



**Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

TESE DE DOUTORADO

**FOTOLUMINESCÊNCIA DOS TUNGSTATOS
 $Zn_{1-x}Co_xWO_4$**

Jailson Machado Ferreira



***João Pessoa-PB-Brasil
Fevereiro/2008***



**Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química**

TESE DE DOUTORADO

**FOTOLUMINESCÊNCIA DOS TUNGSTATOS
 $Zn_{1-x}Co_xWO_4$**

Jailson Machado Ferreira

Tese apresentada como requisito
para obtenção do título de Doutor
em Química pela Universidade
Federal da Paraíba.

**Orientadora: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos
2º Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza**

***João Pessoa-PB-Brasil
Fevereiro/2008***

F383f Ferreira, Jailson Machado.

Fotoluminescência dos Tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ /
Jailson Machado Ferreira.- João Pessoa, 2008.

137p.

Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Antônio
Gouveia de Souza.

Tese (doutorado) – UFPB/CCEN/DQ.

1. Tungstatos. 2. Propriedades ópticas.
3. Fotoluminescência.

UFPB/BC

CDU: 549.76(043)

Tese de doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Química

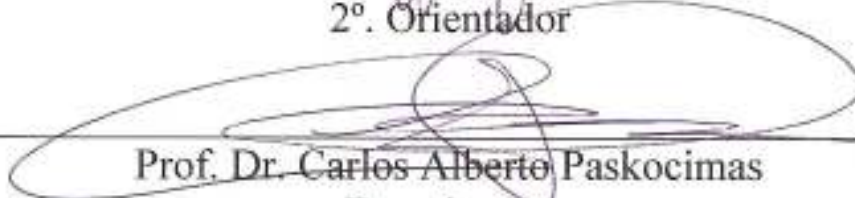
Aprovada pela banca examinadora:



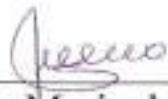
Prof.^a Dr.^a Ieda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



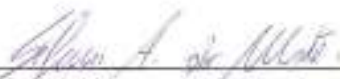
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2.^o. Orientador



Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador



Prof.^a Dr.^a Dulce Maria de Araújo Melo
Examinadora



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Examinador



Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Examinador

MONTE CASTELO

Legião Urbana/ Uma homenagem à natureza imortalizada pela beleza de um beija-flor.

Composição: Renato Russo (recortes do Apóstolo Paulo e de Camões).

“Ainda que eu falasse
A língua dos homens
E falasse a língua do anjos
Sem amor, eu nada seria...

É só o amor, é só o amor
Que conhece o que é verdade
O amor é bom, não quer o mal
Não sente inveja
Ou se envaidece...

O amor é o fogo
Que arde sem se ver
É ferida que dói
E não se sente
É um contentamento
Descontente
É dor que desatina sem doer...

Ainda que eu falasse
A língua dos homens
E falasse a língua dos anjos
Sem amor, eu nada seria...

É um não querer
Mais que bem querer
É solitário andar
Por entre a gente
É um não contentar-se
De contente
É cuidar que se ganha
Em se perder...

É um estar-se preso
Por vontade
É servir a quem vence
O vencedor
É um ter com quem nos mata
A lealdade
Tão contrário a si
É o mesmo amor...

Estou acordado
E todos dormem, todos dormem
Todos dormem
Agora vejo em parte
Mas então veremos face a face
É só o amor, é só o amor
Que conhece o que é verdade...

Ainda que eu falasse
A língua dos homens
E falasse a língua do anjos
Sem amor, eu nada seria...”

Dedicatória

*Dedico ao senhor meu **DEUS**.*

*A minha doce e amada mãe: **Maria Carmelita**, pelo apoio incondicional,
dedicação e exemplo de fé!*

*Ao meu pai: **Elson**;*

*Aos meus irmãos: **Joseilson**,
Josilene e Joelson;*

*E aos meus amados filhos **Joel e Jean**, a razão da minha vida!*

Agradecimentos

Ao senhor meu Deus, pelo dom da vida e pela sua generosidade para comigo;

À minha família e em especial à minha mãe e meus filhos (Joel e Jean), pelo apoio incontável para realização de mais um sonho e pelas incansáveis palavras de força que não me deixaram desanimar;

À minha orientadora e professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, com a minha mais profunda admiração pela dedicada orientação profissional, incentivo, motivação, confiança e amizade, fundamentais na concretização do trabalho;

Ao professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo apoio, incentivo e compreensão sem os quais não teria sido possível a realização deste trabalho;

Ao professor Dr. Elson Longo pelas valiosas discussões, parceria com nosso grupo e apoio aos nossos trabalhos;

À professora Dr^a. Maria Aldeíza M. A. Maurera pelas valiosas discussões, apoio e amizade;

Ao professor Dr. Luiz Edmundo B. Soledade, pelas valiosas discussões e contribuições;

Em especial a Rosa, pelo apoio e incentivo na realização e discussão deste trabalho.

Em especial a Christiano e Raul, pelo apoio e incentivo na realização deste trabalho.

A todos os colegas do LACOM e do DQ: Francisco Resende, Rebeca, Lessia, Sayonara Elizário, Hebert, Hebert Viana, Renata, Soraia, Fagner, Danniely, Mary, André, Carol, Raphael, Harley, Glauco, Camila, Márcia, Marcelo, Gabriel, Rodrigo, Carina, Roberlúcia, Marcos, Sara, Manoel, Jailson Alexandre, Anderson, Nataly,

Vasconcelos, Sarah, Lydianne, Soraya, Hermesson, Júlio, Breno, Andréa, Kerick, Armstrong, Nilton, Evaneide, Albanize, Maurinês, Edson, Natan, Jefferson, Lúcia de Fátima pelas horas de convivência agradável, companheirismo, ajuda e apoio nos momentos de dificuldades;

Aos professores Doutores, Dr^a. Marta Célia, Dr^a. Marta Maria, Dr. Francisco Sávio, Dr. Dawy Keyson, Dr^a. Suzete Trazzi, Dr^a. Maria Rita, Dr^a. Regiane Ugulino, Dr. Regís, Dr^a. Maria Gardênia, Dr. Carlos Emmerson, Dr. Antônio Bezerra, Dr^a. Socorro, Dr^a. Tatiana Bicudo, Dr. Carlos Davidson Pinheiro, Dr. Edvan Cirino;

Aos técnicos, Rogério, Lúcia e Sr. Itânio, pelas execuções das análises (IV, TG, DTA e DRX) e pela dedicação ao trabalho, apoio e compreensão;

Ao Dr. José Valdo (Liec-UFSCar), pela execução das análises de Raman, Fotoluminescência e UV-vis.

Aos secretários da coordenação de Pós-graduação em Química, Marcos Pequeno e Glória, pela ajuda e amizade;

Ao professor Dr. Severino Jackson pela parceria com nosso grupo e apoio aos nossos trabalhos;

Aos professores que participaram da pré-banca e banca examinadoras;

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica da Paraíba pelo apoio e incentivo que vêm proporcionando na execução deste trabalho.

RESUMO

Fotoluminescência dos Tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$

Jailson Machado Ferreira; Orientadores: Prof. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

Os tungstatos são compostos importantes e conhecidos por suas propriedades ópticas. Neste trabalho foi identificada e estudada a fotoluminescência dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) no estado desordenado e cristalino, obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados em ar entre 300 e 700 °C. Utilizou-se as técnicas de análise térmica TG/DTG e DTA, difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, UV-visível e Raman. Foi observada a formação de material monofásico de estrutura monoclinica do tipo wolframita. A caracterização óptica na região do UV-visível mostrou que os pós amorfos apresentam “gap” menor que os cristalinos. Contudo, para os pós cristalinos tratados a 600 e 700 °C, à medida que aumenta a concentração de cobalto no sistema $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ há diminuição dos valores do “gap”. Este comportamento deve estar associado à formação de novos defeitos estruturais, do tipo Co^{3+} e W^{5+} , ocasionados pelo cobalto, gerando níveis intermediários na região do “gap”. Os resultados de fotoluminescência mostraram que a emissão ocorre à temperatura ambiente, não depende da fase orgânica e diminui à medida que se evolui com o tratamento térmico. A maior intensidade fotoluminescente foi observada na composição $Zn_{0.8}Co_{0.2}WO_4$ tratada a 500 °C. Este fato pode ser explicado porque nesta temperatura temos a melhor relação ordem/desordem envolvendo defeitos do tipo, por exemplo, grupos WO_6/WO_4 , Co^{3+} e W^{5+} . A composição $Zn_{0.6}Co_{0.4}WO_4$ (500 °C) apresentou emissão fotoluminescente na região do azul, verde, amarelo e vermelho. O aumento da concentração de cobalto para valores maiores que $X = 0,4$ leva à diminuição e até desaparecimento das emissões azul, verde e amarela e aumento das emissões no vermelho, ou seja, o cobalto desloca a emissão fotoluminescente da região de alta energia para a de baixa energia, possivelmente em virtude da formação dos defeitos estruturais já mencionados. O estudo morfológico mostra que o aumento da concentração de cobalto promove um aumento do tamanho e modifica bastante a morfologia das partículas.

Palavras-chave: Tungstatos, fotoluminescência, cobalto, defeitos estruturais.

