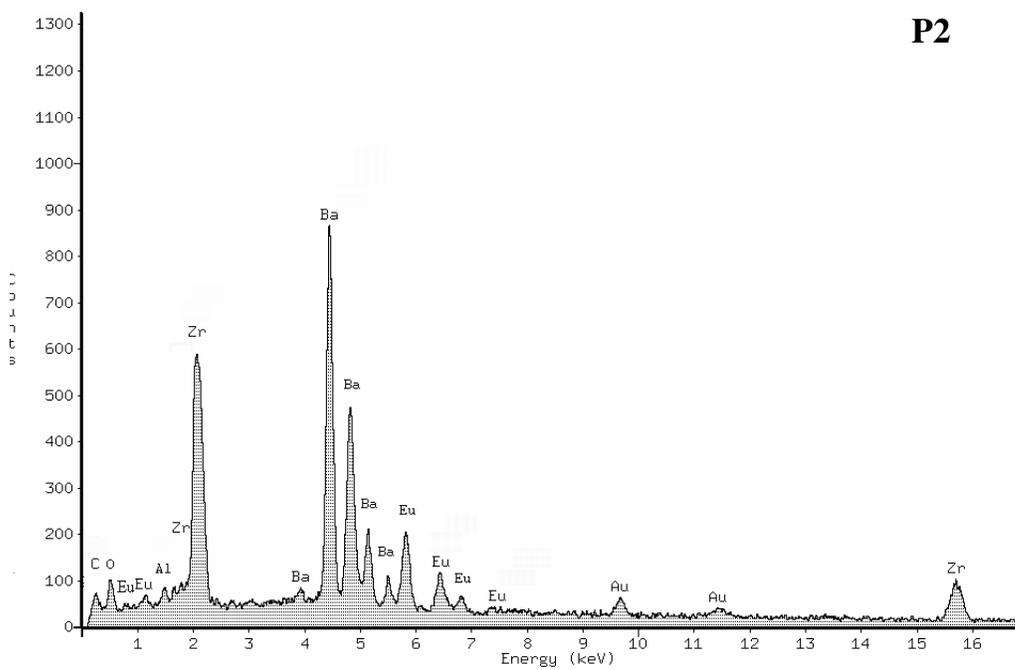
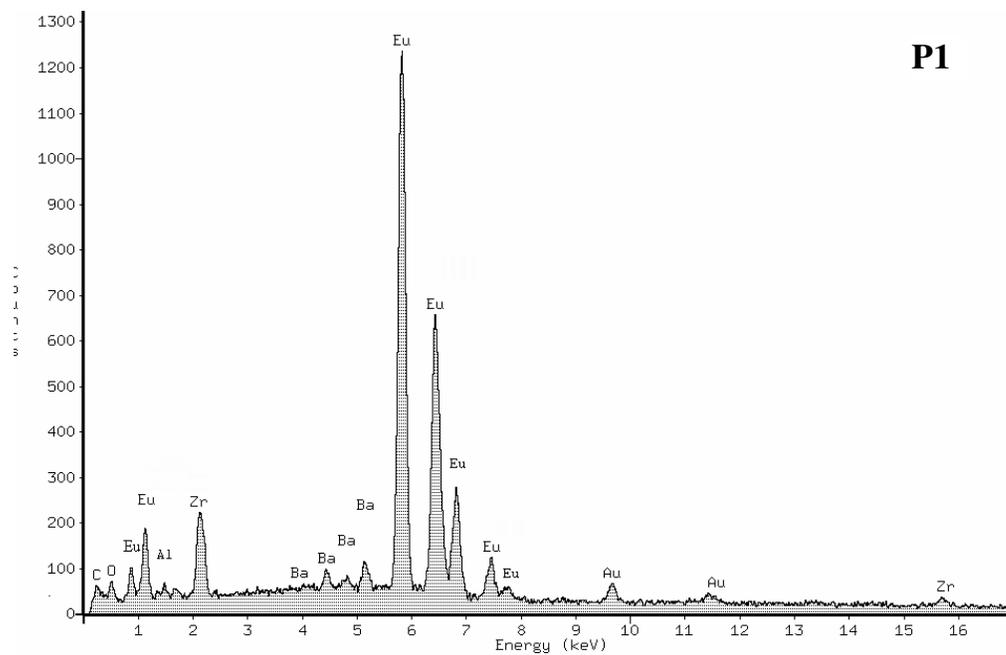
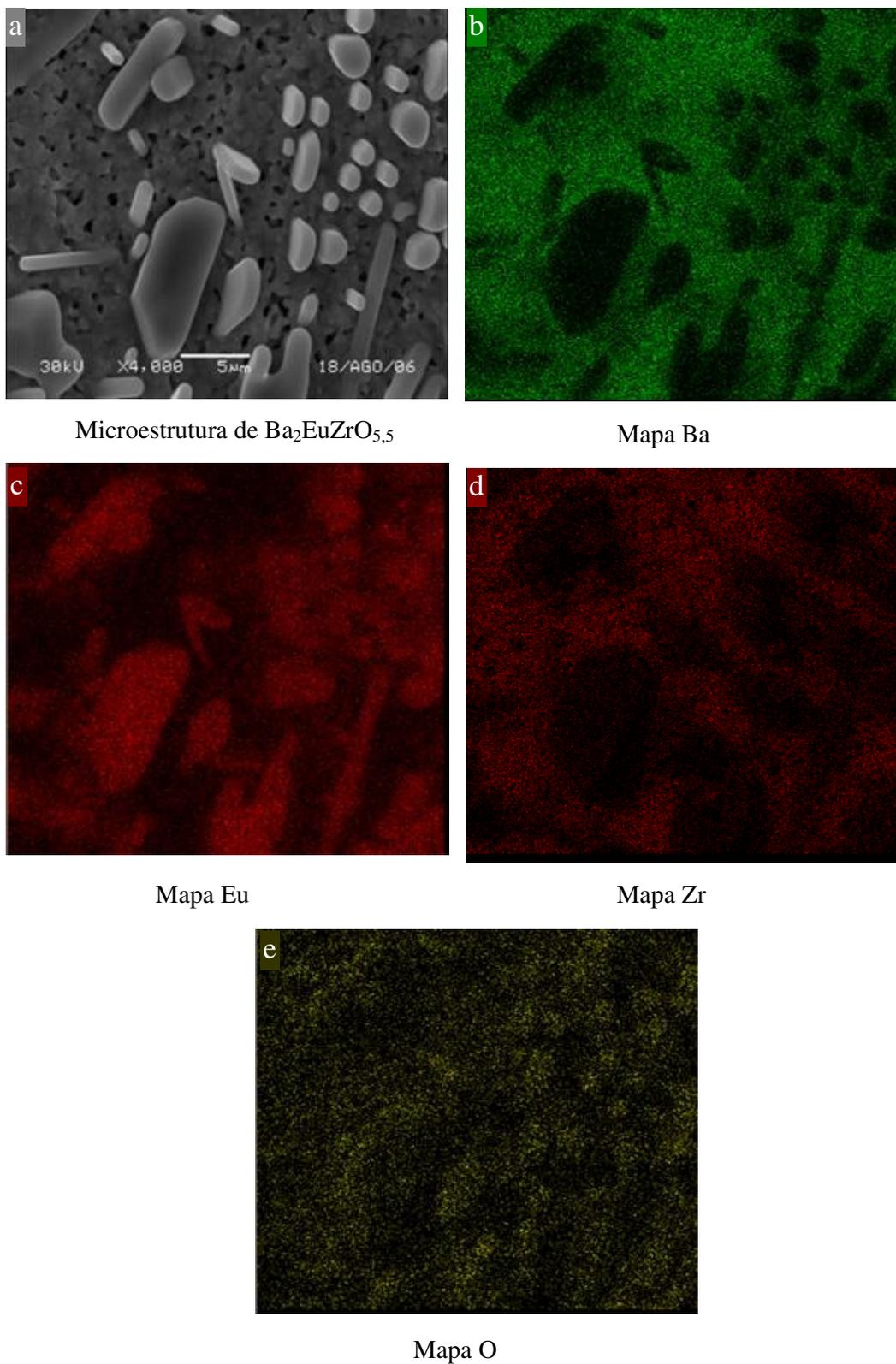


Figura 3.40 – Micrografia obtida por MEV da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  calcinada a 1000 °C por 8 h e sinterizada a 1500 °C por 15 h, com EDS mostrando partícula P1 composta predominantemente de Eu e partícula P2 de Ba e Zr



Microestrutura de  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$

Mapa Ba

Mapa Eu

Mapa Zr

Mapa O

Figura 3.41 – Micrografias obtidas por MEV da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  calcinada a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h e sinterizada a  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h. (a) microestrutura da cerâmica, (b) mapeamento de Ba, (c) mapeamento de Eu, (d) mapeamento de Zr-K, (e) mapeamento de Zr-L e (f) mapeamento de O

### 3.3.2 Ba<sub>2</sub>La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>ZrO<sub>5,5</sub> onde x = 0,02, 0,04 e 0,08 mol de Eu<sup>3+</sup>

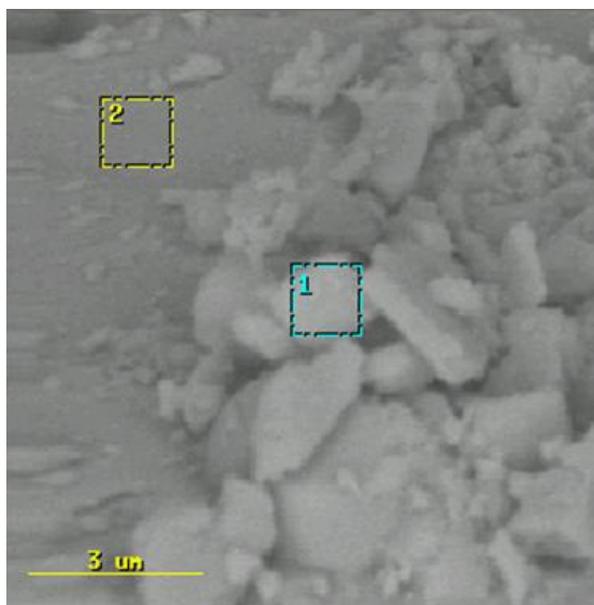
As cerâmicas Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> dopadas com Eu<sup>3+</sup> foram obtidas pelo método de combustão, utilizando o forno tubular. Essas amostras foram calcinadas a uma temperatura de 1000 °C por 8 h e sinterizadas a 1500 °C por 15 h.

#### BLEZO – Forno tubular

Os espectros de raios-X das amostras de Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> dopada com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de Eu<sup>3+</sup> estão representados nas Figs. 3.42, 3.43 e 3.44. As amostras Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> dopadas com 0,02 mol de Eu<sup>3+</sup> serão chamadas de BLEZO, as dopadas com 0,04 mol de Eu<sup>3+</sup> serão chamadas de BLEZO 1 e as dopadas com 0,08 mol de Eu<sup>3+</sup> serão BLEZO 3.

O elemento Eu foi detectado em todos os sistemas, assim como os demais elementos pertencente à cerâmica Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub>. Observou-se também, a presença de picos pertencente aos elementos carbono, alumínio e ouro. A presença desses elementos nos espectros são as mesmas discutidas no sistema BEZO e BEZO 1.

No espectro da Fig. 3.42, analisou-se duas áreas aparentemente distintas. Chamou-se de área 1 e área 2. Na área 2 foi detectado a presença de um pico de Zr muito maior do que o existente na área 1 e, também, não foi detectado a presença do pico do elemento Ba na posição de 4,5 keV. Para os demais picos identificados as duas áreas analisadas coincidiram. Sendo assim, pode-se dizer que a área 2 é mais rica em Zr que a área 1.



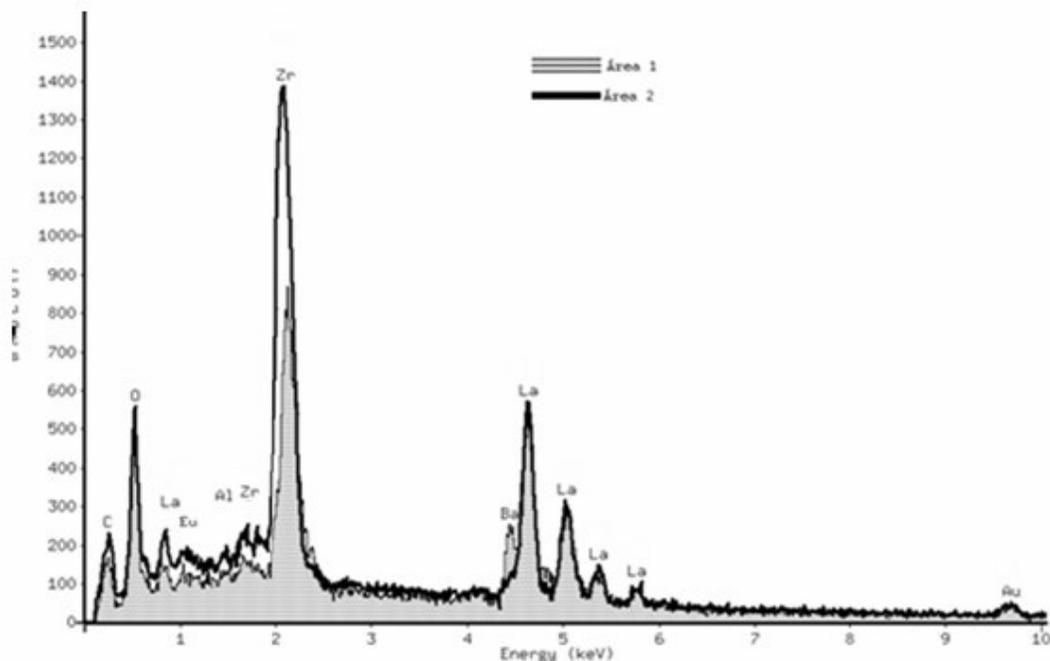


Figura 3.42 – Análise de EDX das amostras cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{ZrO}_{5,5}$  calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h e sinterizadas por  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h

Analisando a micrografia da Fig. 3.43, pode-se comprovar visivelmente que a área 1 selecionada é diferente da área 2. Então, analisando o espectro de EDX, observou-se que a área 2 possui um pico de Zr menor que a área 1 e, também foi detectado um pico enorme do Al, provavelmente essa impureza ocorreu, devido essa amostra ter sido sinterizada sobre um cadinho de alumina. Enquanto que na região 1 o pico do Al é quase imperceptível. Também não foi detectado o pico característico do Ba na posição 4,5 keV para a área 2. Enquanto que os demais picos mostraram-se superior aos elementos pertencentes a área 1. Então, pode-se dizer que a área 2 localizada na micrografia é pobre em Zr e Ba, porém mais rico em La do que a área 1.