ABSTRACT

Photoluminescence of the $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ Tungstates

Jailson Machado Ferreira; Advisers: Prof. Dr. Iêda Maria Garcia dos Santos and Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

The tungstates are important compounds and are known by their optical properties. In this work, $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ and 1.0) powders were synthesized by the polymeric precursor method and were heat treated in air between 300 and 700°C . Photoluminescence was identified and studied in these powders, in the disordered and crystalline states. The techniques of thermal analysis - TG/DTG and DTA, X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, UV-visible and Raman were employed in the characterization. The formation of a single phase material, displaying a wolframite-type monoclinic structure was observed. The optical characterization in the UV-visible region showed that the amorphous powders displayed a smaller bandgap than the crystalline powders. On the other hand, for the crystalline powders treated at 600 and 700°C , as the Co-concentration in the system $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ increases, the bandgap values decrease. Such behavior should be associated to the formation of new structural defects, of the Co^{3+} - and W^{5+} - type, caused by the cobalt, which generates intermediate levels in the bandgap region. The photoluminescence results showed that the emission takes place at room temperature, it does not depend on the organic phase and diminishes with the heat treatment temperature. The highest photoluminescent intensity was observed for the $Zn_{0.8}Co_{0.2}WO_4$ composition heat treated at 500°C . This fact can be explained because at this temperature occurs the best order/disorder ratio, involving defects such as WO_6/WO_4 groups, Co^{3+} and W^{5+} . The composition $Zn_{0.6}Co_{0.4}WO_4$ (500°C) showed a photoluminescent emission in the region of blue, green, yellow and red. The cobalt enrichment, for values over $x = 0.4$, leads to the diminishment and even to the disappearance of the blue, green and yellow emissions, as well to the increase of the red emissions. In other words, cobalt shifts the photoluminescent emission from the high energy towards the low energy region, due to the already mentioned structural defects. The morphological study shows that the Co-enrichment promotes an increase in the particle size and strongly modifies the particle morphology.

Keywords: Tungstates, photoluminescence, cobalt, structural defects.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Luminescência	2
1.2. Tungstatos.....	5
1.2.1. Fotoluminescência na Scheelita.....	7
1.2.1.1. Fotoluminescência em Scheelita Cristalina.....	8
1.2.1.2. Fotoluminescência em Scheelita Desordenada.	13
1.2.2. Fotoluminescência em Wolframita.	25
1.3. Métodos de síntese.	28
2. OBJETIVOS	33
2.1. Objetivo geral	33
2.2. Objetivos específicos	33
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	35
3.1. Materiais.....	35
3.1.1. Obtenção do citrato de tungstênio	35
3.1.2. Síntese da Resina Polimérica	36
3.2. Caracterização	39
3.2.1. Análise térmica.....	39
3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	39
3.2.3. Espectroscopia Raman	39
3.2.4. Difração de Raios X (DRX)	40
3.2.4.1. Cristalinidade relativa (CR)	40
3.2.4.2. Tamanho de cristalito (TC) e largura a meia altura (FWHM).	40
3.2.4.3. Parâmetros de rede (P.R) e volume da célula unitária ($V_{c.u}$).....	42
3.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	43
.....	43
3.2.6. Fotoluminescência (FL).....	44
3.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
4.1. Análise Térmica.....	46
4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).....	52

4.3.	Espectroscopia Raman.	60
4.4.	Difração de Raios X (DRX).....	71
4.4.1.	Cristalinidade Relativa.....	75
4.4.2.	Largura a meia altura (FWHM).....	76
4.4.3.	Tamanho de cristalito.	78
4.4.4.	Parâmetro de rede e o Volume da célula unitária.	79
4.5.	Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)...	82
4.6.	Fotoluminescência (FL).....	91
4.7.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	99
5.	CONCLUSÕES	106
6.	Sugestões para Trabalhos Futuros	109
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111

LISTA DE FIGURAS

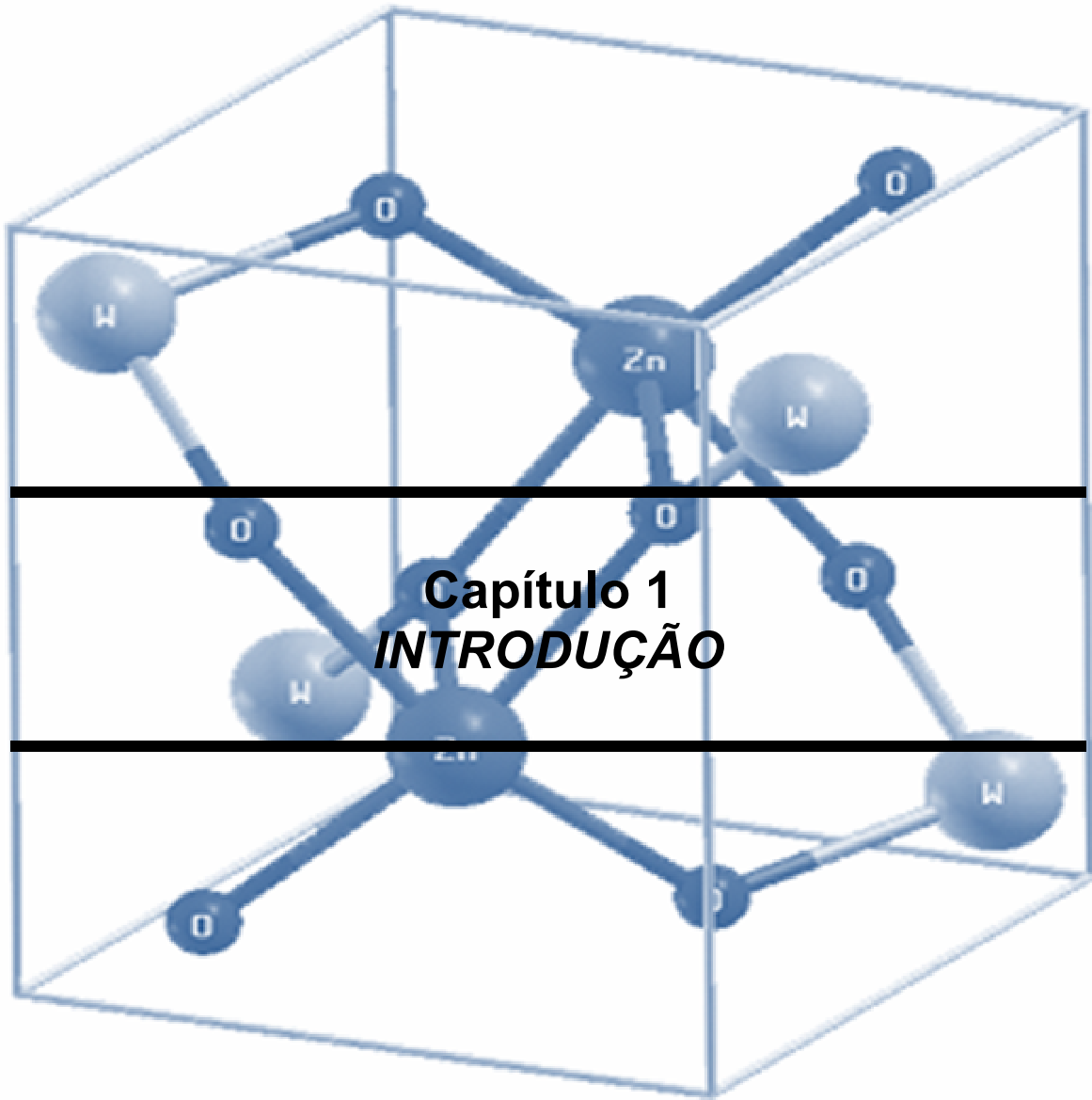
Figura 1.1: Diagrama do processo de fotoluminescência de um material hipotético ⁵ .	3
Figura 1.2: Influência das impurezas e defeitos na luminescência.	4
Figura 1.3: Mecanismo do processo de fosforescência.	5
Figura 1.4: Estrutura monoclinica do tipo wolframita do CoWO_4 , em que os oxigênios são os círculos maiores, o cobalto e o tungstênio são os círculos sólidos menores e os círculos abertos menores, respectivamente ²¹	6
Figura 1.5: Mudança de estrutura dos compostos tipo MeWO_4 em função do raio iônico ²²	7
Figura 1.6: Cálculo de densidade parcial de estado para um elétron $[N_{a,r}(E)]$ e possíveis transições eletrônicas para os átomos centrais dos clusters (a) PbWO_4 (com cristais perfeitos do tipo scheelita), (b) PbWO_4 (com cristais do tipo raspita), (c) CdWO_4 (com cristais do tipo wolframita) ³⁴	11
Figura 1.7: Cluster da super célula 1:1:2 da célula primitiva do CaWO_4 . (a) cluster do CaWO_4 cristalino, (b) cluster do CaWO_4 amorfo ³⁸	15
Figura 1.8: Representação dos níveis eletrônicos deslocalizados criados dentro do “gap” para o cluster do CaWO_4 (a) cristalino e (b) desordenado ³⁸	16
Figura 1.9: Espectro de absorvância para filmes de CaWO_4 tratados 673 K (desordenado) e a 873 K (cristalino) ³⁸	17
Figura 1.10: Espectro de fotoluminescência dos filmes de CaWO_4 tratados a 573, 673 e 773 K ³⁸	18
Figura 1.11: Modelo periódico da célula primitiva do PbWO_4 , as setas indicam o sentido do deslocamento onde: (a) PWO-c; (b) PWO-p e (c) PWO-pw ³⁹	19
Figura 1.12: Espectro de absorvância a temperatura ambiente para os filmes finos de PbWO_4 tratados: (a) 300, (b) 400, e (c) 500 °C ³⁹	20
Figura 1.13: Representação da contribuição dos orbitais atômicos para os níveis de energia da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC) nos modelos (a) PWO-c, (b) PWO-p e (c) PWO-pw ³⁹	21
Figura 1.14: Espectros de fotoluminescência dos filmes de PbWO_4 tratados: (a) 200, (b) 300, (c) 400, (d) 500 °C ³⁹	22
Figura 1.15: Diferentes modelos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência: (a) modelo proposto por Blasse, (b) modelo proposto por Korzhik,	