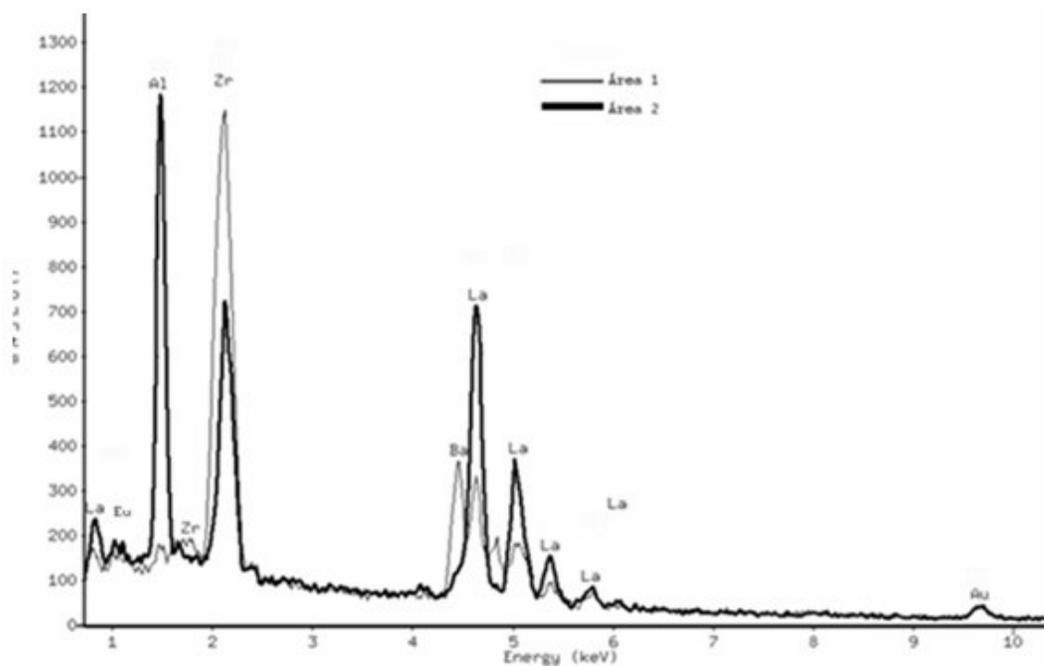
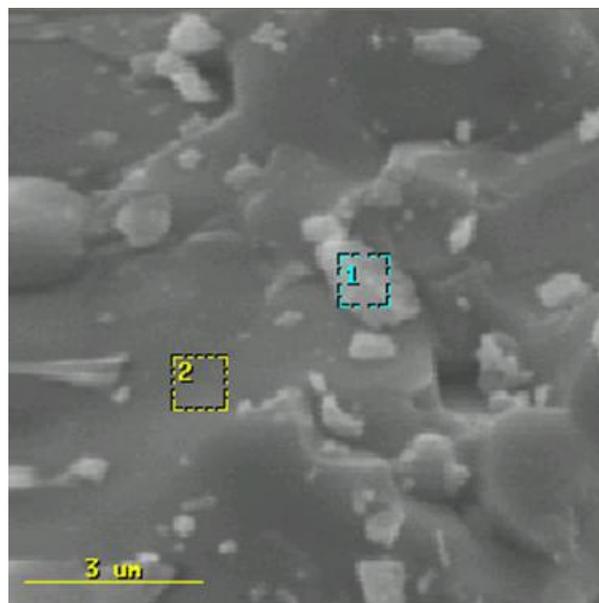


Figura 3.43 – Análise de EDS das amostras cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{ZrO}_{5,5}$  calcinadas a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  por 8 h e sinterizadas por  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  por 15 h

Comparando a área 1 com a área 2 selecionada na micrografia da Fig 3.43 observou-se que os espectros de EDX para as duas áreas selecionadas possuem picos bastante semelhantes. Observou-se, que os picos pertencentes à área 1 possuem uma intensidade ligeiramente inferior aos da área 2 e também foi detectada a presença do elemento bário na

posição de 4,5 keV, o que não foi observado para a outra área selecionada. Para essas amostras também foi possível detectar a presença do elemento Eu.

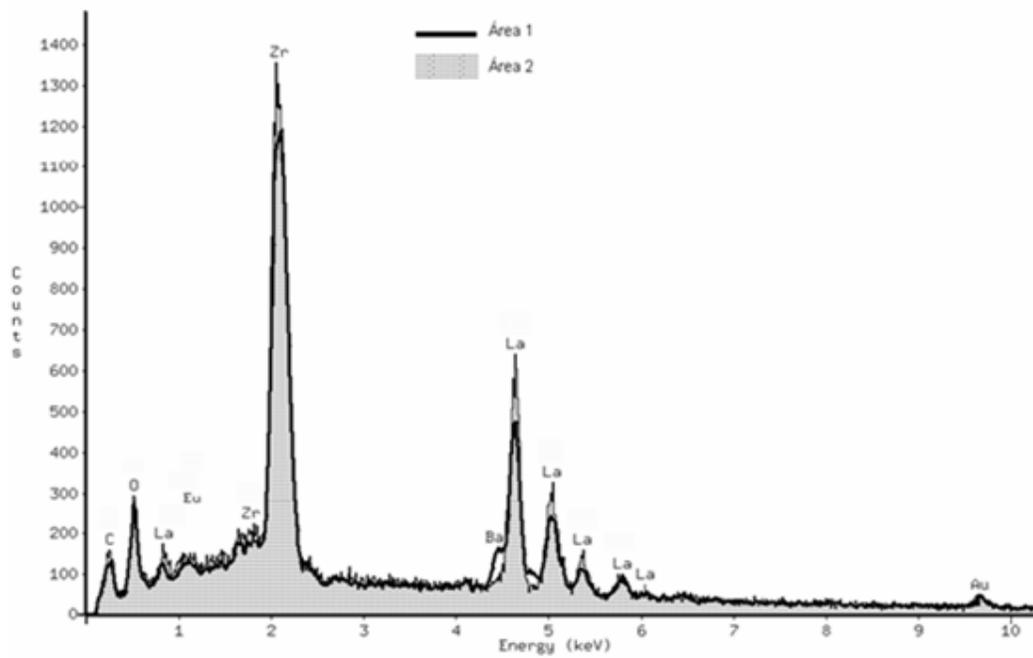
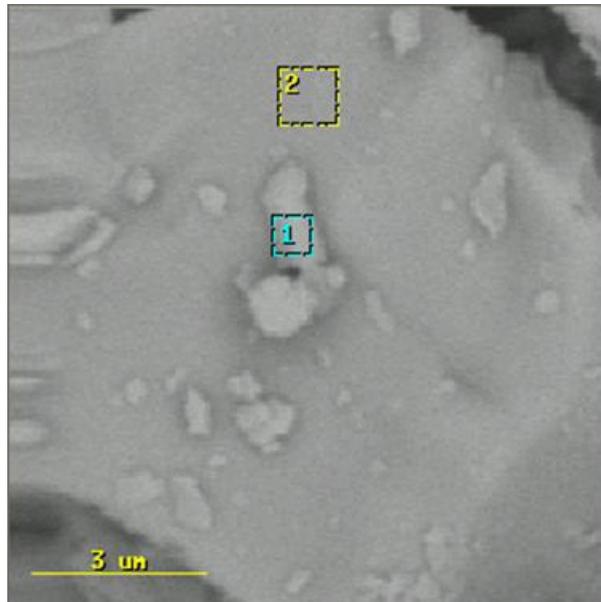


Figura 3.44 – Análise de EDS das amostras cerâmicas  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,92}\text{Eu}_{0,08}\text{ZrO}_{5,5}$  calcinadas a 1000 °C por 8 h e sinterizadas por 1500 °C por 15 h

### 3.4 Área superficial BET

Entre vários métodos de síntese química existentes, a técnica de combustão convencional tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, como já foi discutido na revisão bibliográfica, pois possibilita a obtenção de pós com partículas nanométricas. As possibilidades de uma melhor sinterização estão diretamente relacionadas com o tamanho da partícula, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula, maior será a sua área superficial, e, portanto maior será o contato mútuo entre elas, formando assim, uma superestrutura rígida, total ou parcialmente densa.

O tamanho de partículas de uma perovskita obtida pela reação do estado sólido são duas ordens de grandeza maiores do que as obtidas pela combustão, e conseqüentemente a sua área superficial é menor, geralmente na ordem de 1-2 m<sup>2</sup>/g (Fumo *et al.*, 1997).

A Tabela 3.1 apresenta os valores da área superficial específica – BET e o tamanho das partículas referente a cada composição do sistema Ba<sub>2</sub>HoZrO<sub>5,5</sub> obtida pela reação de combustão.

Por meio da Tabela 3.1 observou-se que os valores da área superficial (BET) e o tamanho das partículas calculado a partir do BET (seção 2.2.5), foram 14,6, 6,2, 1,8 e 3,6 m<sup>2</sup>/g e 59,4; 141,1; 467,8; 240,6 nm, respectivamente. Pode-se observar que os valores da área superficial específica diminuíram à medida que aumentou-se o teor de ácido cítrico nos experimentos. E conseqüentemente o tamanho das partículas aumentou. Isso ocorreu devido ao aumento da temperatura da chama, pois, à medida que se elevou o teor de ácido cítrico nas reações, a difusão entre as partículas foi aumentando e então a coalescência e o crescimento entre as partículas tornou-se mais eficaz. A área superficial e o tamanho de partícula obtido no experimento BHZO 4 foi de 3,6 m<sup>2</sup>/g e 240,6 nm, respectivamente. Quando essa amostra foi submetida a um tratamento térmico de 1400 °C por 10 h, a área superficial diminuiu, obtendo um valor igual a 1,5 m<sup>2</sup>/g. Isso era de esperar, pois o aumento da temperatura favorece o estado de aglomeração das partículas ocasionando assim um aumento da partícula para 571,2 nm. Em virtude de uma pequena quantidade de pó das amostras dos experimentos BHZO 1 não foi realizado a análise da área superficial (BET).

Concluiu-se que a maior área superficial obtida nesse trabalho foi para as amostras submetidas a uma razão cátions:ácido cítrico de 1:1, no valor de 14,6 m<sup>2</sup>/g, onde mostrou-se superior aos resultados reportados por Costa *et al* (Costa *et al.*, 2001).

Para os sistemas, Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>, Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> e Ba<sub>2</sub>La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>ZrO<sub>5,5</sub> não foi possível realizar a análise de área superficial – BET, devido a indisponibilidade do equipamento.

Tabela 3.1 - Área superficial BET dos produtos da combustão

Experimentos	Área superficial $S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$D_{\text{BET}}$ (nm)
BHZO	14,6	59,4
BHZO 2	6,2	141,1
BHZO 3	1,8	467,8
BHZO 4	3,6	240,6

### 3.5 Determinação da estrutura cristalina

Com o uso do software Carine (Carine Cristallographie 3.0, 1989-1996), foi possível realizar a indexação dos picos de difração da fase principal das perovskitas pertencentes à família  $A_2BB'O_6$ , e calcular os seus parâmetros de rede. Então, partindo-se das posições atômicas, foi criada uma estrutura teórica, que permitiu ser refinada até coincidir com a estrutura real do material mediante o ajuste dos difratogramas de raios-X experimentais. Para cada material foram utilizados os melhores resultados. No caso dos materiais  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  e  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  foram ajustados os difratogramas correspondentes aos experimentos BHZO 2 e BEZO. Para os materiais  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  puro e dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  foram representados todos os valores de parâmetro de rede em forma de gráfico para melhor compreensão, pois os parâmetros encontrados foram bastante próximos (Fig. 3.55).

#### 3.5.1 $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ e $\text{Ba}_2\text{Ho}_{0,5}\text{Tb}_{0,5}\text{ZrO}_{5,5}$

A Fig. 3.45 mostra a superposição do difratograma de raios-X experimental e o difratograma teórico gerado pelo Carine da perovskita  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ . Sua simetria é cúbica, com parâmetro de rede  $a = 8,428 \text{ \AA}$ . Resultado semelhante foi obtido por Jose *et al.* em 2002 (Jose *et al.*, 2002b).

Como já foi discutido na seção 2.1.7, parte desse estudo referia-se a dopar o  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  com o  $\text{Tb}^{3+}$ , BHTZO 1. Então, observou-se que a presença do elemento térbio na estrutura da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ , contribuiu para um aumento do parâmetro de rede que foi igual a  $8,440 \text{ \AA}$  (Fig. 3.46). Era de esperar esse aumento no parâmetro de rede, pois o térbio tem um raio iônico ( $0,92 \text{ \AA}$ ) superior ao do hólmio ( $0,89 \text{ \AA}$ ).

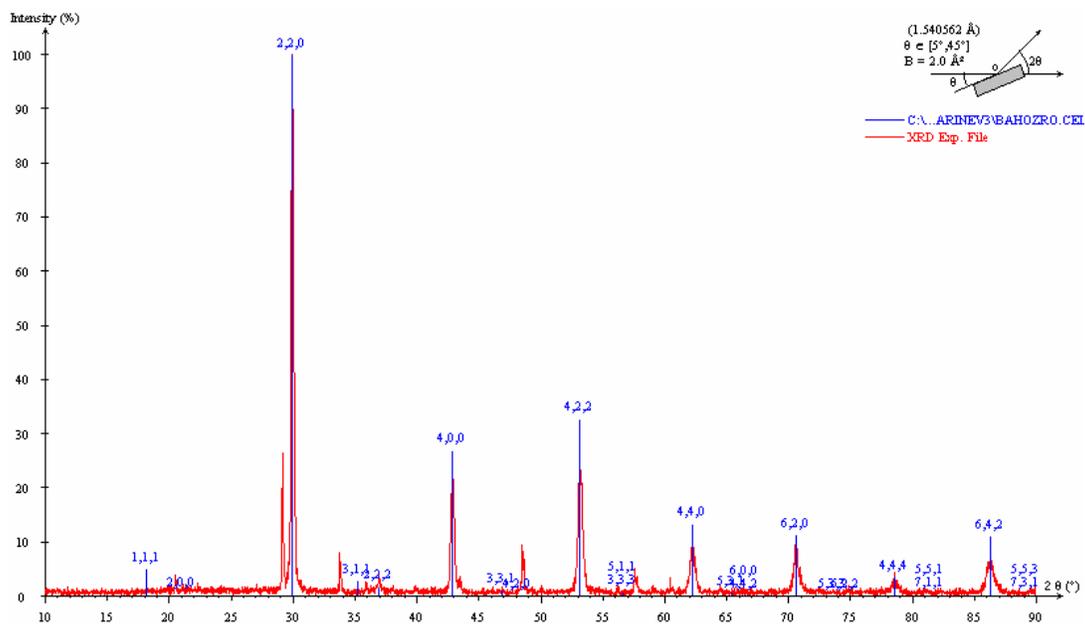


Figura 3.45 –  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$ : Superposição dos espectros experimental e teórico

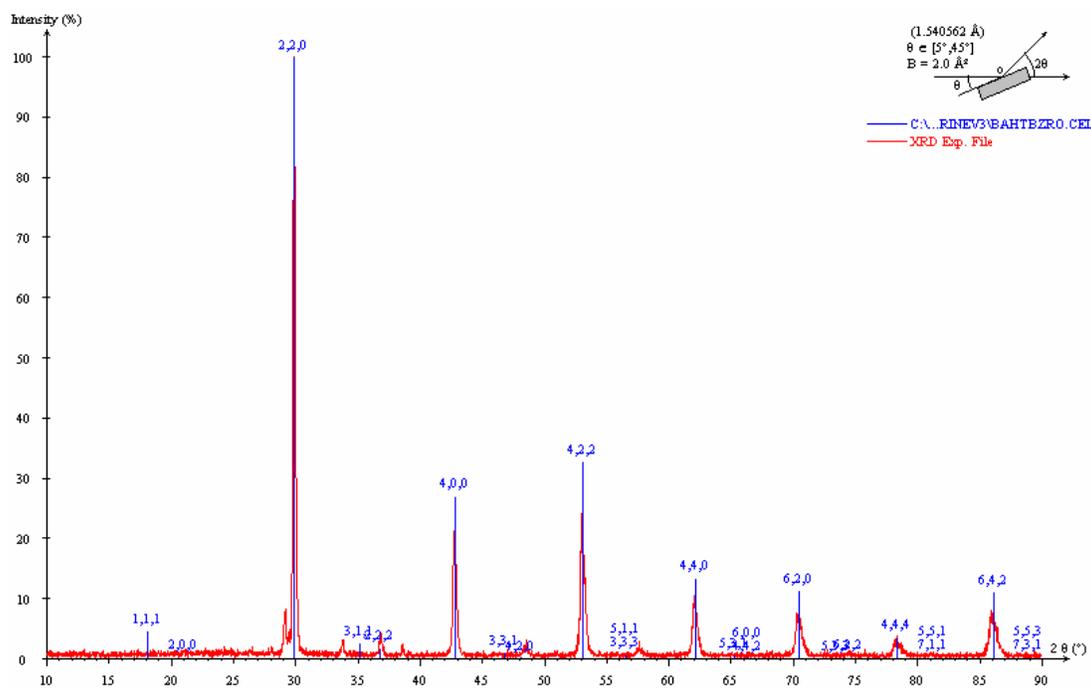


Figura 3.46 –  $\text{Ba}_2\text{Ho}_{0,1}\text{Tb}_{0,9}\text{ZrO}_{5,5}$ : Superposição dos espectros experimental e teórico

### 3.5.2 Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>

Para estudar a estrutura cristalina dessa perovskita utilizou-se o difratograma de raios-X correspondente ao ensaio BEZO onde a amostra foi submetida a um tratamento térmico de 1550 °C por 6 h. A Fig. 3.47 apresenta a superposição do espectro de raios-X experimental e o espectro teórico gerado pelo Software Carine. Novamente uma simetria cúbica foi encontrada, com parâmetro de rede  $a = 8,405 \text{ \AA}$ , menor do que o reportado por Jose *et al.* (Jose *et al.*, 2000a),  $8,4200 \text{ \AA}$ .

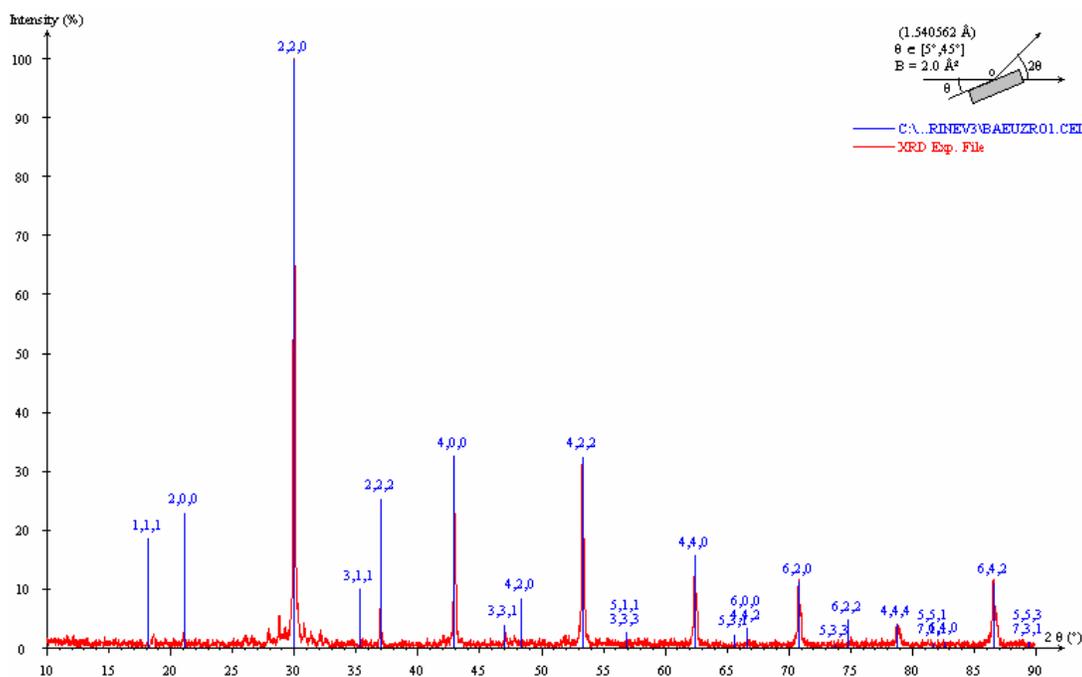


Figura 3.47 – Ba<sub>2</sub>EuZrO<sub>5,5</sub>: Superposição dos espectros experimental e teórico

### 3.5.3 Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> e Ba<sub>2</sub>La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>ZrO<sub>5,5</sub>

Para esses sistemas todos os espectros das amostras produzidas pela reação de combustão utilizando o forno tubular foram ajustados. A Fig. 3.48 apresenta os resultados do parâmetro de rede para as composições Ba<sub>2</sub>LaZrO<sub>5,5</sub> puro e dopado com Eu<sup>3+</sup> preparado por reação de combustão. Devido à semelhança dos difratogramas o ajuste revelou uma simetria cúbica, com parâmetro de rede na faixa  $a = 8,402 - 8,444 \text{ \AA}$ . A Fig. 3.48 apresenta os parâmetros de rede das amostras calcinadas a 800 °C por 8 h, 1000 °C por 7 h e 1000 °C por 8 h e verificou-se que à medida que a temperatura é elevada o parâmetro de rede diminui. Quando sinteriza-se as amostras nas temperaturas de 1300 °C a 1500 °C por 15 h obtêm-se um parâmetro de rede fixo, igual a  $8,402 \text{ \AA}$ . Em contra partida as amostras sinterizadas e dopadas

com 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  obteve um parâmetro de rede ligeiramente superior, ou seja, 8,407 Å, provavelmente isso ocorreu devido a maior incorporação do európio na estrutura BLZO. Para os parâmetros de rede observados na Fig. 3.48, todas as composições apresentam valores similares, comprovando assim a formação da estrutura da perovskita.

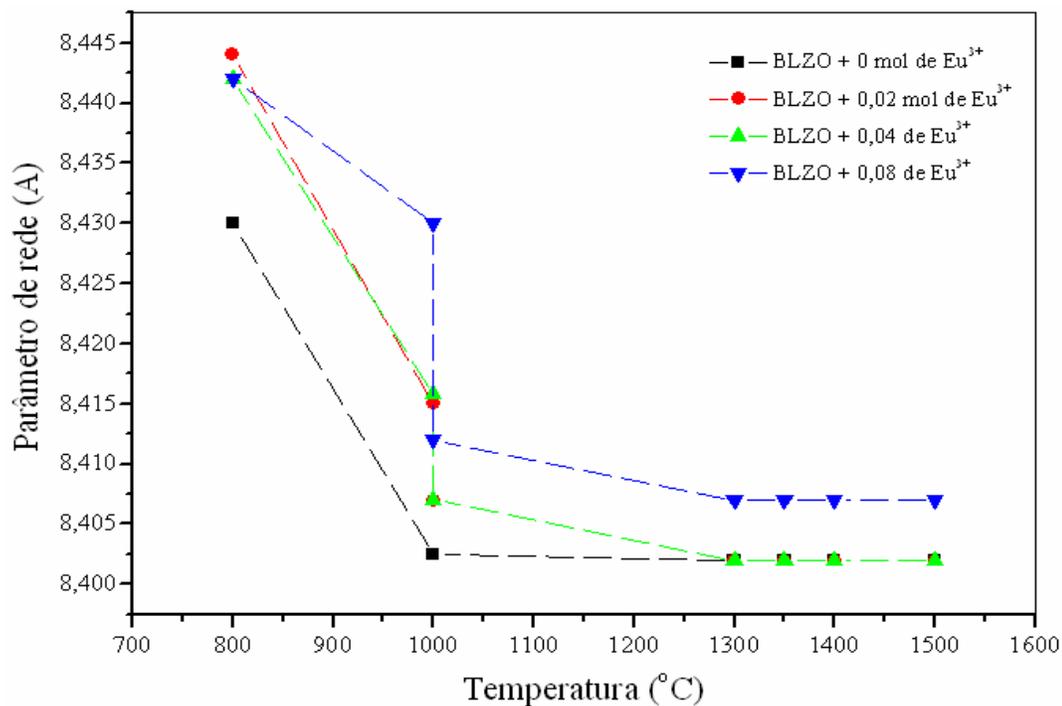


Figura 3.48 – Parâmetros de rede experimentais das perovskitas  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  pura e dopada com  $\text{Eu}^{3+}$

### 3.6 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise por espectroscopia na região do infravermelho tem por objetivo monitorar a presença de matéria orgânica (principalmente carbonatos) nos pós cerâmicos. As Figs. de 3.49 a 3.52, apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho dos pós obtidos na combustão, na calcinação (1000 °C por 8 h) e sinterização (1400 °C e 1500 °C por 15 h), para os sistemas  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  e  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  com  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol de  $\text{Eu}^{3+}$ .

Os espectros são semelhantes nas posições e apresentam bandas nas regiões de  $3603\text{ cm}^{-1}$  e  $3387, 3433, 3373$  e  $3423\text{ cm}^{-1}$  relativas a estiramentos do grupo  $\text{OH}^-$  (moléculas de água coordenadas aos metais) (Lima *et al.*, 2005), (Xu *et al.*, 2005), (Qi *et al.*, 2002), (Li *et al.*, 1998), (Ye *et al.*, 1997). A absorção de água pode ocorrer nos pós durante a etapa de caracterização e indica que a presença de lantânio provoca maior absorção de água nos pós pela sua natureza química. Nas bandas próximas a região de  $2335\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída aos

compostos orgânicos do grupo  $\text{CO}_2$  (Xia *et al.*, 2005). As bandas observadas nas regiões de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  correspondem, respectivamente, ao estiramento vibracional dos agrupamentos de  $\text{COO}^-$  e  $\text{NO}_2$  respectivamente. Na região entre  $450$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$  localizam-se as bandas correspondentes às vibrações características das ligações O-M-O (Berger *et al.*, 2004).

Nas amostras sinterizadas a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$  (Figs. 3.49-3.52) observa-se o desaparecimento do estiramento vibracional dos agrupamentos de  $\text{COO}^-$  e  $\text{NO}_2$ , presente nas regiões de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  a  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Mas, percebeu-se também, que a banda localizada na região de  $3603 \text{ cm}^{-1}$  relativa ao estiramento do grupo  $\text{OH}^-$  permaneceu, assim como as vibrações características das ligações O-M-O.

Quando se analisou as amostras sinterizadas a  $1500^\circ\text{C}/15\text{h}$  (Figs. 3.49-3.52 (d)) foi possível observar que a banda referente ao estiramento do grupo OH continuou coordenada aos metais assim como nas demais amostras. Observou-se também, duas bandas localizadas nas regiões próximas a  $1006 \text{ cm}^{-1}$  e  $824 \text{ cm}^{-1}$  além da banda característica das ligações O-M-O situada a  $569 \text{ cm}^{-1}$ . Supõe-se que estas duas bandas surgiram nesta temperatura devido a presença excessiva das impurezas (óxidos e hidróxidos de lantânio), detectada pela técnica de difração de raios-X (Figs.3.24, 3.27, 3.30, 3.33). Sendo assim presume-se que estas bandas pertençam às ligações La-O.

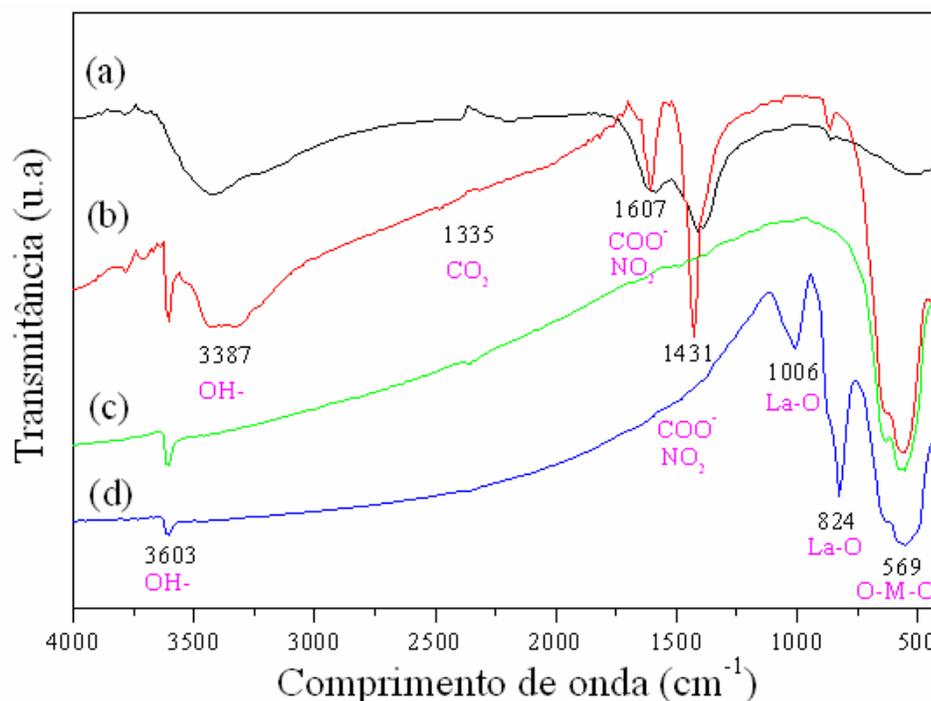


Figura 3.49 – Espectro de infravermelho da amostra  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$  (a) após a combustão (b) calcinação a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}/8 \text{ h}$ , (c) sinterização a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$  e (d) sinterização a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}/15 \text{ h}$