(c) modelo proposto por Leonelli, (d) modelo, baseado na ordem-desordem para a PWO-p, proposto por Anicete-Santos, $h\nu$ é a energia de excitação e $h\nu'$ é a energia de emissão que dão origem a banda larga de fotoluminescência ³⁹	24
Figura 1.16: Representação esquemática da preparação de uma resina pelo método dos precursores poliméricos ⁵³	30
Figura 3.1: Fluxograma com as etapas de preparação do citrato de tungstênio.	36
Figura 3.2: Fluxograma ilustrando as etapas da síntese da resina polimérica e a subsequente obtenção dos pós de composição $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0).	38
Figura 4.1: Curvas de TG/DTG e DTA para os pós precursores moídos, tratados a $300\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$ em ar: (e) $Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$; (f) $CoWO_4$	47-49
Figura 4.2: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós precursores moídos de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ em ar.....	52
Figura 4.3: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós tratados a $400, 500, 600$ e 700°C por 2 h em ar: (f) $CoWO_4$	55-58
Figura 4.4: Espectros de Raman dos pós tratados a $400, 500, 600$ e 700°C por 2 h em ar: (f) $CoWO_4$	61-64
Figura 4.5: Espectros de Raman dos pós de composição $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a 700°C por 2 h em ar: (b) Ampliação da região de 220 a 800 cm^{-1} ; (c) Ampliação da região de 800 a 1200 cm^{-1}	65-66
Figura 4.6: Difractogramas de raios X dos pós tratados a $400, 500, 600$ e 700°C por 2 h em ar: (f) $CoWO_4$	72-75
Figura 4.7: Cristalinidade relativa dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.	76
Figura 4.8: Largura a meia altura (FWHM) dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.	77
Figura 4.9: Tamanho de cristalito dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.	78
Figura 4.10: Volume da célula unitária dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.	80
Figura 4.11: Comparação do volume experimental em relação ao volume teórico da célula unitária dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$	81

- Figura 4.12:** Espectro de absorbância dos pós calcinados em diferentes temperaturas: (f) CoWO_482-85
- Figura 4.13:** Valores de “gap” experimental dos pós $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de cobalto. 86
- Figura 4.14:** Deconvolução do espectro de U.V-vis. do CoWO_4 (a) e ZnWO_4 (b), calcinados a 700°C 88
- Figura 4.15:** Espectros de fotoluminescência dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C em ar por 2 h: (b) CoWO_492-93
- Figura 4.16:** Espectros de fotoluminescência dos pós de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$, tratados em diferentes temperaturas por 2 h: (c) 600°C ; (d) 700°C94-95
- Figura 4.17:** Modelo de fotoluminescência para as amostras ricas em zinco..... 97
- Figura 4.18:** Modelo de emissão fotoluminescente para as amostras ricas em cobalto. 98
- Figura 4.19:** Fotomicrografia dos pós, tratados a 700°C em ar: (g) CoWO_4 ...101-104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Cargas de Mulliken para os clusters dos modelos periódicos propostos PWO-c, PWO-p, PWO-pw e suas respectivas energias de “gap” indireto ³⁹	23
Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese da resina precursora.....	35
Tabela 4.1: Resultados da análise térmica dos pós precursores moídos e tratados a 300 °C/1 h em ar.....	51
Tabela 4.2: Atribuições para as diversas vibrações dos espectros de IV dos pós precursores de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$	54
Tabela 4.3: Atribuições para as diversas vibrações dos espectros de IV para os pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados 700 °C por 2 h em ar.	60
Tabela 4.4: Modos ativos, atribuições e regiões de vibrações (cm^{-1}) no Raman para tungstatos do tipo wolframita, de acordo com a literatura.....	68
Tabela 4.5: Análise dos espectros Raman das wolframitas $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0,0;$ 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0) tratadas a 700 °C por 2 h em ar.....	69
Tabela 4.6: Resultado da deconvolução do pico entre 122 e 136 cm^{-1} do espectro Raman para a wolframita $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0)	70
Tabela 4.7: Resultado da deconvolução do pico entre 840 e 920 cm^{-1} do espectro Raman para a wolframita $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0)	71
Tabela 4.8: Parâmetros de rede dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$, em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.	79
Tabela 4.9: Bandas de absorção do $CoWO_4$ a 700 °C obtidas da deconvolução do espectro de UV-vis.	89
Tabela 4.10: Regiões de absorção do $ZnWO_4$ a 700 °C obtidas da deconvolução do espectro de UV-vis.	89
Tabela 4.11: Posição (nm) e área (%) das bandas referentes à deconvolução do espectro de fotoluminescência dos tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados a 500°C.....	99



1. INTRODUÇÃO

Apesar das pesquisas e do interesse tecnológico pela obtenção de luminóforos terem se iniciado no século passado, a necessidade de novos materiais com tais propriedades, incluindo: lâmpadas, dispositivos eletroluminescentes, equipamentos de raios X, etc., leva a uma busca contínua para o desenvolvimento dos mesmos.

Uma nova linha de pesquisa para materiais com propriedades luminescentes foi há menos de 10 anos descoberta e vem sendo explorada por pesquisadores. Consiste na preparação de pós e filmes no estado desordenado, que apresentam propriedades luminescentes¹, à temperatura ambiente. Anteriormente, as propriedades luminescentes eram estudadas e observadas em materiais cristalinos dopados com metais do tipo Eu, Cr, Er². Entretanto, materiais cristalinos são obtidos a temperaturas acima de 700 °C, enquanto os materiais desordenados (amorfo) são preparados a temperaturas entre 200-300 °C. Este fato torna essa nova linha de pesquisa extremamente atrativa, não só por possibilitar menores custos de produção de materiais luminescentes em escala industrial, como também o avanço dos mesmos para uma variedade de aplicações, como por exemplo: painéis de display, LEDs (dispositivos de emissão de luz)³.

PIZANI et al.⁴ estudaram pela primeira vez a fotoluminescência de titanatos do tipo ATiO₃ (A = Ba, Sr e Pb) com estrutura desordenada (amorfo). Estes materiais apresentaram, à temperatura ambiente, uma banda larga de emissão fotoluminescente. Os resultados observados, indicam que a presença de defeitos é essencial para este fenômeno. Porém, ainda existem muitas dúvidas quanto ao mecanismo que governa as emissões fotoluminescentes observadas por estes autores.

A existência de fotoluminescência à temperatura ambiente, em outros compostos amorfo é um ponto que tem despertado interesse científico. Desta forma, uma vez que já está bem estabelecido que a emissão fotoluminescente relaciona-se com a estrutura do material, espera-se que este fenômeno possa ser observado em uma grande variedade de materiais.

Neste trabalho, foram estudados tungstatos cerâmicos da classe de estrutura wolframita do tipo, $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0) na forma de pós.

As amostras foram preparadas por intermédio do Método de Precursores Poliméricos (Pechini) e as propriedades fotoluminescentes desses materiais foram analisadas no seu estado desordenado e cristalino em diferentes temperaturas. Estudos feitos indicam que, assim como algumas scheelitas as Wolframitas são materiais com bom potencial fotoluminescente, se associarmos este fato ao método de síntese usado, que demonstrou ser extremamente vantajoso, não só em termos econômicos como no sentido de otimização dessa propriedade. Acreditamos que estaremos dando um forte avanço na obtenção de novos materiais de possível interesse tecnológico e uma significativa contribuição científica para a elucidação dos possíveis mecanismos que explicam o fenômeno da fotoluminescência nas wolframitas.

1.1. Luminescência

Luminescência é o termo dado ao fenômeno que envolve a excitação dos elétrons de uma substância pela incidência de radiação de mais alta energia, e subsequente emissão de energia radiativa de menor energia quando estes elétrons excitados retornam ao seu estado inicial. Como consequência, um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido. A fotoluminescência é um tipo especial de luminescência onde fótons da luz visível ou ultravioleta são usados para excitação, com emissão de luz.

Um exemplo de emissão fotoluminescente para um material hipotético é apresentado na Figura 1.1⁵. O processo de excitação é feito com duas bandas de radiação com comprimentos de onda λ_1 e λ_2 , resultando em um estado excitado qualquer e os processos de emissão ocorrem com comprimentos de onda λ_3 e λ_4 . Quando o sistema está em baixa temperatura e com total ausência de energia de excitação, apenas o nível de energia fundamental está ocupado. Os processos de excitação de elétrons para níveis de energia mais elevados podem ser observados. Quando a diferença de energia entre o nível excitado e o nível inferior mais próximo é baixa, há um decaimento não radiativo do elétron, com geração de fônons, que são vibrações que se estendem pela rede, gerando calor. Os defeitos presentes na rede podem funcionar como núcleos de recombinação, favorecendo o processo de decaimento não radiativo⁶. A emissão de fótons acontece com o decaimento radiativo, sendo que a diferença de energia entre os dois níveis envolvidos no

processo (gap) está acima de um valor crítico. Em geral, em uma transição óptica o comprimento de onda de emissão é maior que o de excitação, o que pode ser explicado pela relaxação não radiativa do sistema. Essa diferença entre as energias de excitação e emissão é conhecida como “Deslocamento Stokes”.

O estado singlete tem maior energia que o triplete, por isso às emissões fosforescentes apresentam comprimentos de onda maiores que as emissões fluorescentes. Informações sobre a diferença de energia entre os estados singlete e triplete podem ser obtidas pela diferença de comprimento de onda das duas bandas de excitação e emissão⁷.