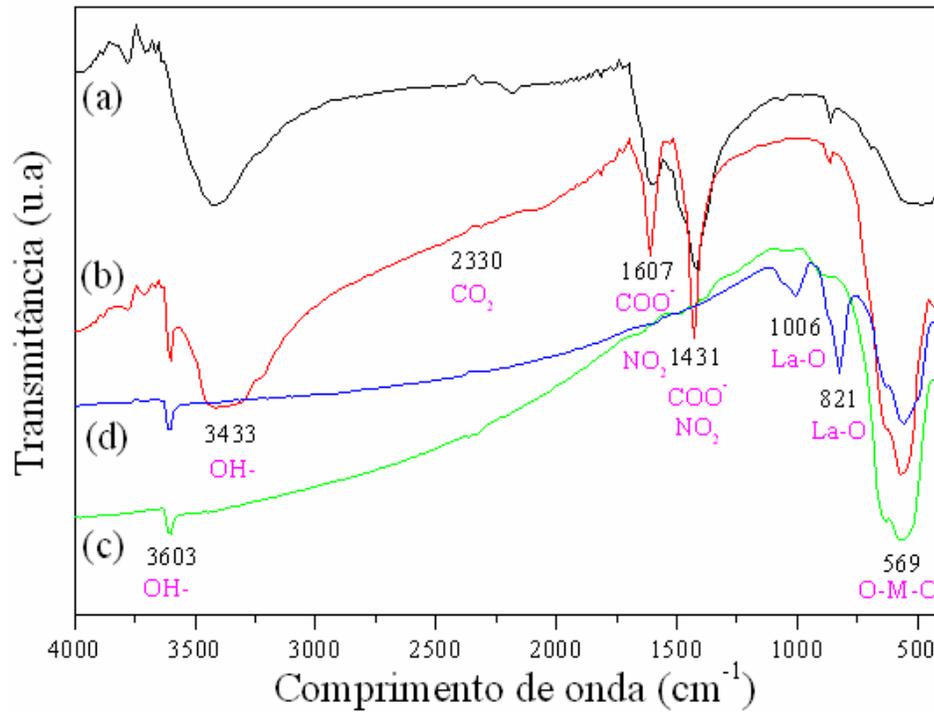


Figura 3.50 – Espectro de infravermelho da amostra  $\text{Ba}_2\text{La}_{0.98}\text{Eu}_{0.02}\text{ZrO}_{5.5}$  (a) após a combustão (b) calcinação a  $1000\text{ °C}/8\text{ h}$  e (c) sinterização a  $1400\text{ °C}/15\text{ h}$  e (d) sinterização a  $1500\text{ °C}/15\text{ h}$

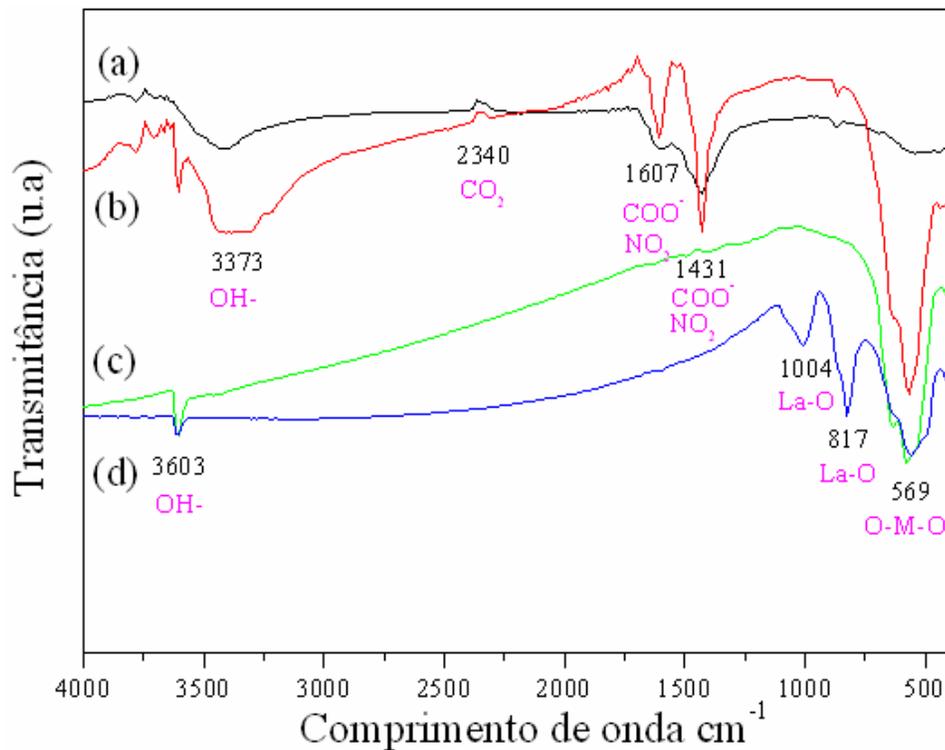


Figura 3.51 – Espectro de infravermelho da amostra  $\text{Ba}_2\text{La}_{0.96}\text{Eu}_{0.04}\text{ZrO}_{5.5}$   $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$  (a) após a combustão (b) calcinação a  $1000\text{ °C}/8\text{ h}$ , (c) sinterização a  $1400\text{ °C}/15\text{ h}$  e (d) sinterização a  $1500\text{ °C}/15\text{ h}$

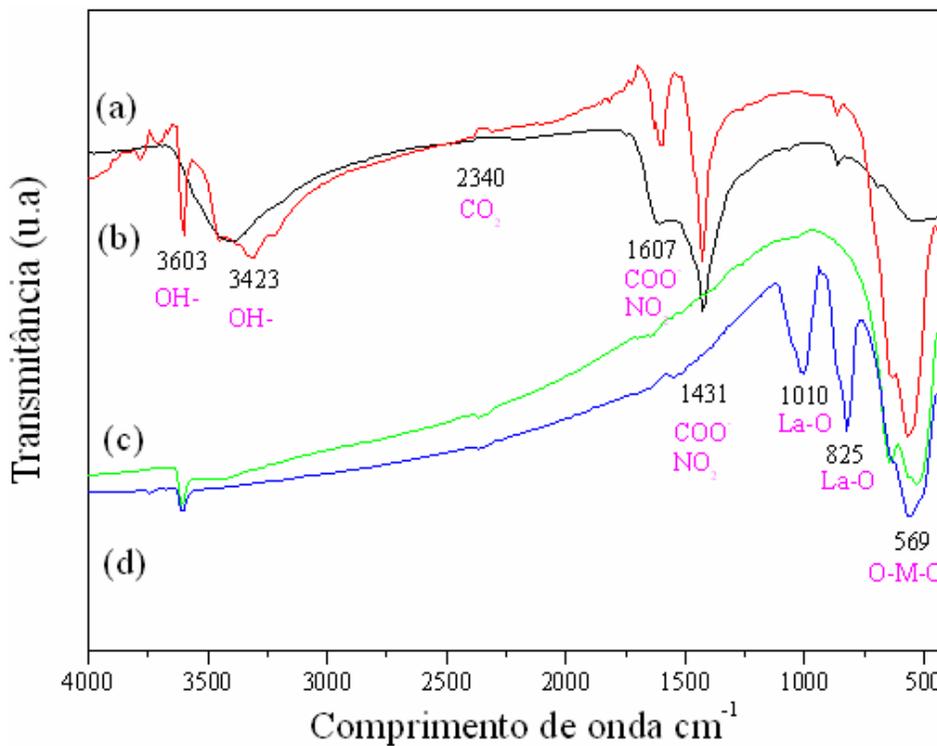


Figura 3.52 – Espectro de infravermelho da amostra  $\text{Ba}_2\text{La}_{0.92}\text{Eu}_{0.08}\text{ZrO}_{5.5}$  (a) após a combustão (b) calcinação a  $1000\text{ °C}/8\text{ h}$ , (c) sinterização a  $1400\text{ °C}/15\text{ h}$  e (d) sinterização a  $1500\text{ °C}/15\text{ h}$

### 3.7 Termo-luminescência

A Fig. 3.53 mostra os resultados das medidas de termo-luminescência obtidos com as amostras de  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$  com diferentes parâmetros de preparação, conforme descrito na Tabela 3.2 abaixo. Lembrando que as amostras  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$  – BEZO2 foram confeccionadas a partir da combustão utilizando o forno tubular como descrito no procedimento experimental.

Tabela 3.2 – Parâmetros utilizados na preparação das amostras  $Ba_2EuZrO_{5,5}$  para medidas de termo-luminescência

Amostra	Parâmetro de produção	Peso (mg)
A	660 °C/6 h	94,9
B	900 °C/6 h	53,2
C	1000 °C/6 h	160,4
D	1200 °C/6 h	182,3
E	1300 °C/6 h	238,1
F	1400 °C/6 h	140,2

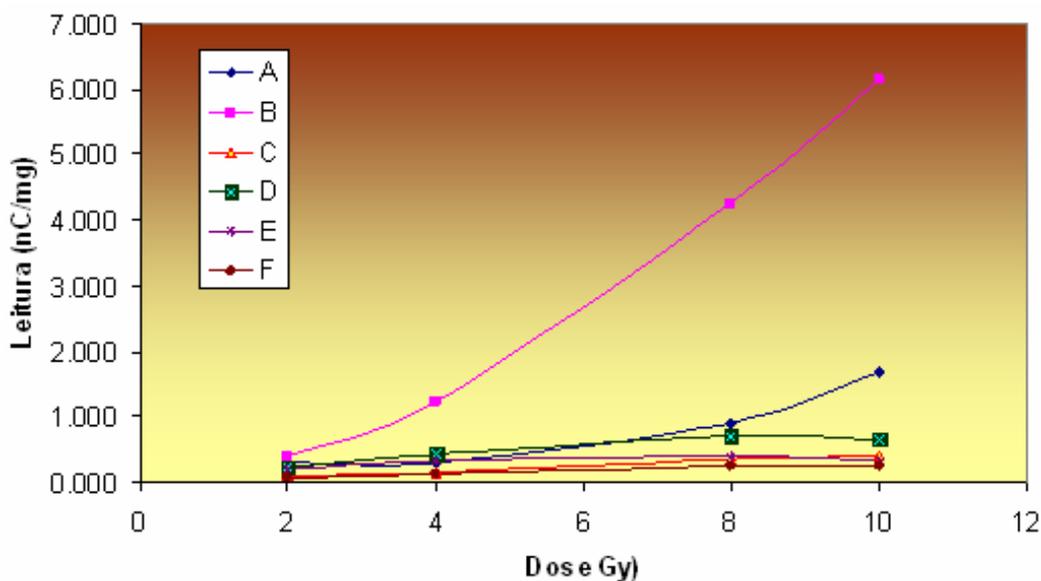


Figura 3.53 - Resposta TL das seis amostras em função da dose de radiação gama do Co-60

Observa-se pelos dados que a amostra B ( $Ba_2EuZrO_{5,5}$  preparada a 900 °C por 6 h) é a que apresenta maior sensibilidade à radiação gama. A sua resposta linear com a dose a partir de 4 Gy indica a possibilidade de seu uso como dosímetro para altas doses de radiação. A amostra A (600 °C por 6 h) apresenta um aumento na resposta TL a partir de 8 Gy, conforme mostra a Fig. 3.54. Observa-se que entre 2 e 4 Gy a amostra apresenta uma pequena

sensibilidade à radiação, entretanto a partir de 4 Gy há uma a resposta TL varia monotonicamente como função da dose.

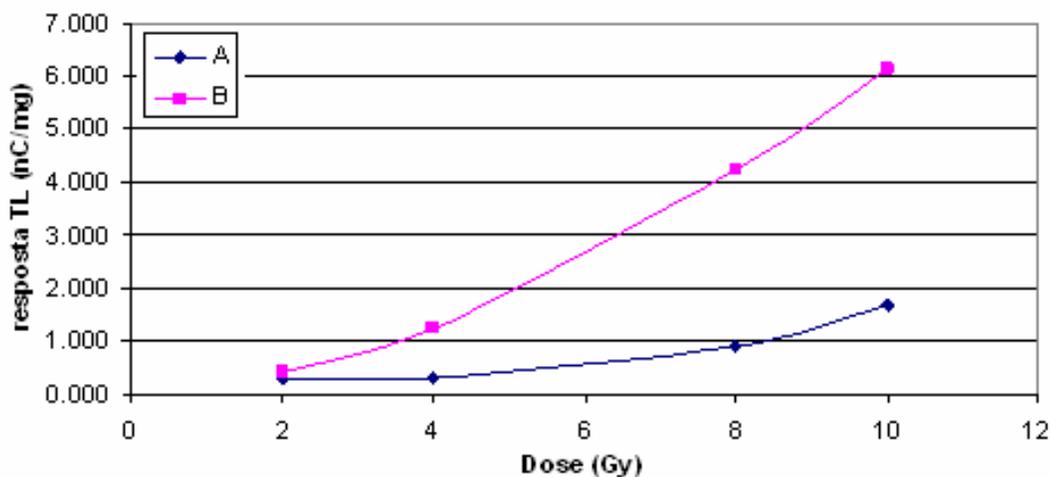


Figura 3.54 - Resposta TL (nC/mg) em função da dose para as amostras A e B

A Fig. 3.55 mostra a resposta TL das demais amostras com mais detalhes. Observa-se pelos dados que a amostra D é a mais sensível das quatro amostras, embora tenha uma resposta bem inferior à da amostra B. A amostra D apresenta uma resposta linear na faixa de 2 a 8 Gy e uma saturação a partir deste valor. O mesmo é observado com as amostras C e F. A amostra E não apresenta uma resposta linear com a dose. A amostra menos sensível é a amostra F, que foi tratada com a maior temperatura e a amostra mais sensível é a B que foi tratada com 900 °C. Aparentemente, o tratamento térmico durante a preparação pode contribuir para a melhora da sensibilidade TL, pois de 600 °C a 900 °C houve uma melhora significativa. Porém acima de um determinado valor, a temperatura altera as características das amostras, reduzindo sua resposta TL.

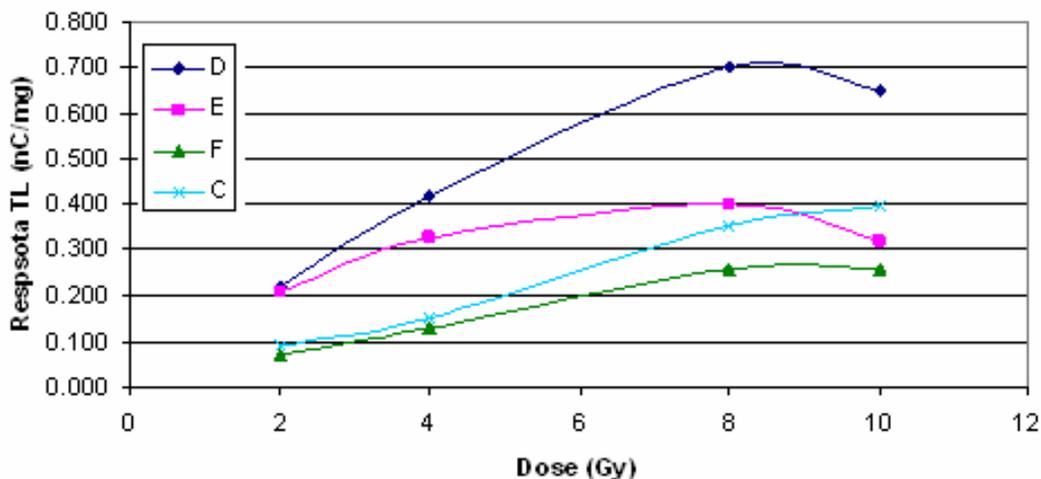


Figura 3.55 - Resposta TL (nC/mg) em função da dose para as amostras C, D, E e F

### 3.8 Luminescência

A razão da utilização da técnica de espectroscopia de luminescência neste trabalho é porque ela permite identificar os diferentes sítios de simetria ocupados pelo o íon  $Tb^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  neste sistema, sendo obtidas inclusive informações estruturais como o caso da presença de sítios de alta simetria analisados.