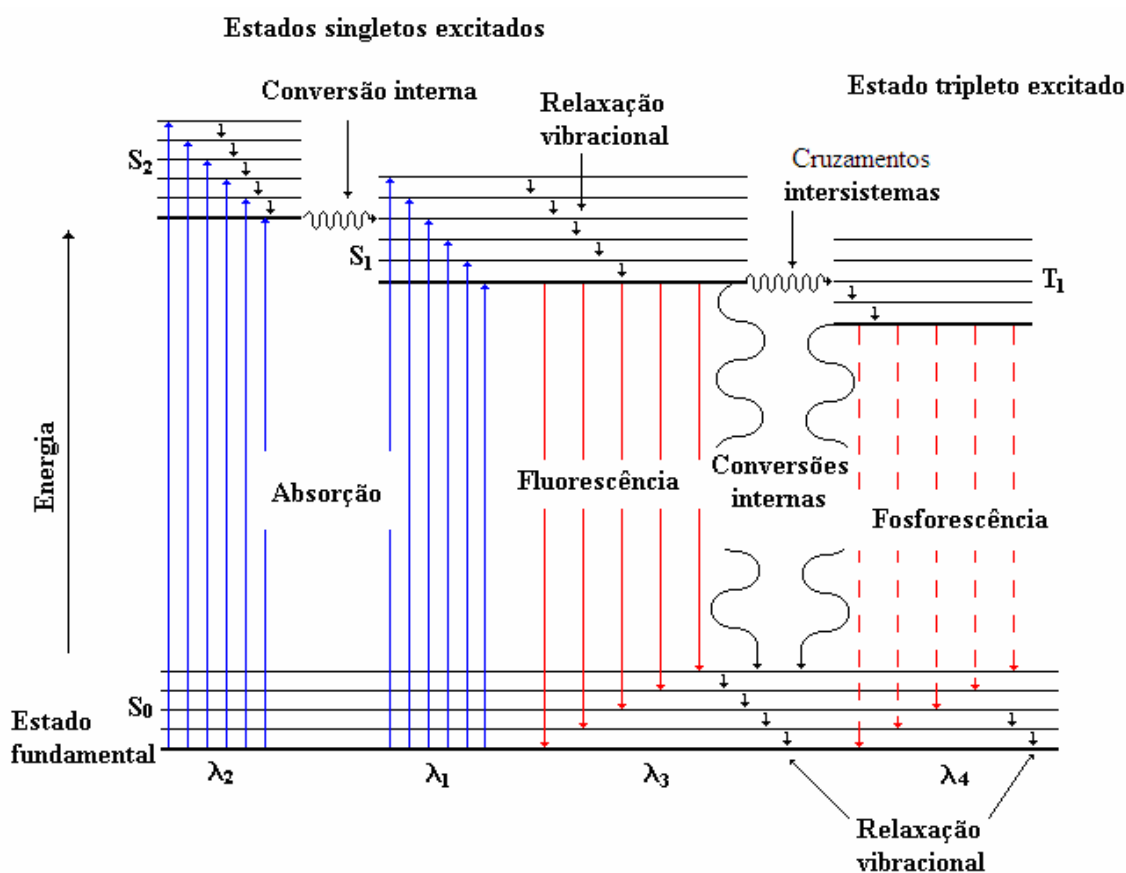


Figura 1.1: Diagrama do processo de fotoluminescência de um material hipotético⁵.

Quando um elétron da banda de valência é transferido para a banda de condução por receber uma energia maior ou correspondente à do “gap” do material, deixa no seu lugar de origem um buraco, ou seja, um nível incompleto (Figura 1.2a). Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas, o

elétron volta à banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética, cuja energia, nos materiais isolantes e alguns semicondutores, é muito alta para ficar na região visível do espectro. Se a rede contiver algumas impurezas que originem níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, um elétron de um nível de energia de impureza inferior pode preencher o buraco na banda de valência e um elétron da banda de condução pode preencher um nível de energia de impureza superior (Figura 1.2-b), com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa para ficar na região visível do espectro. Um elétron pode passar de um nível de energia de impureza superior para um nível de energia de impureza inferior que esteja vazio (buraco), com a emissão de radiação eletromagnética, com energia que a situe na região visível do espectro, e isso é o que constitui a luminescência (Figura 1.2-c). Esta emissão é denominada recombinação do par elétron-buraco, sendo que o elétron da banda de condução recombina-se com o buraco da banda de valência, emitindo um fóton. Isso é possível, devido à proximidade entre a banda de valência e a banda de condução ou pela presença de defeitos entre elas, reduzindo assim a energia do “gap”.

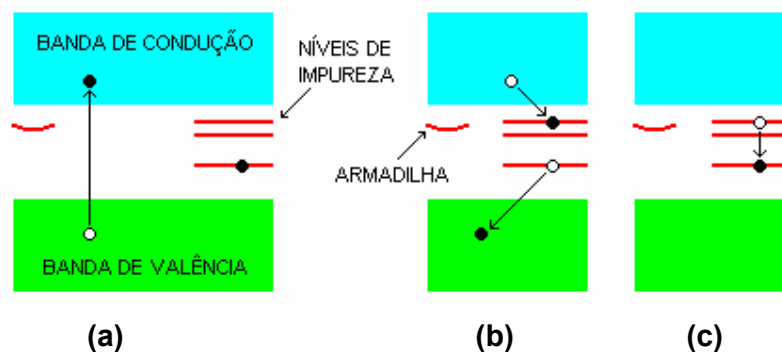


Figura 1.2: Influência das impurezas e defeitos na luminescência.

Em certos casos, em vez de passar pelo processo ilustrado na Figura 1.2-b, o elétron da banda de condução pode passar para um nível de energia denominado armadilha, ilustrado na Figura 1.3 do qual ele não pode passar ao nível de energia de impureza mais baixo por uma transição radiativa sem violar um ou outro princípio de conservação. O elétron se encontra, então, em um estado metaestável tripleto³, e permanece nesse estado por um tempo que pode ser de muitos segundos (muito grande para a escala atômica), até que algum processo o faça regressar à banda de condução. Então, ele pode passar pelas etapas descritas acima. O processo como

um todo se chama fosforescência, porque o sólido permanece brilhando muitos segundos após o término da excitação.

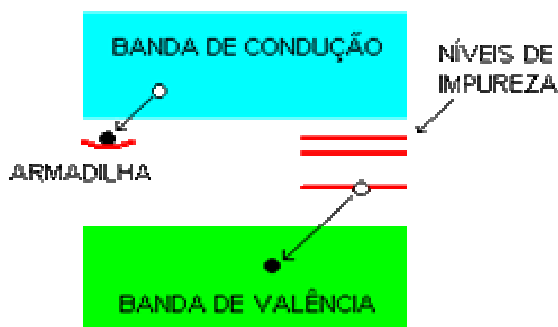


Figura 1.3: Mecanismo do processo de fosforescência.

A interação dos vários conjuntos de elétron-buraco nos sólidos cristalinos resulta na luminescência, sendo este processo chamado de radiação de recombinação⁸, envolvendo tanto a luminescência de alto como de pequeno comprimento de onda.

1.2. Tungstatos

O uso de tungstatos tem uma longa história de aplicações tecnológicas, tendo sido objeto de extensa pesquisa científica, neste último século. O interesse contínuo nesses materiais surge do fato de eles apresentarem excelentes propriedades ópticas, sendo utilizados em fibras ópticas⁹, como material fotoluminescente, laser, cintiladores e detectores¹⁰⁻¹³. Os tungstatos de metais de transição são de especial importância comercial devido as suas propriedades magnéticas¹⁴ e condutividade elétrica¹⁵.

Os tungstatos do tipo MeWO_4 distribuem-se em dois grupos: a scheelita ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$) e a wolframita¹⁶ ($\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$). A scheelita possui estrutura cristalina tetragonal grupo espacial $I4_1/a$ (C_{4h}^6)^{17, 18}, sendo que os cátions Me apresentam-se coordenados a 8 íons de oxigênio e os cátions de W apresentam-se coordenados a 4 íons de oxigênio, de modo que a célula unitária apresenta duas unidades MeWO_4 ¹⁹. A wolframita possui estrutura cristalina monoclinica, grupo espacial $P2/c$ (C_{2h}^4)²⁰, sendo que os cátions Me apresentam-se coordenados a 6

íons de oxigênio e os cátions de W apresentam-se coordenados a 6 íons de oxigênio e a célula unitária apresenta duas unidades MeWO_4 como mostra a Figura 1.4²¹, em que temos excesso de oxigênio para mostrar a coordenação dos metais.

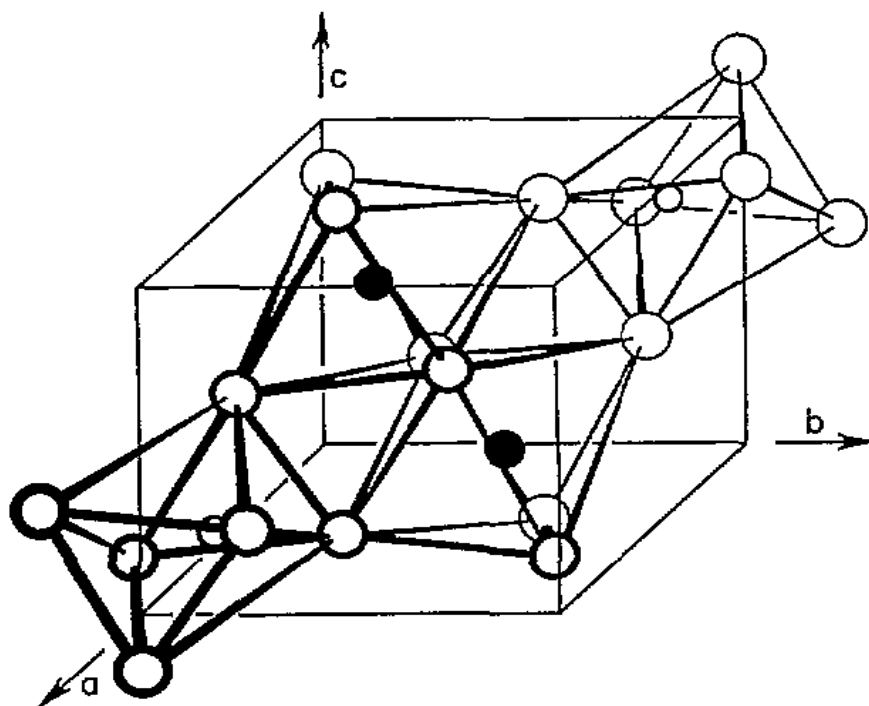


Figura 1.4: Estrutura monoclinica do tipo wolframita do CoWO_4 , em que os oxigênios são os círculos maiores, o cobalto e o tungstênio são os círculos sólidos menores e os círculos abertos menores, respectivamente²¹.

De acordo com GALLUCCI et al.²², para mudar a estrutura do sistema da scheelita para a wolframita, deve-se modificar a temperatura ou o tamanho do cátion (Me) envolvido. Os dois procedimentos levam à mudança de coordenação de Me. Quando o raio iônico do cátion aumenta, a estrutura do sistema pode mudar da wolframita para a scheelita, como mostra a Figura 1.5. Sendo assim, os cátions pequenos como o Mg^{2+} ou com orbitais 3d incompletos favorecem a estrutura wolframita, enquanto os cátions maiores, tais como Ca^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} favorecem a estrutura scheelita²². Em consequência desta mudança, há um aumento dos parâmetros de rede *a* e *c* da célula unitária. É possível também uma mudança da estrutura scheelita para wolframita utilizando-se altas pressões, para o CaWO_4 , a

mudança ocorre em torno de 1,2 GPa e para o BaWO_4 em torno de 5 GPa. Essa mudança de estrutura faz com que o tungstênio (W) saia de uma coordenação tetraédrica (WO_4) para uma octaédrica (WO_6)²².

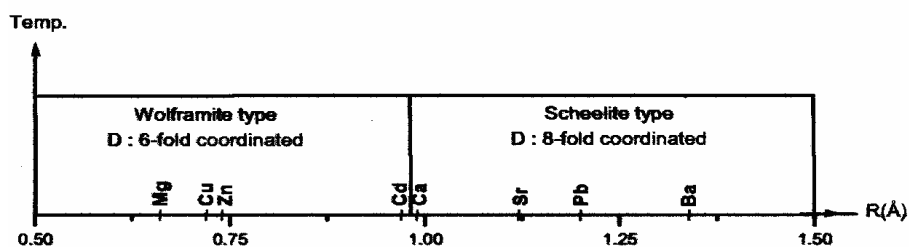


Figura 1.5: Mudança de estrutura dos compostos tipo MeWO_4 em função do raio iônico²².

Segundo KUZMIN et al.⁹, na coordenação octaédrica existe muita distorção e os átomos de oxigênio, que formam o octaedro, dividem-se em dois grupos: um com quatro ligações curtas de 1,84 Å e outro com duas ligações longas de 2,13 Å, no NiWO_4 e no ZnWO_4 . Por sua vez, no PbWO_4 há 4 átomos de oxigênio coordenados ao tungstênio num tetraedro regular, com comprimento de ligação de aproximadamente 1,79 Å²³.

1.2.1. Fotoluminescência na Scheelita.

Materiais do tipo MeWO_4 , com estrutura scheelita, tem sido alvo, por vários autores, de estudos de fotoluminescência²⁴⁻²⁸. De um modo geral, esses materiais apresentam grande deslocamento de Stokes ($\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$) e, exceto a baixas temperaturas, a transição vibracional zero não é observada. Na região do ultravioleta, o seu espectro de absorção mostra bandas fortes e largas²⁹. Quando no estado excitado, considera-se que há uma transferência de carga, sendo um elétron excitado de um orbital não ligante do oxigênio para o orbital antiligante do íon metálico. Uma boa quantidade de reorganização ocorre, apesar da real quantidade de transferência de carga, em geral, ser pequena. De acordo com MAURERA³⁰, há

uma forte distorção na scheelita, devido ao efeito Jahn Teller e o estado emissor é um estado tripleto. O exemplo mais significativo nesse caso é o CaWO_4 .

1.2.1.1. Fotoluminescência em Scheelita Cristalina.

Os espectros de emissão do tungstato de cálcio (CaWO_4) cristalino envolvem basicamente dois picos principais: o de cor azul em 420 nm, e o de cor verde, que aparece entre 480 e 510 nm³¹. A emissão azul, observada na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C), foi identificada no CaWO_4 , sendo atribuída à transição do tipo transferência de carga ligante metal no complexo aniônico $[(\text{WO}_4)^{2-}]^7$. Essa transição radiativa ocorre via mecanismo excitônico dentro do grupo tetraédrico, neste mecanismo um elétron pode permanecer ligado a um buraco por intermédio da interação eletrostática existente entre eles, de forma semelhante que um elétron permanece ligado a um próton. O par elétron-buraco pode mover-se através do cristal transportando energia de excitação, mas é eletricamente neutro. Já a emissão verde foi atribuída ao centro defeituoso (WO_3), como consequência do mecanismo de recombinação elétron-buraco⁵.

As mudanças estruturais e a fotoluminescência dos filmes de $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{WO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) foram estudadas por CHO et al.⁷. Esses filmes foram preparados, a temperatura ambiente, por anodização do substrato de tungstênio em uma solução eletroquímica de cálcio e estrôncio. Em seguida, eles foram tratados entre 400 e 1000 $^\circ\text{C}$, para obtenção de material cristalino. Os filmes mostraram emissão azul (a 463 nm), na temperatura do nitrogênio líquido (-196°C). Essa emissão foi atribuída à diminuição dos defeitos do tipo Schottky (WO_3), e à ausência de impurezas. Esses defeitos são responsáveis pela emissão da cor verde, geralmente observada nos tungstatos de cálcio. As posições dos picos de emissão foram investigadas com relação à quantidade de cálcio e observou-se que independem desse fator, ao contrário do que acontece com a intensidade desses picos, que varia com a quantidade de cálcio. Um exemplo disto são os filmes ricos em cálcio que apresentaram luminescência extremamente alta, enquanto os filmes ricos em estrôncio apresentaram emissão fraca.

CHO et al.⁷ investigaram também filmes altamente cristalinos de CaWO_4 , preparados em substrato de tungstênio pelo método eletroquímico, utilizando uma solução alcalina contendo íons de cálcio, a temperatura ambiente (25 °C). Os espectros luminescentes foram medidos à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Esses filmes mostraram emissão azul em 456 nm (25 °C) e 465 nm (-186 °C), com alta excitação de 254 nm (25 °C) e 251 nm (-186 °C). Essa emissão azul foi novamente atribuída aos defeitos do grupo WO_3 . Quando os filmes são obtidos por evaporação a vácuo, não foi observada luminescência, devido à baixa cristalinidade.

SAITO et al.³² estudaram filmes de tungstatos de CaWO_4 , MgWO_4 , PbWO_4 e ZnWO_4 em substrato de quartzo. Os tungstatos apresentaram picos de emissão entre 4 a 5 eV (440-500 nm), sendo essa luminescência atribuída a uma transição triplete – singlete ($^3T_1 - ^1A_1$).

O estudo da luminescência do tungstato de bário e de estrôncio foi feito por BLASSE et al.²⁴. A síntese desse material foi realizada por meio de reação no estado sólido do BaCO_3 , SrCO_3 e WO_3 , tratados entre 850 e 1100 °C. O estudo da propriedade luminescente foi feito em função do comprimento de onda de excitação e da temperatura. As amostras de SrWO_4 foram estudadas na temperatura do nitrogênio líquido (-196 °C) e as amostras do BaWO_4 foram estudadas na temperatura do hélio líquido (-268 °C). As amostras de tungstato de estrôncio e bário, excitadas com comprimento de onda de 255 nm, apresentaram emissão característica da cor verde, enquanto que as amostras excitadas com o comprimento de onda de 245 nm apresentaram emissão característica da cor azul. Foi feito também o estudo do CaWO_4 , mas só se constatou a emissão azul.

O estudo feito por BLISTANOV et al.³³ em tungstatos divalentes $\text{Me}^{2+}(\text{WO}_4)^{2-}$ (Me = Ca, Cd, Mg, Zn, Ba, Sr, Pb) cristalinos mostra que os espectros de luminescência de todos eles contêm duas bandas largas. Uma delas é verde, com comprimento de onda máximo entre 520-530 nm, cuja posição independe do tipo de cátion divalente; e a outra banda é a azul, sendo que sua posição depende significativamente do tipo de cátion e é deslocada na escala espectral do azul-verde. O comprimento de onda máximo para o ZnWO_4 é 480 nm, para CaWO_4 é 420 nm. A faixa de luminescência azul está relacionada com a temperatura de fusão destes tungstatos, o que indica uma correlação com a energia da rede cristalina. A dependência da luminescência azul, com o tipo de cátion divalente e com a energia

da rede cristalina, sugere que esta é determinada pela relaxação das ligações excitadas $[\text{Me}^{2+}\text{-O}^{2-}]$. O fato de a luminescência verde ser independente do tipo de cátion divalente mostra que ela pode estar relacionada a grupos $[\text{Me}^{6+}\text{O}_4^{2-}]^{2-}$.

Em relação às impurezas, em geral, nos tungstatos que contêm molibdênio substituindo o tungstênio, observa-se a diminuição da luminescência azul e o deslocamento para o verde da banda principal de luminescência³³. Os íons W^{6+} e Mo^{6+} têm a mesma carga e o mesmo raio iônico (0,042 e 0,065 nm com coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente). A diferença entre esses dois íons é o caráter covalente da ligação $[\text{Mo-O}]$ que é maior que o da ligação $[\text{W-O}]$ devido à menor blindagem do núcleo do íon Mo^{6+} . Este fato leva a uma maior polarização da ligação $[\text{Mo} - \text{O}]$ em comparação com a ligação $[\text{W-O}]$. Consequentemente a substituição de íons W^{6+} na rede da scheelita por íons Mo^{6+} conduz à formação de octaedros $(\text{MoO}_6)^{6-}$, onde os íons O^{2-} perdem elétrons mais facilmente. Em consequência, a banda de absorção é deslocada para comprimentos de onda maiores.

Para avaliar o efeito das vacâncias de oxigênio, foi feito tratamento em vácuo das amostras PbWO_4 , CaWO_4 e CaMoO_4 ³³, e observou-se que com o aumento de vacâncias de oxigênio não há aumento da intensidade da luminescência verde em relação a azul. Sugere-se que as vacâncias de oxigênio não estão envolvidas com os centros verdes de luminescência. Portanto a luminescência verde deve estar relacionada diretamente com a relaxação das ligações excitadas $[\text{Me}^{6+}\text{-O}^{2-}]$ nos grupos $[\text{MeO}_4]$. Além disso, pode haver uma relação com a transferência de carga, do seguinte modo: excitação de elétron do íon Me^{2+} , transferência da carga excitada para o grupo $[\text{MeO}_4]$, relaxação radiativa da ligação excitada $[\text{Me}^{6+}\text{-O}^{2-}]$. Também foi feita uma avaliação do aumento das vacâncias de oxigênio, devido ao tratamento em vácuo para cristais incolores destes mesmos tungstatos, e observou-se que em todas as amostras há uma diminuição da luminescência, indicando que estas vacâncias funcionam como veneno para a luminescência. Isso pode ser explicado pelas distorções da rede causadas pelo aumento da concentração de vacâncias, facilitando o aumento das vibrações do tipo fônon e aumentando a probabilidade de recombinação não-radiativa devido à interações elétron-fônon.