Como já foi discutido na seção 2.1.7, a cerâmica  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  foi dopada com 0,5 e 0,9 mol de  $Tb^{3+}$  para analisar o seu efeito nas propriedades luminescentes. Mas, mediante as análises luminescentes observou-se que tais percentagens não contribuíram para o surgimento da luminescência. Provavelmente isso ocorreu devido à matriz hospedeira  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  apresentar o íon hólmio ( $Ho^{3+}$ ) como parte de seus elementos, pois do ponto de vista óptico o íon hólmio apresenta a camada 4f incompleta então pode ser excitado opticamente assim como o íon térbio ( $Tb^{3+}$ ). Como os dois possuem essa propriedade então supõe-se que ocorreu uma transferência de energia entre os dois íons levando ao quenching. Com relação ao íon  $Tb^{3+}$ , as principais emissões ocorrem na região do visível que corresponde à transição do estado  $^5D_4$  para o estado  $^7F_{6-0}$ . A mais intensa é a transição  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , proporcionando uma coloração verde.

A Fig 3.56 apresenta os espectros de emissão das amostras  $Ba_2EuZrO_{5,5}$  obtidas por meio do método de combustão, e tratados termicamente a 900 °C e 1500 °C por 6 h. Estes espectros foram obtidos a temperatura ambiente (~ 298 K), na região espectral de 5000 – 7200 Å, com excitação na região ao ultravioleta em 254 nm. Os valores dos comprimentos de

onda relativos às cinco transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  (onde  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) encontra-se listados na tabela 3.3.

É interessante mencionar o aparecimento da banda relativa à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , em torno de  $5800 \text{ \AA}$ , que não sofre desdobramento, consistente com um único sítio de coordenação para o  $\text{Eu}^{3+}$  que provavelmente pertence a um dos grupos de simetria  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ .

As bandas relativas à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , permitida por dipolo magnético (DM), apresentam uma emissão radiativa praticamente insensível ao ambiente químico, porém o seu alargamento é um indicativo de que a simetria por íons  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz é não homogênea.

Por outro lado, a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , permitida por dipolo elétrico forçado (DEF) é hipersensível ao ambiente do campo cristalino em torno do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , e apresenta-se como a transição dominante. No espectro de emissão, o aparecimento desta transição é indicativo de que os sistemas não apresentam centro de inversão em torno do íon terra rara. Nas amostras  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta-se bem mais intensa que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , caracterizando uma baixa simetria em torno deste íon (Silva, 1997), (Barros, 2005).

Comparando os espectros de emissão do  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  tratado a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 3.56), observa-se um aumento significativo das intensidades das bandas de transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$  com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso pode ser justificado analisando-se os difratogramas de raios-X das respectivas amostras apresentados na Fig. 3.16. Observa-se que os difratogramas das amostras tratadas a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentam impurezas do tipo  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Segundo Vliet, a presença de impurezas leva a uma redução da intensidade de luminescência de um dado composto (Vliet *et al.*, 1988). Enquanto que nas amostras tratadas a  $1500^\circ\text{C}$ , apresenta um difratograma de raios-X bem mais livre de impurezas, justificando assim a maior intensidade de luminescência.

A influência da simetria do campo ligante nos espectros de emissão do európio pode ser analisada pela razão entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $\eta_{12}$ ).

$$\eta_{12} = \frac{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2}{{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1}$$

A transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é tomada como referência porque é fracamente afetada pelo campo ligante, uma vez que tem caráter de dipolo-magnético. Geralmente verifica-se nos compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  que quanto maior o parâmetro  $\eta_{12}$ , mais baixa é a simetria do complexo (Reisfeld, 1987).

A razão relativa entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sofre uma redução quando a amostra é submetida aos dois tratamentos térmicos. Obtendo o valor de  $\eta_{12}=5,6$  para as amostras tratadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e o valor de  $\eta_{12}=3,2$  para as submetidas ao tratamento de  $1500^\circ\text{C}$ . Isto é um indicativo da influência do tratamento térmico na estrutura do composto, tornando-se mais simétrico.

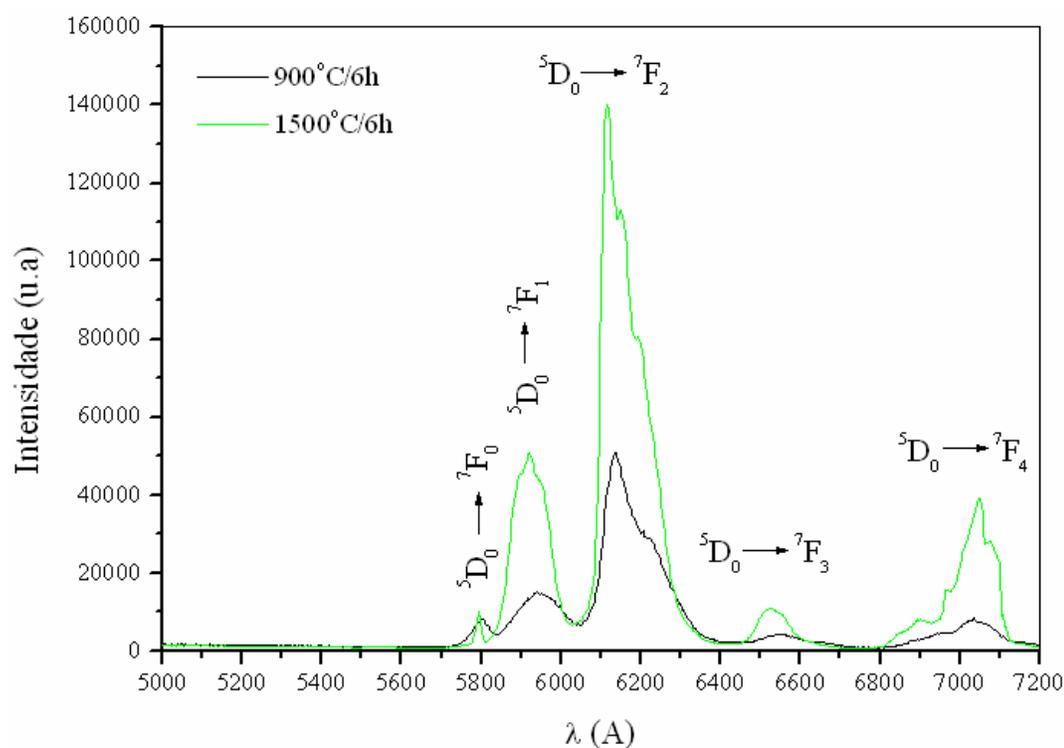


Figura 3.56 – Espectro de emissão do  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  tratada termicamente a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  e  $1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$ .

Tabela 3.3 – Comprimentos de onda ( $\text{\AA}$ ) referente à transição dos níveis  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) observados no espectro de emissão a  $298\text{ K}$  do composto  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$

Temperatura ( $^\circ\text{C}$ )	$900\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$	$1500\text{ }^\circ\text{C}/6\text{ h}$
Transição	$\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$	
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	5800	5794
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	5995	5921
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	6135	6115
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$	6548	6527
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$	7037	7049

Os espectros de emissão dos pós de  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  em função da concentração de dopantes e calcinados a 800 °C e 1000 °C por 8 h são apresentados nas Figs. 3.57 e 3.58. Esses espectros foram obtidos a temperatura ambiente ( $\sim 298$  K), na região espectral de 5000-6800 Å. Essa região contém as transmissões originárias de  ${}^5\text{D}_2$ ,  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$ , no entanto somente o estado emissor  ${}^5\text{D}_0$  será discutido nessa tese. O espectro de emissão foi obtido excitando-se as amostras em 254 nm o qual apresentou as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ).

Nas Figs. 3.57 e 3.58 são apresentados os espectros de emissões do íon  $\text{Eu}^{3+}$  para as amostras  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopadas com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , calcinadas a 800 °C e 1000 °C por 8 h. Observam-se os três conjuntos de bandas características do  $\text{Eu}^{3+}$ , correspondente às transições do estado excitado  ${}^5\text{D}_0$  para os estados  ${}^7\text{F}_j$  (onde  $J = 0, 1$  e  $2$ ). Também foi possível observar as transições  ${}^5\text{D}_2 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  nas amostras calcinadas a 1000 °C.

Os espectros de emissão das Figs. 3.57 e 3.58, exibem uma banda relativa à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ . Já a transição hipersensível,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , nesses espectros mostrou-se dominante em relação à  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  indicando que a simetria pontual ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  não possui centro de inversão. Os valores atribuídos às energias das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$  (onde  $J = 0, 1, 2$ ) encontra-se na tabela 3.4, 3.5 e 3.6.

A presença de duas bandas na transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  e uma banda nas transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (Fig. 3.57), pode ser atribuído aos grupos de simetria do tipo  $\text{O}_h$ . Indicando assim, que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está localizado em um campo ligante sem centro de simetria. Já as amostras tratadas a 1000°C, apresentaram uma banda  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , três bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e duas bandas  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (Fig. 3.58). As bandas observadas não são consistentes com nenhum grupo pontual segundo a Tabela 1.

Os espectros de emissão apresentados nas Figs. 3.57 e 3.58, mostraram uma intensidade máxima alcançada para uma dopagem de 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  na matriz inerte  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$ , para as duas temperaturas de calcinação estudadas (800°C e 1000°C). A baixa luminescência da amostra dopada com 0,02 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  para as duas temperaturas, se deve a baixa concentração de dopantes usada na síntese. Em concentrações superiores, como 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , observa-se um aumento gradativo da intensidade luminescente com a elevação da temperatura e do tempo. Verifica-se que as bandas de transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  aumentam à medida que o teor de  $\text{Eu}^{3+}$  é aumentado para as respectivas temperaturas de calcinação. Observa-se também que a amostra com 0,02 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  permanece com o mesmo aspecto à medida que a temperatura e o tempo de calcinação vão

sendo aumentados. Provavelmente isso ocorreu devido o baixo percentual de  $\text{Eu}^{3+}$  incorporado na matriz.

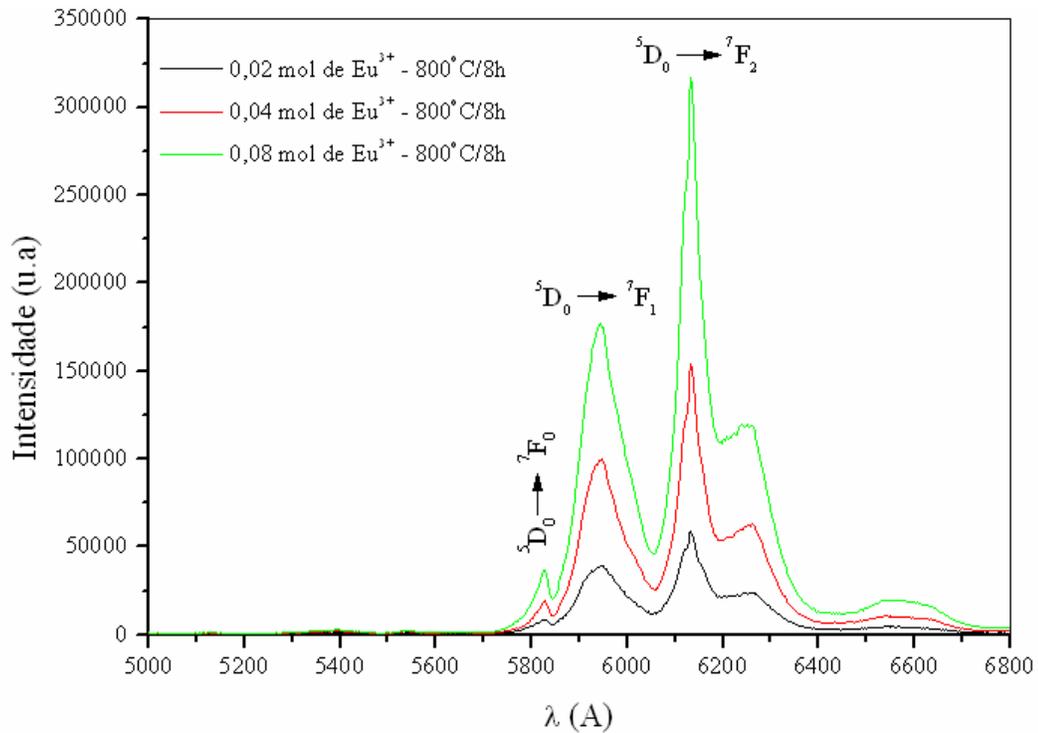


Figura 3.57 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$  em função da concentração de dopantes calcinados a  $800^\circ\text{C}/8\text{h}$ .

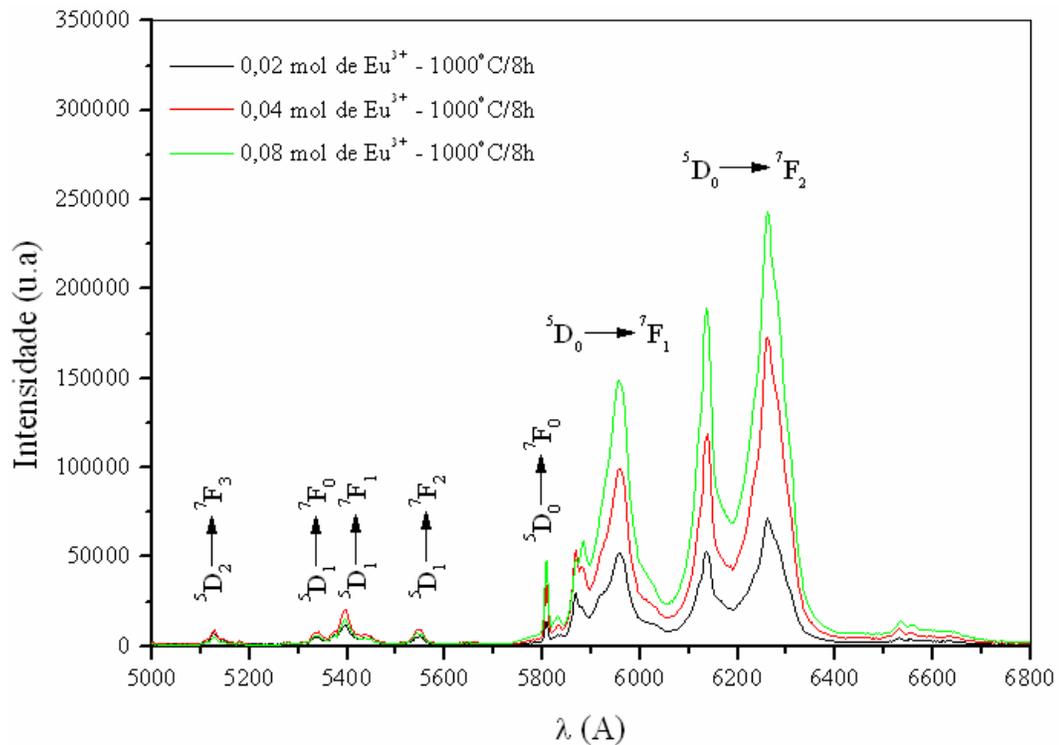


Figura 3.58 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$  em função da concentração de dopantes calcinados a  $1000^\circ\text{C}/8\text{h}$ .

Os espectros de emissão dos pós de  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopado com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em função da concentração de dopantes e sinterizados nas temperaturas de 1300 °C a 1500 °C por 15 h são apresentados nas Figs. 3.59 a 3.62.

Todas essas amostras apresentaram uma banda intensa para transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , sugerindo assim a existência de um centro de inversão.

Para as amostras tratadas a 1300 °C, observou-se uma, três e duas bandas respectivamente para as transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Essas bandas observadas não são consistentes com nenhum grupo pontual (Tabela 1).

Ao analisar o espectro de emissão da amostra submetida a um tratamento de 1350 °C, foi possível detectar uma banda tanto para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  quanto para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e duas bandas para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Nota-se a presença de uma banda mais intensa na região correspondente a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , sendo assim sugere-se um grupo de simetria cúbica do tipo  $\text{O}_h$ , ou seja, uma alta simetria (Tabela 1).

O espectro de emissão das amostras tratadas a 1400 °C (Fig.3.61), indica a ausência de centro de inversão devido à maior intensidade da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  com relação à  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Analisando o espectro, nota-se o aparecimento do seguinte número de bandas: uma banda para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , duas bandas para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  e duas bandas para a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Essas bandas não são consistentes com nenhum grupo pontual.

A baixa luminescência das amostras sinterizadas a 1500 °C (~ 50000 u.a) quando comparada com as amostras discutidas até o momento, pode ser explicado devido a presença excessiva das impurezas (óxidos e hidróxidos de lantânio), detectada pela técnica de difração de raios-X (Figs.3.24, 3.27, 3.30 e 3.33) e espectroscopia de infravermelho (Fig. 3.49-3.52). Ocasionalmente assim o processo de relaxação cruzada, que consiste na transferência de energia entre íons.

Os valores dos comprimentos de onda relativos às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  (onde  $J = 0, 1, 2$ ) encontram-se nas tabelas 3.4, 3.5 e 3.6.

Quando analisou-se os pós  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e sinterizado a 1300 °C (Fig. 3.59), observou-se que para concentrações maiores que 0,04 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  obtêm menores intensidades de luminescência, como consequência da diminuição da distância entre íons dopantes (ativadores) dentro da matriz, provocando o processo de relaxação cruzada, que consiste na transferência de energia entre íons. Esse tipo de efeito não aparece em baixas concentrações, pois a distância entre os centros ativos é grande, de tal modo que a transferência de energia entre os mesmos é dificultada.

Os pós  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopado com 0,02 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  (Fig. 3.60) e sinterizados a 1350 °C apresentaram a maior intensidade luminescente, enquanto para as demais dopagem de  $\text{Eu}^{3+}$  (0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ ) observa-se a extinção da luminescência (luminescence quenching).

Quando as amostras foram tratadas a 1400 °C e dopadas a 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ , observou-se uma maior intensidade luminescente para com as amostras dopadas a 0,04 mol de  $\text{Eu}^{3+}$ . Observa-se nos espectros de emissão apresentado na Fig. 3.61 que para dopagem com 0,02 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  a intensidade da luminescência é pequena enquanto que para amostras dopadas com 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  observa-se o a extinção da luminescência. Conclui-se que as amostras dopadas com 0,04 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam uma maior eficiência da luminescência.

Na Fig. 3.63 e na Tabela 3.7 apresentam-se os valores da razão  $\eta_{12}$  para os compostos de  $\text{Eu}^{3+}$  a temperatura ambiente. Esses valores foram obtidos integrando as áreas referentes às transições em questão.

De acordo com a Tabela 3.7, nota-se que os valores da razão  $\eta_{12}$  são menores para as amostras sinterizadas a 1350 °C. O valor da amostra dopada com 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  a 1350 °C foi levemente superior ao valor apresentado pela amostra sinterizada a 1500°C. No entanto, considera-se o valor da amostra a 1350 °C, como sendo a menor simetria. Uma vez que o valor apresentado pela amostra a 1500 °C possa ser atribuído à presença de impurezas presente no material conforme mostrado nos difratogramas de raios-X. Sendo assim as amostras sinterizadas a 1350 °C apresentaram a maior simetria dentre as amostras analisadas.

Percebe-se também, que a maior razão, foi obtida nas amostras calcinadas a 1000 °C. Onde indica que a essa temperatura a simetria tornou-se mais baixa dentre as demais amostras.

Ainda baseado na Tabela 3.7, nota-se que a crescente dopagem do íon  $\text{Eu}^{3+}$  estimula no aumento da razão, proporcionando uma menor simetria. Sugere-se que isso ocorre devido a defeitos gerados na estrutura cristalina da amostra à medida que se aumenta o percentual de dopagem do  $\text{Eu}^{3+}$ . Quando ocorre a substituição do  $\text{La}^{3+}$  (1,06 Å) por  $\text{Eu}^{3+}$  (0,95 Å) criam-se defeitos, por exemplo, vacâncias de oxigênio iônico devido ao mecanismo de compensação de cargas, ocasionando distorção na rede (Bettinelli *et al.*, 2002). Além disso, as distorções são capazes de provocar o aumento da concentração de defeitos em torno dos centros ativos do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

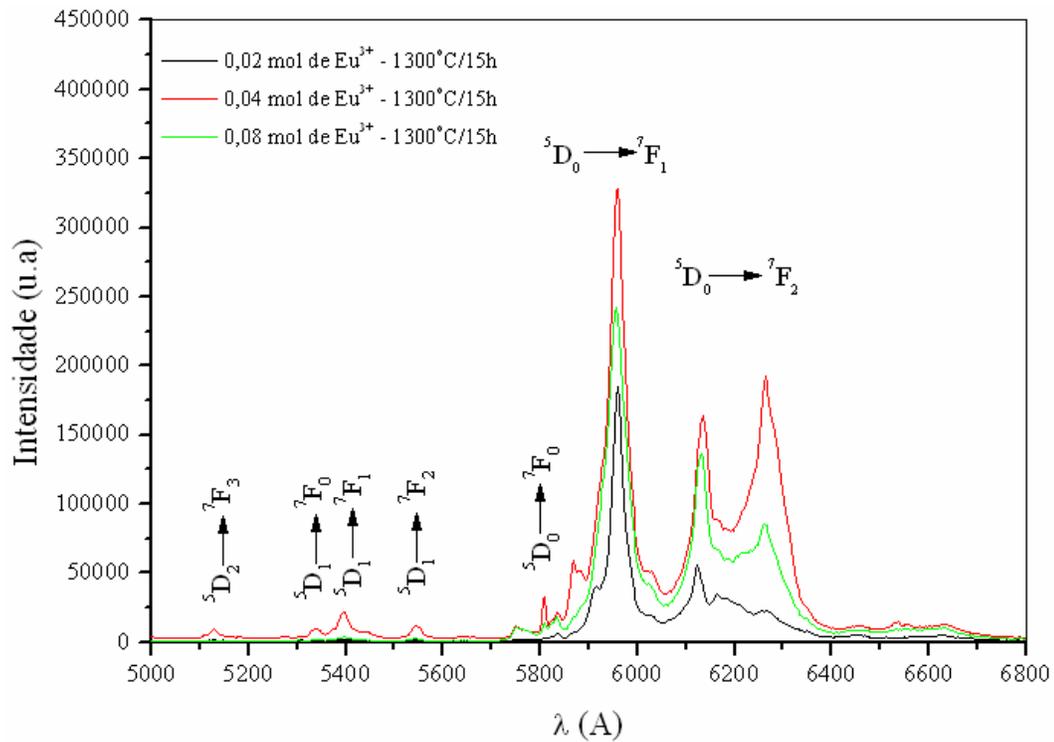


Figura 3.59 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1300 °C por 15 h.

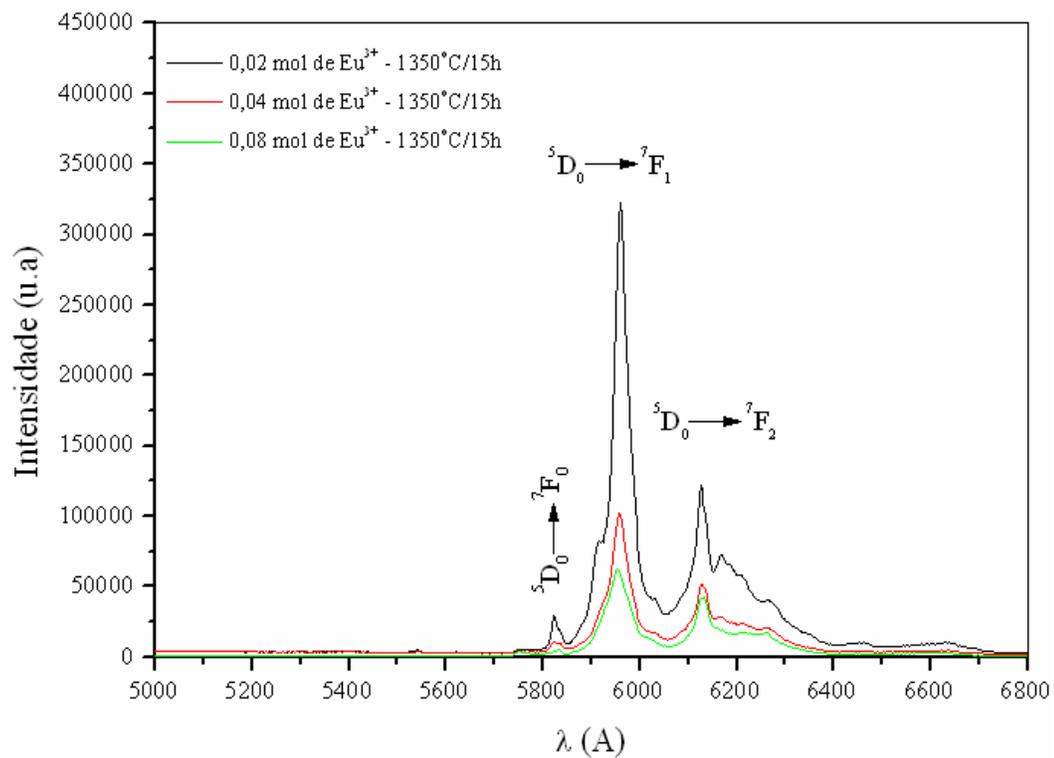


Figura 3.60 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  em função da concentração de dopantes e sinterizados de 1350 °C por 15 h.

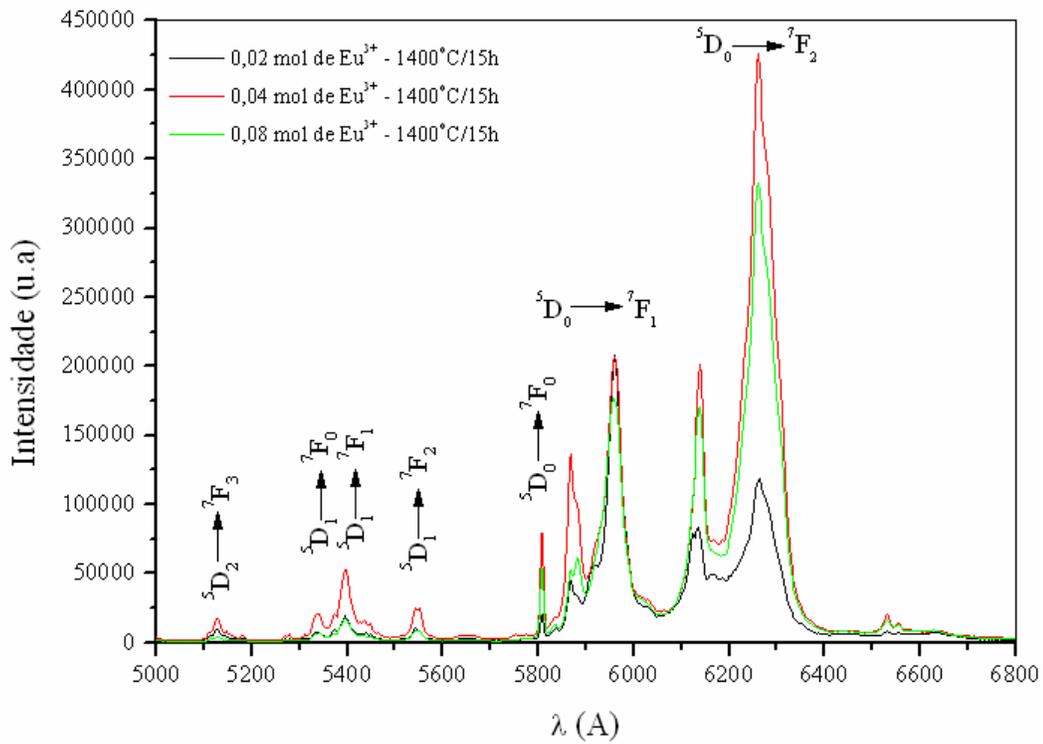


Figura 3.61 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$  em função da concentração de dopantes e sinterizados de  $1400^\circ\text{C}$  por 15 h.

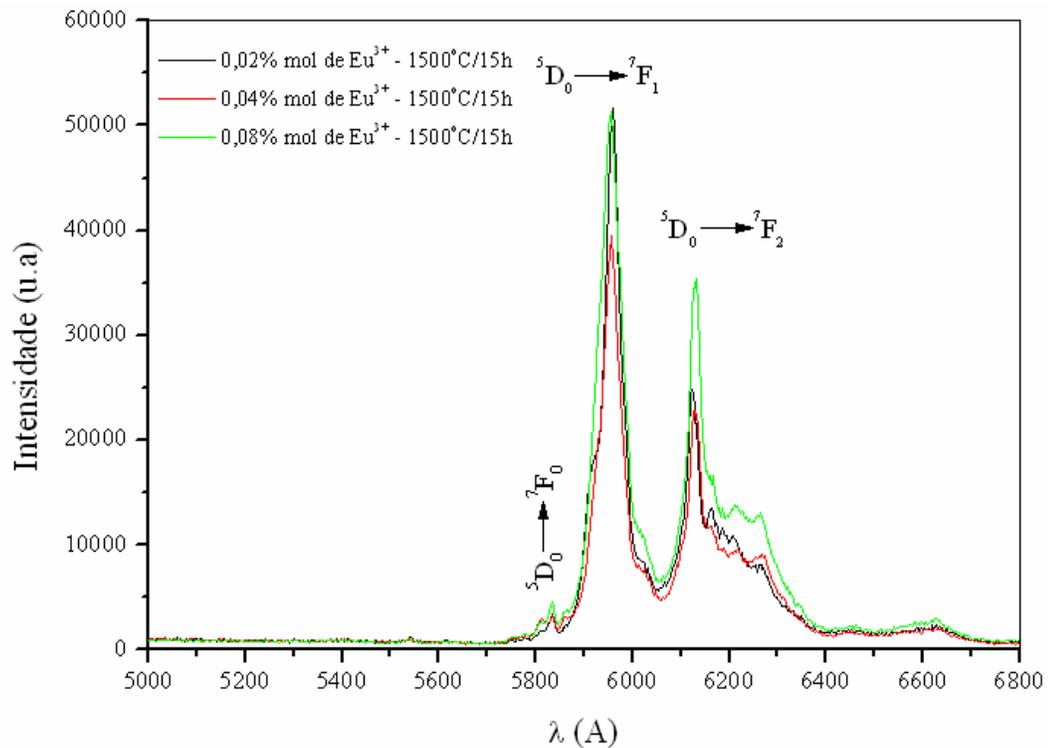


Figura 3.62 - Espectro de emissão para o  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5.5}$  em função da concentração de dopantes e sinterizados de  $1500^\circ\text{C}$  por 15 h.