A luminescência do PbWO_4 e CdWO_4 cristalino foi avaliada a partir de um estudo teórico utilizando cálculo ab initio, feito por HIZHNYI et al.³⁴. Três tipos de tungstatos cristalinos foram escolhidos para os cálculos eletrônicos: PbWO_4 (com

cristais perfeitos do tipo scheelita), PbWO_4 (com cristais do tipo raspita) e o CdWO_4 (com cristais do tipo wolframita). Foram calculadas as densidade de estado $[N_{a,r}(E)]$ em função das energias (eV) no estado fundamental, dos átomos centrais dos clusters destes cristais, como mostra a Figura 1.6.

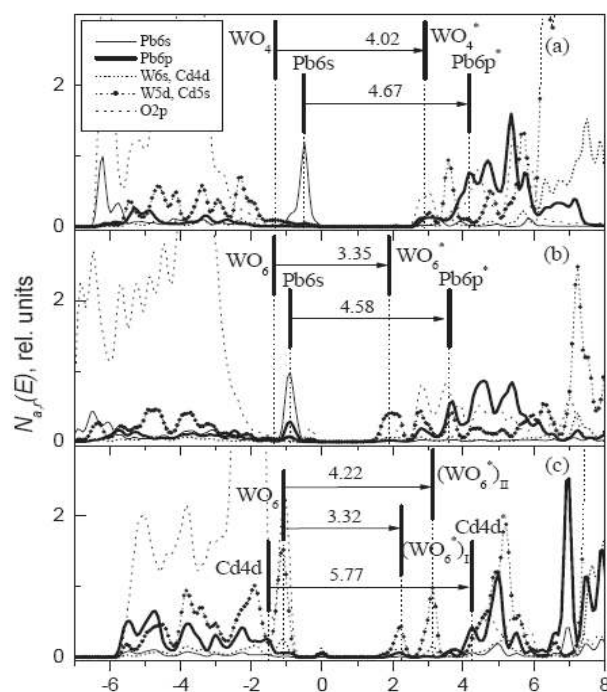


Figura 1.6: Cálculo de densidade parcial de estado para um elétron $[N_{a,r}(E)]$ e possíveis transições eletrônicas para os átomos centrais dos clusters (a) PbWO_4 (com cristais perfeitos do tipo scheelita), (b) PbWO_4 (com cristais do tipo raspita), (c) CdWO_4 (com cristais do tipo wolframita)³⁴.

A energia de transição do grupo WO_6 , no cluster da raspita (3,35 eV), é 0,67 eV menor que a transição de baixa energia do grupo WO_4 no cluster da scheelita (4,02 eV). Estes valores estão bem correlacionados com o resultado da diferença de energia obtida experimentalmente. Esta diferença se correlaciona bem com o deslocamento da posição do pico do espectro de luminescência e de excitação dos cristais de PbWO_4 do tipo raspita e scheelita. A banda verde de luminescência característico do PbWO_4 raspita apresenta picos em $\sim 2,2$ eV, sendo 0,6 eV mais baixa que a banda de energia azul-verde de luminescência do PbWO_4 scheelita, que apresenta picos em $\sim 2,8$ eV. O pico da baixa energia de excitação luminescente do PbWO_4 raspita 3,7 eV é também energeticamente $\sim 0,5$ eV mais baixo que o pico

correspondente da energia de excitação luminescente do PbWO_4 scheelita 4,2 eV. Como se vê na Figura 1.6, a energia de transição do cátion Pb^{2+} ($6s \rightarrow 6p^*$) não muda significativamente ao sair do cluster da raspita (4,58 eV) para scheelita (4,67 eV), enquanto as transições $\text{WO}_4 \rightarrow \text{WO}_4^*$ e $\text{WO}_6 \rightarrow \text{WO}_6^*$ ocorrem com energias de 4,02 e 3,35 eV, respectivamente. Isto indica que a luminescência dos cristais de PbWO_4 do tipo scheelita e raspita está associada ao grupo $(\text{WO}_4)^{2-}$ na scheelita e ao grupo $[(\text{WO}_6)^{6-}]$ na raspita³⁴.

Nos cálculos feitos para o CdWO_4 , a maior energia, na banda de valência, foi em -1,08 eV, associada aos estados $\text{O}(2p)$ e $\text{W}(5d)$, como mostra a Figura 1.6-c. As energias dos dois estados excitados, $(\text{WO}_6)_I^*$ e $(\text{WO}_6)_{II}^*$, foram observados em 2,25 e 3,14 eV, relacionados aos picos do $\text{W}(5d)$, levando a transições de 3,32 e 4,22 eV, respectivamente. Isto indica a existência de dois tipos de transição eletrônica para o grupo $[(\text{WO}_6)^{6-}]$, que podem estar associadas a dois tipos de oxigênio dentro da rede cristalina da raspita. As energias fundamental e excitada do cátion Cd^{2+} são -1,52 e 4,25 eV respectivamente, obtida no limite dos picos relacionados com os estados do $\text{Cd}(4d)$ e $\text{Cd}(4d)^*$, levando a uma energia de transição eletrônica de 5,77 eV. O espectro de excitação do CdWO_4 cristalino apresenta dois picos em 300 nm (4.13 eV) e 355 nm (3.49 eV), utilizados para estimular, respectivamente, a excitação do azul-verde (490 nm) e amarelo (570 nm) que são intrínsecos do espectro de luminescência do CdWO_4 . As transições $(\text{WO}_6)^{6-} \rightarrow (\text{WO}_6)_I^*$ e $(\text{WO}_6)^{6-} \rightarrow (\text{WO}_6)_{II}^*$ estão de acordo com as posições das respectivas bandas de emissão luminescente, enquanto a transição $\text{Cd}(4d) \rightarrow \text{Cd}(4d)^*$ (214 nm) apresenta uma energia muito maior. Conseqüentemente, conclui-se que as bandas de luminescência do CdWO_4 cristalino estão relacionadas ao grupo $[(\text{WO}_6)^{6-}]$ ³⁴.

No estudo feito por YANLIN et al.³⁵, sobre a fotoluminescência do PbWO_4 cristalino, obtido pelo método de Bridgeman modificado, foi observada uma banda de absorção em torno de 350 nm e, no espectro de emissão, uma banda resultante da sobreposição de três outras bandas em 435, 510 e 620 nm, que corresponde às luminescências azul (principal banda, sendo atribuída ao self-trapped exciton ou par buraco-elétron), verde e vermelha, respectivamente. Com o tratamento térmico entre 640 e 740 °C, as intensidades das luminescências azul e verde crescem consideravelmente em comparação com a luminescência do material sem tratamento térmico. Porém, em temperaturas maiores (840, 940 e 1040 °C), as intensidades diminuem, especialmente a luminescência verde, sendo que o mesmo

comportamento se observa com a luminescência no vermelho. Os autores consideram que defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio (V_o) e vacâncias do cátion (V_c) com distribuição ocasional e regular, podem existir, devido à evaporação do PbO e de WO_3 durante o crescimento do cristal. Durante o tratamento térmico a 640-740 °C em ar, ocorre uma difusão de oxigênio na rede do cristal, eliminando as vacâncias de oxigênio ($PbWO_4 + V_o^{**} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow O_o^x + 2h^\bullet$). Uma outra consequência dessa difusão é que os defeitos iniciais [$WO_3 + V_o$] podem ser compensados e transformados em grupos WO_4 , responsáveis pela luminescência azul. Alguns íons de oxigênio, presentes no interior da rede, podem receber energia suficiente para vencer as ligações e formar o oxigênio intersticial ($O_o^x + PbWO_4 \rightarrow O_i'' + V_o^{**}$), responsável pela luminescência verde, mas em temperaturas mais altas (740-840 °C). O oxigênio intersticial pode migrar para a superfície e reagir ($O_i'' + 2h^\bullet \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(ad.)} \rightarrow \frac{1}{2} O_{2(gás)}$), diminuindo a luminescência verde, até desaparecer completamente em 1040 °C. Em temperaturas acima de 940 °C, há volatilização de PbO , perturbando os grupos [$(WO_4)^{2-}$] na rede, diminuindo a luminescência azul, deixando claro a importância do tratamento térmico em ar na luminescência do $PbWO_4$ cristalino.

1.2.1.2. Fotoluminescência em Scheelita Desordenada.

A fotoluminescência no visível, à temperatura ambiente, foi observada em materiais desordenados, pela primeira vez, por Canham³⁶, no silício poroso. Desde então, o estudo da fotoluminescência desses materiais ou materiais nanoestruturados tem sido alvo de grande interesse.

A relação ordem/desordem é determinante na fotoluminescência de materiais. Recentemente, vários autores^{37, 38, 39, 30} vêm estudando a fotoluminescência de tungstatos amorfos. Estes pesquisadores deram início a uma nova forma de entendimento para o fenômeno da fotoluminescência, considerando, nesse caso, que os materiais amorfos são luminescentes à temperatura ambiente. Sabe-se que a base da explicação desse fenômeno está, inicialmente, nos defeitos promovidos pela desordem estrutural, indicada pela cauda de Urbach observada no espectro de absorbância do UV-vis.

Os formadores de rede possuem essencialmente ligações covalentes e podem formar redes tridimensionais com o oxigênio. A fotoluminescência pode ser prevista para estes formadores, cuja escolha deve ser baseada em cátions metálicos que formem preferencialmente complexos oxianions hexa ou tetracoordenados pelo íon oxigênio. O papel dos modificadores de rede é exatamente contribuir para a formação de oxigênio não ligado à rede tridimensional. Metais que formam preferencialmente ligações iônicas podem ser usados como modificadores de rede, promovendo ou aumentando a formação de oxigênio não ligado.