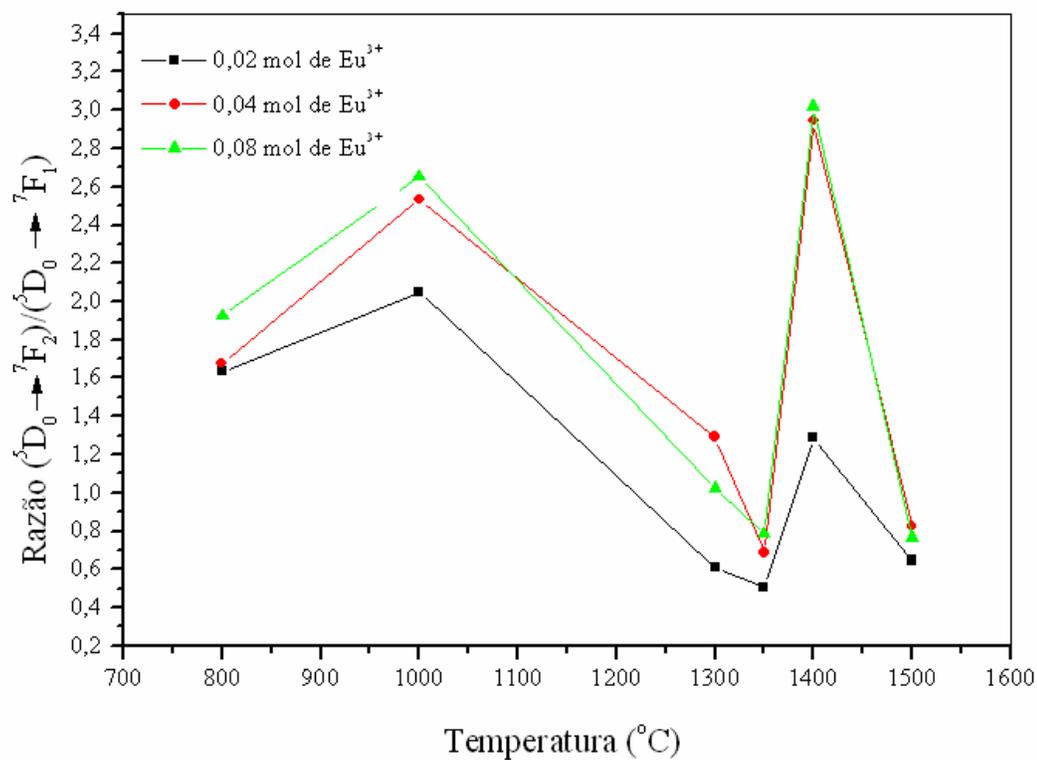


Figura 3.63 – Razão entre as intensidades  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  das perovskitas  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopado com 0,02, 0,04 e 0,08 mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em função da temperatura.

Tabela 3.4 – Energias de transição dos níveis  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) ( $\text{\AA}$ ) observados no espectro de emissão a 298K do composto  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{ZrO}_{5,5}$

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) / transição	800 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1000 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1300 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1350 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1400 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1500 $^{\circ}\text{C}$ 15h
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$	-	5128	5125	-	5128	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	-	5337	5337	-	5337	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	-	5398	5371	-	5372	-
	-	-	5396	-	5397	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	-	5546	5543	-	5543	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	5826	5809	5808	5826	5808	5814
	-	-	-	-	-	5833
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	5945	5831	5834	5956	5870	5959
	-	5869	5912	-	5960	-
	-	5957	5957	-	-	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	6135	6140	6123	6125	6135	6122
	6257	6257	6267	-	6260	-
	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-

Tabela 3.5 – Energias de transição dos níveis  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) ( $\text{\AA}$ ) observados no espectro de emissão a 298K do composto  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{ZrO}_{5,5}$

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) / transição	800 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1000 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1300 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1350 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1400 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1500 $^{\circ}\text{C}$ 15h
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$	-	5128	-	-	5128	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	-	5337	5337	-	5337	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	-	5398	-	-	5372	-
	-	-	-	-	5397	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_2$	-	5546	5546	-	5546	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	5826	5810	5808	5821	5807	5813
	-	-	-	-	-	5834
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	5945	5832	5834	5957	5868	5961
	-	5868	5889	-	5960	-
		5957	5959	-	-	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	6136	6140	6136	6126	6134	6122
	6260	6260	6162	-	6162	-

Tabela 3.6 – Energias de transição dos níveis  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) ( $\text{\AA}$ ) observados no espectro de emissão a 298K do composto  $\text{Ba}_2\text{La}_{0,92}\text{Eu}_{0,08}\text{ZrO}_{5,5}$

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) / transição	800 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1000 $^{\circ}\text{C}$ 8h	1300 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1350 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1400 $^{\circ}\text{C}$ 15h	1500 $^{\circ}\text{C}$ 15h
${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_3$	-	5128	-	-	5128	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$	-	5337	5337	-	5337	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	-	5398	5397	-	5370	-
	-	-	-	-	5397	-
${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$	-	5546	5546	-	5546	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$	5826	5809	5809	5834	5808	5809
	-	-	-	-	-	5833
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	5943	5830	5934	5952	5881	5957
	-	5884	5868	-	5958	-
	-	5957	5960	-	-	-
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$	6140	6137	6133	6131	6139	6134
	6253	6260	6259	-	6260	-

Tabela 3.7 – Razão entre as intensidades  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  das perovskitas  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$  onde  $x = 0,02, 0,04$  e  $0,08$  mol de  $\text{Eu}^{3+}$  em função da temperatura

Temperatura	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,98}\text{Eu}_{0,02}\text{ZrO}_{5,5}$	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,96}\text{Eu}_{0,04}\text{ZrO}_{5,5}$	$\text{Ba}_2\text{La}_{0,92}\text{Eu}_{0,08}\text{ZrO}_{5,5}$
800 $^{\circ}\text{C}/8\text{h}$	1,63	1,67	1,92
1000 $^{\circ}\text{C}/8\text{h}$	2,05	2,53	2,65
1300 $^{\circ}\text{C}/15\text{h}$	0,61	1,29	1,02
1350 $^{\circ}\text{C}/15\text{h}$	0,50	0,68	0,78
1400 $^{\circ}\text{C}/15\text{h}$	1,28	2,94	3,02
1500 $^{\circ}\text{C}/15\text{h}$	0,64	0,82	0,76

## 4. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

### 4.1 Conclusão

Neste trabalho estudou-se a família  $Ba_2TRZrO_{5,5}$  (onde TR= Ho, Eu e La) já reportada por Jose e colaboradores e também duas novas cerâmicas do tipo  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  dopada com  $Tb^{3+}$  e  $Ba_2LaZrO_{5,5}$  dopada com  $Eu^{3+}$  com o objetivo de estudar as propriedades estruturais e luminescentes.

Ao reproduzir as perovskitas utilizando o método reportado pelo grupo indiano, não foi possível obter a fase única típica da perovskita, pois foi detectado também fases secundárias ( $Eu_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$  e  $La(OH)_3$ ). Sendo assim, parâmetros experimentais da síntese foram modificados a fim de eliminar as fases indesejadas. Mas mesmo assim não foi possível eliminar as fases secundárias.

Ao caracterizar a cerâmica  $Ba_2EuZrO_{5,5}$  utilizando a técnica de termo-luminescência comprovou-se a possibilidade de seu uso como dosímetro para altas doses de radiação ionizante.

O estudo espectroscópico das cerâmicas  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  dopadas com 0,02, 0,04, 0,08 e 1 mol de  $Eu^{3+}$  permitiu a identificação da simetria local do íon de  $Eu^{3+}$ .

Observou-se que as amostras de  $Ba_2La_{1-x}Eu_xZrO_{5,5}$  sinterizadas a 1350 °C foi a que apresentaram uma mais alta simetria local (tipo  $O_h$ ) e um menor percentual de fases de  $La(OH)_3$ .

Observou-se o fenômeno de extinção da luminescência nas cerâmicas  $Ba_2HoZrO_{5,5}$  dopadas com  $Tb^{3+}$ .

Através dos procedimentos experimentais observou-se que o procedimento que melhor se destacou foi o método de combustão modificado.

#### 4.2 Perspectivas futuras

- a) Tentar eliminar as fases secundárias presentes nas perovskitas, utilizando variações nos métodos de combustão, por exemplo, combustíveis como carbohidrazina, glicina ou hidrazina, bem como estudar a influência de aquecimentos por radiação microondas.
- b) Estudar o efeito da dopagem das cerâmicas de  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  com metais divalentes nas suas propriedades termo- e foto-luminescente e de condutividade elétrica.
- c) Estudar a resposta termo-luminescente nas amostras  $\text{Ba}_2\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x\text{ZrO}_{5,5}$ .
- d) Aprofundar o estudo da resposta termo-luminescente nas amostras  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5,5}$  para sua utilização como dosímetro.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguiar, J.A., Silva, C.C., Yadava, Y.P., Tellez, D.A.L., Ferreira, J.M., Guzman, J. & Chavra, E., Structure, Microstructure, Magnetic Properties and Chemical Stability of  $\text{HoBa}_2\text{SbO}_6$  with  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Superconductor, *Physical C*, Vol. 307, pp. 189-196, 1998.
- Albero, J.L.A., A Operação de Prensagem: Considerações Técnicas e sua Aplicação Industrial. Parte V: Descrição da Etapa de Prensagem. *Cerâmica Industrial*, Vol.6 (3), pp. 26-32, 2001.
- Barros, B.S., Melo, P.S., Gama, L., Jr., S.Alves, Neto, E.F., Kiminami, R.H.G.A, Costa, A.C.F.M, Caracterização morfológica e luminescente de nanopartículas de aluminato de zinco dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , *cerâmica* 51, 63-69, 2005.
- Barros, J.V., Produção e estudo da microestrutura e propriedade mecânica da cerâmica  $\text{Ba}_2\text{HoZrO}_{5,5}$  a base de zircônia para fabricação de cadinhos de alta temperatura, tese de mestrado apresentada ao Departamento de Engenharia Mecânica – UFPE, 2003.
- Barros, J.V., Filho, P.L.C., Azevedo, W.M., Alves, S.J., Aguiar, J.A., Caracterização morfológica e luminescente da perovskita  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5,5}$  dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  através da síntese de combustão, XXIV Encontro de Física do Norte e Nordeste - EFNNE, 2006.
- Barsoum, M., “Fundamentals of Ceramics”, McGraw-Hill International Editions, Materials Science Series, International Editions, 1997.
- Berger, D., Fruth, V., Jitaru, I., Schoonman, J., Synthesis and characterisation of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  with large surface area, *Materials Letters* 58, pp. 2418-2422, 2004.
- Bettinelli, M., Agnoli, F., Polizzi, S., Speghini, A., Battisha, I.K., *Mater. Lett.* 57 (2002) 183.
- Biamino, S.; Badini, C; Combustion synthesis of lanthanum chromite starting from water solutions. Investigation of process mechanism by DTA-TGA-MS, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 3021-3034, 2004.
- Brandle, C.D. & Fratello, V.J., Preparation of Perovskite Oxides for High Tc Superconductor Substrates. *J. Mater. Res.*, Vol. 5, pp. 2160-2164, 1990.
- Brito, H.F., Estudo espectroscópico de complexos de terras raras com a N, N, N',N' – Tetrametiluréia (TMU), tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP (2000).
- Bull, R.K., Thermo-luminescence and its applications – An introduction, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 11 (1986) 105.
- Callister, W.D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*, Editora LTC, 5nd ed., pp. 4, 64, 125, 301 e 302, 2002.

- Carine Cristallographie 3.0, DIVERGENT S.A, France, 1989-1996.
- Castro, G.M.B., Rodrigues, A.R., Machado, F.L.A, Jardim, R.F., Evidence of dynamical phase separation in  $\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganite, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272, pp. 1848-1850, 2004.
- Cimino, S., Colonna, S., Rossi, Methane combustion and CO oxidation on zirconia-supported La, Mn oxides and  $\text{LaMnO}_3$  perovskite, *J. Catal.* 205, pp. 309-317, 2002.
- Civera, A., Pavese, M., Saracco, G., Specchia, V., Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion, *Catalysis Today* 83, pp. 199-211, 2003.
- Comission on Nomenclature of Inorganic Chemistry, *J. Am. Soc.*, 5523, 1960.
- Cong, L., He, T., Ji, Y., Guan, P., Huang Y., Su, Synthesis and characterization of IT-electrolyte with perovskite structure  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  by glycine-nitrate combustion method, *Journal of Alloys and Compounds*, 348, pp. 325-331, 2003.
- Costa, A.C.F.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A., Combustion synthesis: effect of urea on the reaction and characteristics of Ni-Zn ferrite powders, *Journal of Materials and Processing*, Vol. 9, (6), 2001.
- Costa, A.C.F.M., Síntese por reação de combustão, sinterização e caracterização de ferritas Ni-Zn. Tese de Doutorado, UFSCar 2002.
- Cruz, R.M.G., Falcón H., Peña, M.A., Fierro, J.L.G., Role of bulk and surface structures of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_3$  perovskite-type oxides in methane combustion, *Applied Catalysis B: Environmental* 33, pp. 45-55, 2001.
- Davidov, A.A., Shepotico, M.L., Budineva, A.A., “Basic Sites on the Oxides Surfaces: Their.Effect on the Catalytic Methane Coupling” *Catalysis Today*, v. 24, pp. 225-230, 1995.
- Devezas, T., *Materiais Cerâmicas Especiais - Uma Nova Era. Cerâmica. Vol.29 (159)*, pp.75-83, 1983.
- Erb, A., Walker, E., Flükiger, R.,  $\text{BaZrO}_3$ : The solution for the crucible corrosion problem during the single crystal growth of high – Tc superconductors  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , RE=Y, Pr., *Physica C*, Vol. 245, pp. 245-251, 1995.
- Erb, A., Walker, E., Flükiger, R., The use of  $\text{BaZrO}_3$  crucibles in crystal growth of the high-Tc superconductors progress in crystal growth as well as in sample quality, *Physica C* 258, 9-20, 1996.
- Francis, A.J. & Dodge, C.J., Influence of complex structure on the biodegradation of iron-citrate complexes, *Applied and Environmental Microbiology*, pp. 109-113, 1993.
- Fratello, V.J., Berkstresser, G.W., Brandle, C.D., Vem Graitis, A.J., Nickel Containing Perovskites. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 166, pp. 878-882, 1996.