Para melhor compreensão sobre a fotoluminescência em materiais amorfos, a temperatura ambiente, CIACO et al.³⁷ fizeram um estudo teórico/experimental, com base nos pós de CaWO_4 , tratados termicamente a 300 e 600 °C, sob fluxo de oxigênio. A análise de densidade de estados e de absorção óptica indica que os defeitos na estrutura são responsáveis pela propriedade fotoluminescente. O material amorfo, tratado a 300 °C, apresentou fotoluminescência, atribuída à fase inorgânica desorganizada. Já o material cristalino, tratado a 600 °C, teve uma diminuição significativa da fotoluminescência em virtude da organização estrutural do material. Foi observado que a fotoluminescência à temperatura ambiente, para o material amorfo, relaciona-se com a cauda de absorção óptica, presente no espectro. A natureza desse limite óptico exponencial pode estar relacionada com as deformações promovidas pela desordem estrutural do material amorfo. Estas deformações, ou centros de defeitos que existem no material amorfo, geram novos níveis de energia na região do "gap", que atuam como centros de absorção óptica, responsável pela emissão fotoluminescente a temperatura ambiente. Os valores de "gap" calculados para as fases cristalina e amorfa foram 3,48 e 2,22 eV, respectivamente. De acordo com CIACO et al.³⁷, no cluster amorfo coexistem as estruturas do tungstênio com estrutura trigonal deformada (WO_3) assimétrica, o tungstênio com estrutura tetraédrica (WO_4) simétrica e a vacância de oxigênio (V_O^{**}), promovendo uma transferência de carga do WO_3 para o WO_4 , caracterizando a formação de um par buraco (h^*) - elétron (e^-).

Para melhor elucidar esses fatos, baseado nas teorias de Densidade Funcional e de Hartree-Fock foi realizado um estudo teórico/experimental por ORHAN et al.³⁸ sobre filmes de CaWO_4 no estado amorfo e cristalino, obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Foram propostos dois modelos teóricos, para

representar os clusters cristalino e amorfo, como ilustra a Figura 1.7. A característica do cluster amorfo é a supressão da ligação tungstênio-oxigênio com os átomos W2 e W4, pelo deslocamento dos oxigênios marcados com (*), em 0,3 Å, em um sentido oposto aos cátions. O resultado desse deslocamento é que o oxigênio que é afastado deixa o W2 e W4 coordenados a apenas 3 oxigênios, originando estruturas trigonais e vacâncias de oxigênios (V_O^{**}). Este modelo objetiva oferecer um esquema simples para entender os efeitos da deformação estrutural na estrutura eletrônica e correlacionar com a fotoluminescência.

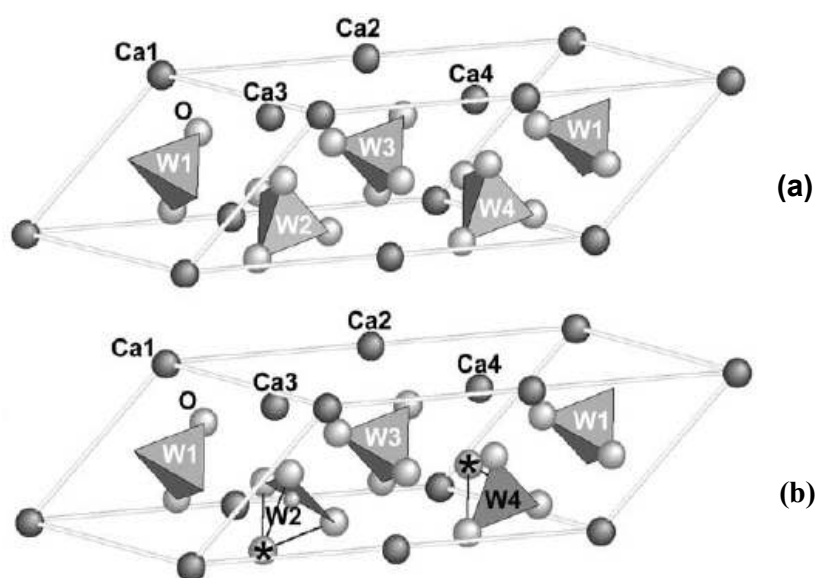


Figura 1.7: Cluster da super célula 1:1:2 da célula primitiva do CaWO_4 . (a) cluster do CaWO_4 cristalino, (b) cluster do CaWO_4 amorfo³⁸.

Os resultados obtidos indicam que, a quebra das ligações entre os W2 e W4 e os respectivos oxigênios marcados (*) modifica a simetria da rede. Em consequência, são formados novos níveis deslocalizados de energia dentro do “gap” (Figura 1.8). A banda de condução do CaWO_4 tem maior contribuição dos orbitais $5d^2$ do tungstênio (W), enquanto a banda de valência tem maior contribuição dos orbitais $2p$ do oxigênio. A energia do “gap” (E_{gap}) do material desordenado é menor que o do cristalino. Os resultados de distribuição de carga mostram, ainda, que a diferença de carga entre os grupos WO_3 e WO_4 é de aproximadamente $1 e^-$,

confirmando a ocorrência de um processo de transferência de carga entre esses grupos, caracterizando a formação de um par buraco (h^*) - elétron (e').

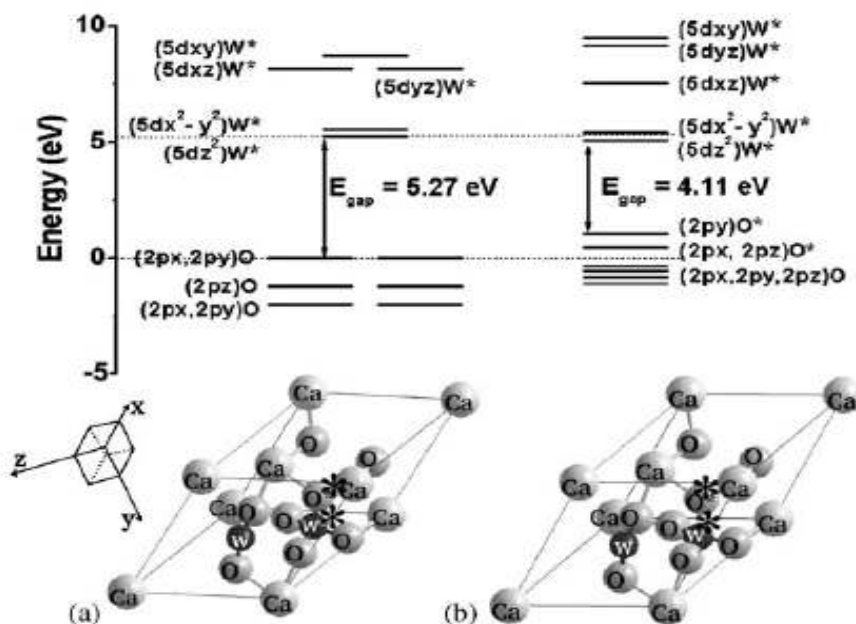


Figura 1.8: Representação dos níveis eletrônicos deslocalizados criados dentro do “gap” para o cluster do CaWO_4 (a) cristalino e (b) desordenado³⁸.

Os resultados teóricos são coerentes com os dados experimentais. A Equação (1.1) permite calcular a energia do “gap”, a partir do espectro de absorção do material⁴⁰.

$$h\alpha\nu \propto (h\nu - E_g^{\text{opt}})^2, \quad (1.1)$$

onde: h é a constante de Planck, ν é a frequência, α é o coeficiente de absorção e o E_g^{opt} é a energia do “gap”⁴⁰.

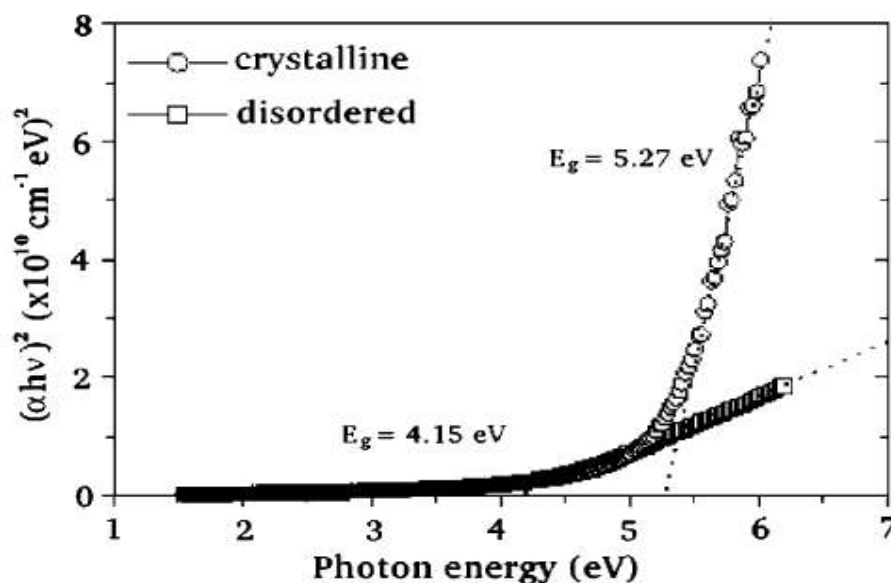


Figura 1.9: Espectro de absorção para filmes de CaWO_4 tratados 673 K (desordenado) e a 873 K (cristalino)³⁸.

Analisando a Figura 1.9, observa-se que o material cristalino (873 K) apresenta uma transição entre bandas bem definida, com uma cauda de absorção quase vertical e um “gap” igual a 5,27 eV, típico de um semicondutor. O material desordenado (673 K) apresenta transições menos definidas entre bandas com uma declividade de absorção menor, gerando uma cauda de baixa energia, com um “gap” igual a 4,15 eV. Este resultado sugere a presença de níveis de energia intermediários dentro da região do “gap”, como apresentado nos resultados teóricos.