- Fu, W.T. & Ljdo, D.J.W., On the Structure of  $\text{BaTi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{O}_3$ : An Ordered Perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 128, pp. 323-325, 1997.
- Fumo, D.A., M.R. Morelli e A.M. Segadães, Combustion synthesis of calcium aluminates, *Mater. Res. Bull* 31, pp. 1243-1255, 1996.
- Fumo, Daniel A., Jurado, José R., Segadães, Ana M. and Frade, Jorge R., Combustion synthesis of iron-substituted strontium titanate perovskites. *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, (10), pp. 1459-1470, 1997.
- Furusaki, A.; Konno, H.; Furuichi, R.; *J. Mater. Sci.*, 1995, 2829.
- Galasso, F.S; Borrante, J.R. & Katz, L., Alkaline Earth-Tantalum-Oxygen Phases Including Crystal Structure of an Ordered Perovskite Compound,  $\text{Ba}_3\text{SrTaO}_9$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 83 (13), pp. 2830-2832, 1961.
- Galasso, Francis, Structure, properties and preparation of perovskite-type compounds, Pergamon Press, Hungría, 1969.
- German, R.M. Powder Metallurgy Science. Editora Princeton, Ed. Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., pp. 472, New Jersey-USA, 1994.
- Goldschmidt, V.M., Oslo, *Skrifter N. V.*, I. Mat. Naturv. K 1, 8, 1926.
- Henley, S.J., Ashfold, M.N.R., Cherns, D., The growth of transparent conducting ZnO films by pilsed laser ablation, *Surface and Coatings Technology V.* 177-178, 271-276, 2004.
- Hirata, G.A., Ramos, F.E., Mckittrick, J., Development of luminescent materials with strong UV-blue absorption, *Optical Materials* 27, pp. 1301-1304, 2005.
- Hwang, C.C, Wu, T.Y., Wan, J., Tsai, J.S., Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders, *Materials Science and Engineering B*, 111, pp. 49-56, 2004.
- Ichinose, N., Komeya, K., Ogino, N., Tsuge, A., Yokomizo, Y. Introduction to Fine Ceramics, Applications in Engineering, Editora Waseda University, ed., pp. 7, Japan, 1997.
- Issler, S.L. e Torardi, C.C., *J. Alloy Comp.*, 229 (1995) 54.
- Jacobo, S.E., Duhalde, S., Mercader, R.C., Cationic ordering in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  prepared by a new chemical route, *Physica B* 354, pp. 59-62, 2004.
- Jain, S.R., Adiga, K.C, Verneker, V.P., A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures, *Combustion and Flame* 40, pp. 71-79, 1981.
- Jose, R., James, J., John, A.M., Divakar, R., Koshy, J., Synthesis of nanosized  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$  ceramic powders through a novel combustion route, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol. 8, (1), pp. 1-5, 2000 b.

- Jose, R., James, J., John, A.M., Sundararaman, D., Divakar, R., Koshy, J., A new combustion process for nanosized  $\text{YBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$  powders, *NanoStructured Materials*, Vol. 11, (5), pp. 623-629, 1999 b.
- Jose, R., James, J., John, A.M., Synthesis and characterization of nanoparticles of  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$ : A new complex perovskite ceramic oxide, *J. Mater. Res.*, Vol. 15, (10), pp. 2125-2130, 2000 a.
- Jose, R., John, A. M., James, J., Nair, K.V.O., Kurian, K.V., Koshy, Superconducting  $\text{Bi}(2223)$  films ( $T_c(0) = 110\text{K}$ ) by dip-coating on  $\text{Ba}_2\text{LaZrO}_{5.5}$ : a newly developed perovskite ceramic substrate, *J. Mater. Lett.* 41, 1999 a.
- Jose, R., John, A.M., Divakar, R., Koshy, J., Barium holmium zirconate, a new perovskite oxide: II, synthesis as nanoparticles through a modified combustion process, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (10), pp. 2395-2398, 2002 b.
- Jose, R., John, A.M., Kurian, J.,  $\text{REBa}_2\text{ZrO}_{5.5}$  (RE = La, Ce, Eu, and Yb): synthesis, characterization, and their potential use as substrates for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors, *Journal of Materials Research* 12, pp. 2976-2980, 1997.
- Jose, R., Konopka, J., Konopka, A., Wolcyrz, M., Dielectric properties of nanoparticulates  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$  perovskite at microwave frequencies, *Journal of Applied Physics*, Volume 94, (5), pp. 3451-3456, 2003.
- Jose, R., Konopka, J., Wolcyrz, M., Structural and dielectric properties of  $\text{Ba}_2\text{YbTaO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{YSbO}_6$  and  $\text{Ba}_2\text{EuZrO}_{5.5}$ , *Physica C* 435, pp. 53-58, 2006.
- Jose, R.; James, J.; John, Asha M, Koshy, J., Barium holmium zirconate, a new complex perovskite oxide: I, synthesis, characterization, and potential use as a substrate for high-critical-temperature superconductors, *Journal of American Ceramic Society* 85, pp. 2389-2394, 2002 a.
- Kiminami, R.H.G.A., Folz, D.C, Clark, D.E., Microwave synthesis of alumina powders, *American Ceramic Society Bulletin* 79, (3), pp. 63-67, 2000.
- Kingery, W.D., Bowen, H.K., Uhlmann, D.R., "Introduction to Ceramics", 2nd Ed., John Wiley & Sons, 1976.
- Kodaira, C.A., Síntese e espectroscopia de sistema envolvendo tungstato e íons terras raras, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP, 2003.
- Kron, T., Thermoluminescence Dosimetry and its Applications in Medicine, Part. 1: Physics, Materials and Equipment, *Australasian Phys. & Eng. Sci. in Medicine* 17, (4), pp. 175-199, 1994.
- Koshy, J., Sajith, P.K., Kurian, J., Yadava, Y.P., Kumar, K.S and Damodaran, A.D., Barium rare-earth zirconates: synthesis, characterization and their possible application as

- substrates for YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconductors, *Materials Research Bulletin*, Vol. 30, N. 11, 1447-1454, 1995.
- Kwon, S.W., Park, S. B., Seo, G., Hwang, S.T., Preparation of lithium aluminate via polymeric precursor routes, *Journal of Nuclear Materials* 257, 172-179, 1998.
- Lantto, V., Sauko, S., Toan, N.N., Reyes, L.F., Granqvist, Gas sensing with perovskite-like oxides having ABO<sub>3</sub> and BO<sub>3</sub> structures, *Journal of Electroceramics* 13, pp. 721-726, 2004.
- Li, K., Cheng, R., Wang, S. e Zhang, Y., Infrared transmittance spectra of the granular perovskite La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub>, *J. Phys. Condens. Matter* 10, 4315-4322, 1998.
- Lima, C.L.S., Efeito da Dopagem de Sulfetos de Metais 3d nas Propriedades Supercondutoras de Bi-2212. Recife, (Mestrado Superior de Física/UFPE), 2002.
- Lima, Patrícia P., Malta, Oscar L. e Júnior, Severino Alves, Estudo espectroscópico de complexos de Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> e Gd<sup>3+</sup> com ligantes derivados de ácidos dicarboxílicos, *Química Nova*, Vol. 28, N° 5, 805-808, 2005.
- Malta, O.L., Carlos, L.D., *Química Nova*, 26 (6), 889, 2003.
- Mayhugh, M. R., Christy, R. W., Johnson, N. M., Proc. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Luminescence Dosimetry, Gatlinburg, USAEC Conf. 680920, pp. 294, 1968.
- McKeever, S. W. S., *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge, England, Cambridge University Press, pp.8, 1985.
- McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D. "Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses", Nuclear Technology Publishing, Ashford, Kent, England 1995.
- Mckittrick, J., Shea, L.E., Bacalski, C.F., The influence of processing parameters on luminescent oxides produced by combustion synthesis, *Displays* 19, pp. 169-172, 1999.
- Minh, N. O. Ceramic fuel cells. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 76 (3), pp. 563-588, 1993.
- Moore, John J., Feng, H.J., *Combustion Synthesis of Advanced Materials: Part I. Reaction Parameters*. *Progress in Materials Science*, Vol. 39, pp. 243-273, 1995.
- Mukasyan, A.S., Costello, C., Sherlock, K.P., Lafarga, D., Varma, A., Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties, *Separation and Purification Technology* 25, pp. 117-126, 2001.
- Nassar, E.J., Avila, L.R., Pereira, P.E.S., Lima, O.J., Rocha, L.A., Melo, C., Ciuffi, K.J., Óxido Misto de ítrio-alumínio dopado com Eu (III), *Química Nova*, Vol. 28, N° 2, 238-243, 2005.
- Ohring, M. *Engineering Materials Science*, 1nd ed., Editora Academic Press, ed., London, San Diego, 1992.

- Padilha, Angelo Fernando, Materiais de engenharia – microestrutura e propriedades, editora Hemus, 1997.
- Paiva, A.C.L.A., Leite, A.M.D., Gama, L., Kiminami, R.H.G.A.L., Costa, A.C.F.M., Preparação via reação de combustão de pós de  $ZrO_2$ : caracterização estrutural e morfológica, Anais 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.
- Purohit, R.D., Tyagi, A.K., Mathews, M.D., Saha, S., Combustion synthesis and bulk thermal expansion studies of Ba and Sr thorates. Journal of Nuclear Materials 280, pp. 51-55, 2000.
- Qi, X., Zhou, J., Yue, Z., Gui, Z., Li, L., Auto-combustion synthesis of nanocrystalline  $LaFeO_3$ , Materials Chemistry and Physics 78, 25-29, 2002.
- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., The phosphorescence of various solids, Proceedings of the royal society of London series a-mathematical and physical sciences 184 (999): 347 &, 1945 a.
- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., Phosphorescence and electron traps. 1. The study of trap distributions, Proceedings of the royal society of London series a-mathematical and physical sciences 184 (999): 366-389, 1945 b.
- Randall, J.T., Wilkins, M.H.F., Phosphorescence and electron traps. 2. The interpretation of long-period phosphorescence, Proceedings of the royal society of London series a-mathematical and physical sciences, 184 (999): 390-407, 1945 c.
- Raychaudhuri, P., Araujo, A.E.P, Machado, F.L.A, Rodrigues, A.R., Interesting history effect in the magnetotransporte properties of  $La_{0,55}Ho_{0,15}Sr_{0,3}MnO_3$  films on  $LaAlO_3$ , Solid State Communications 112, pp. 423-427, 1999.
- Reed, J., Introduction to the Principles of Ceramic Processing, Editora John Wiley & Sons, 1<sup>nd</sup> ed., New York- USA, Cap. 26, pp. 440-473, 1988.
- Reisfeld, C.K.R., Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, North-Holland, Amsterdam, 1987.
- Ribeiro, A. O., Estudo da interação entre sistemas luminescentes e  $\alpha$  e  $\beta$ -ciclodextrina em solução aquosa, tese de doutorado apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo, área Química, 2004.
- Scharmann, A., "History", in Applied Thermoluminescence Dosimetry Lectures of a Course held at Ispra, Italy, 12-16 November 1972, Eds. M. Oberhofer, A. Scharmann, Bristol, England, Adam Hilger. 1981.
- Setz, L.F.G, Correa, H.P.S., Carrile, R.F., Yamagata, C. e Castanho, M., Influenciada relação de combustível na obtenção do  $LaCrO_3$  pela rota de síntese de combustão. Anais do 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005.

- Setz, L.F.G., Corrêa, H.P.S., Yamagata, C., Melo Castanho, S.R.H. Influência da reação de combustível na obtenção do  $\text{LaCrO}_3$  pela rota de síntese por combustão. 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 6 a 9 de junho de 2005- São Paulo-SP.
- Setz, L.F.G., Obtenção de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$  por reação de combustão. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.
- Silva J. E. C. Silva, Geração e controle das cores-luz primárias em materiais vítreos dopados com tríades de lantanídeos, Diss. Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciências, UFPE, (1997).
- Silva, P.R.N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO, Química. Nova, Vol. 27, N° 1, 35-41, 2004.
- Sigole, F.A., Compostos luminescentes em matrizes macroporosas de sílica obtidas por tratamento hidrotérmico a partir de vidro Pyrex, Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara – UNESP, 2001.
- Smith, W.F., “Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais”, McGraw-Hill de Portugal 1998.
- Sousa, V.C., Segadães, A.M., Morelli, M.R., Kiminami, R.H.G.A., Combustion synthesized ZnO powders for varistor ceramics, Int. J. Inorg. Mater. 1, pp. 235-241, 1999.
- Steckl, A.J. e Zavada J.M., MRS Bulletin, 16, 1999.
- Teotônio, E.E.S, Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas, tese de doutorado apresentada ao Instituto de Química – USP, 2004.
- Thümmeler, F. & Oberacker, R., Introduction to Powder Metallurgy, 1993.
- Venkatesan, M., Fitzgerald, C.B., Varadaraju, U.V., Coey, J.M.D., Intergrain Magnetoresistance in Electron-Doped  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , IEEE Transactions on Magnetics, V. 38, (5), 2002.
- Venkatesan, M., Varadaraju, U.V., Douvalis, P.A., Fitzgerald, C.B., Rhena, M.F., Coey, J.M.D., Enhanced magnetoresistance in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  by combustion synthesis, Journal of Materials Chemistry 12, 2184-2186, 2002.
- Verma A., Goel T.C., Mendirata R.G., Kishan P., Magnetic properties of nickel-zinc ferrites prepared by the citrate precursor method, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 208, p. 13-19, 2000 a.
- Verma, A., Goel, T.C., Mendiratta, R.G., Alam, M.I., Dielectric properties of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method. Materials Science Engineering, B-60, pp. 156-162, 1999.

- Verma, A., Goel, T.C., Mendiratta, R.G., Frequency variation of initial permeability of NiZn ferrites prepared by the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 210, pp. 274-278, 2000 b.
- Vliet, Van, Van der Voort, J.P.M., Blasse, G.D, Proceeding of the First International School on Excited States of Transitions Elements, 592-597, 1988.
- Vieira, L.G.F., Lins, L., Maia, D.F., Costa, A.C.F.M., Influência da proporção de ácido cítrico/ n-propóxido de zircônia nas características do pó de ZrO<sub>2</sub>, *Anais 49º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2005.
- Wu, K.H., Ting, T.H., Li, M.C. e Ho, W.D., Sol-gel auto-combustion synthesis of SiO<sub>2</sub>-doped NiZn ferrite by using various fuels, *Journal of Magn. And Magnetic materials* 298, pp. 25-32, 2006.
- Xia, G., Zhou, S., Zhang, J., Wang, S., Wang, H. e Xu, J., Sol-gel combustion and luminescence of Y<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>9</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystal, *Journal of Non-Crystalline Solid*, 2979-2982, 2005.
- Xu, Y., Yuan, X., Huang, G. Long, H. Polymeric precursor synthesis of Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub>, *Materials Chemistry and Physics* 90, 333-338, 2005.
- Yadava, Y.P., Montarroyos, J.M., Ferreira, J.M., Aguiar, J.A., Synthesis and study of the structural characteristics of a new complex perovskite oxide Sr<sub>2</sub>HoHfO<sub>5,5</sub> for its use as a substrate for YBCO superconducting films, *Physica C* 354, 444-448, 2001.
- Ye, Tao, Guiwen, Zhao, Weiping, Z., Shangda, Xia, Combustion synthesis and photoluminescence of nanocrystalline Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu phosphors, *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, N° 5, pp. 501-506, 1997.
- Yue, Z., Zhou, J., Li, L., Zhang, H. And Gui, Z., Synthesis of nanocrystalline NiCuZn ferrite powders by sol-gel combustion method, *J. Magn. Magn. Mater.*, 208, pp. 55-60, 2000.
- Zhang, J. & Gao, L., Synthesis of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles by the nitrate-citrate combustion method, *Mat. Res. Bull.* 39, pp. 2249-2225, 2004.