Analisando o espectro de fotoluminescência dos filmes de CaWO_4 na Figura 1.10, observa-se que a fotoluminescência ocorre mais intensamente com os materiais amorfos, sendo que a faixa de emissão mostra um relaxamento multifonon. A banda larga do espectro no visível pôde ser deconvoluída em 3 faixas: 530 nm (verde), 580 nm (amarelo) e 650 nm (vermelho). A intensidade fotoluminescente mais alta é no filme tratado a 673 K e a banda amarela é a mais importante. No filme tratado 573 K, a banda vermelha é a segunda mais intensa, sugerindo um alto grau de desordem, em que predominam grupos WO_3 . No filme tratado a 773 K, há quase a completa cristalização e predominam grupos WO_4 , de modo que a fotoluminescência cai drasticamente. Ou seja, a maior emissão fotoluminescente não é para o material totalmente desordenado (573 K) e nem para o material cristalino

(773 K). Portanto a intensidade da fotoluminescência de um material está ligada a um balanço entre a ordem e a desordem estrutural, que permita uma coexistência “ideal” entre os grupos WO_4 e WO_3 , com diferentes densidades eletrônicas, possibilitando uma maior transferência de carga e conseqüentemente uma boa fotoluminescência.

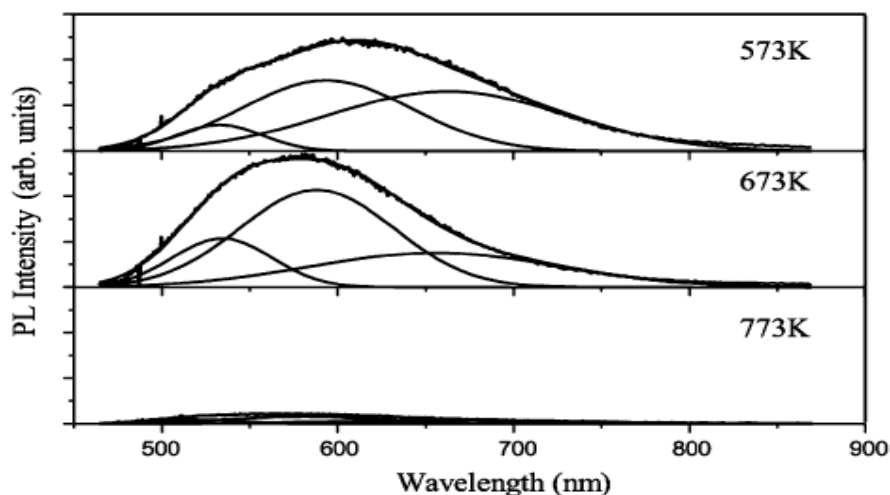


Figura 1.10: Espectro de fotoluminescência dos filmes de CaWO_4 tratados a 573, 673 e 773 K³⁸.

Um outro estudo sobre a elucidação da contribuição da relação ordem/desordem na propriedade fotoluminescente foi feito por ANICETE-SANTOS et al.³⁹. Os autores estudaram filmes de PbWO_4 , obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados a 200, 300, 400 e 500 °C, e desenvolveram estudos teóricos baseados em cálculos mecânico-quântico, cujos resultados foram comparados com dados experimentais. No modelo teórico, considerou-se que, antes da cristalização completa (500 °C) do filme, a rede do PbWO_4 é formada por uma mistura aleatória de grupos WO_3 e WO_4 distorcidos e regulares ligados a íons Pb^{2+} , além de algumas esferas de coordenação contendo o íon Pb^{2+} , distorcidas na rede. Para uma melhor compreensão desse estudo, foram propostos modelos que permitem uma simplificação dos efeitos das deformações da estrutura cristalina e sua influência na fotoluminescência.

No modelo proposto para o PbWO_4 , ilustrado na Figura 1.11, foi usado primeiro uma célula primitiva para representar o PbWO_4 cristalino (PWO-c),

contendo 12 átomos (dois de chumbo, dois de tungstênio e oito de oxigênio). Com base no modelo PWO-c foram propostos dois outros modelos periódicos que simulam a ordem/desordem na rede do PbWO_4 . O segundo modelo (PWO-p), ilustrado na Figura 1.11-b, foi criado deslocando-se o átomo Pb2 em 0,4 Å no sentido oposto ao átomo O2. O terceiro modelo (PWO-pw), ilustrado na Figura 1.11-c, foi criado deslocando-se os átomos W2 e Pb2 em 0,3 Å no sentido oposto aos oxigênios O1 e O2, respectivamente.

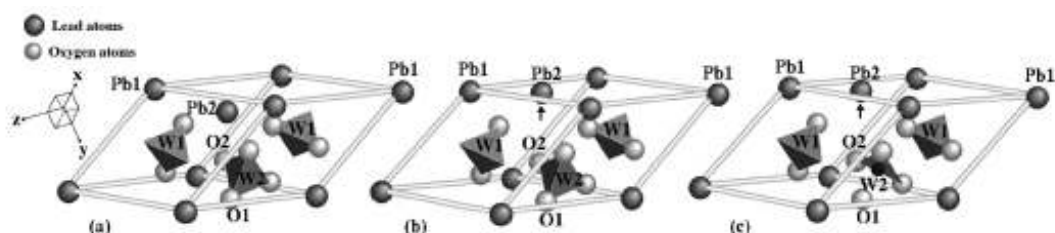


Figura 1.11: Modelo periódico da célula primitiva do PbWO_4 , as setas indicam o sentido do deslocamento onde: (a) PWO-c; (b) PWO-p e (c) PWO-pw³⁹.

Os resultados experimentais indicam que, após tratamento térmico a 200 e 300 °C, o material é desordenado e a ordem/desordem estrutural começa a coexistir na rede do PbWO_4 aos 400 °C, enquanto que a 500 °C o material apresenta um alto grau de ordem ou cristalinidade. Os espectros de absorvância dos filmes de PbWO_4 , tratados a 500, 400 e 300 °C, são ilustrados na Figura 1.12, apresentando energia de “gap” de 4.5, 4.4 e 4.1 eV, respectivamente, contra um “gap” teórico, calculado para a estrutura cristalina, de 4.19 eV. Esta diminuição de energia do “gap”, com a temperatura, é em virtude do aparecimento de defeitos estruturais, que criam novos níveis de energia localizados dentro da região do “gap”.

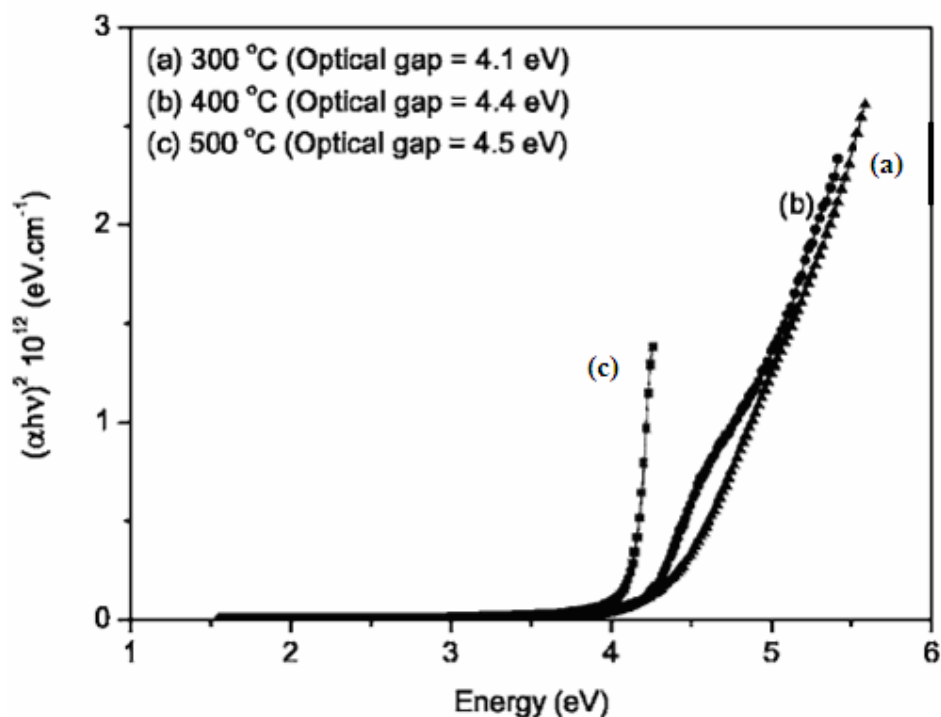


Figura 1.12: Espectro de absorvância a temperatura ambiente para os filmes finos de PbWO_4 tratados: (a) 300, (b) 400, e (c) 500 °C³⁹.

A Figura 1.13 ilustra as contribuições dos orbitais para os níveis de energia na região da banda de valência (BV) e da banda de condução (BC), para os três modelos propostos. O nível de energia mais alto da BV é formado pela contribuição dos orbitais: 2p (O), 6s (Pb) para o modelo PWO-c, com “gap” calculado de 4,19 eV; 2p (O), 6s 6p (Pb), 6p 5d (W) para o modelo PWO-p e PWO-pw, com “gap” calculado de 4,12 e 3,93 eV, respectivamente. Nos modelos PWO-p e PWO-pw (Figura 1.13), há uma gradativa elevação do nível de energia mais alto da banda de valência, típico da criação de novos estados localizados na região do “gap”, por aumento do grau de desordem. O nível de energia mais baixo da BC é formado pelos orbitais: $5d_z^2$ (W), 6px (Pb), 2p (O) para o modelo PWO-c; $5d_z^2$ $5dx^2-y^2$ (W), 2px 2pz (O) para o modelo PWO-p e $5d_z^2$ $5dx^2-y^2$ (W), 2py 2pz (O) para o modelo PWO-pw. O nível de energia mais alto da BV é formado pelos orbitais: 2py 2px (O), 6s (Pb) para o modelo PWO-c; 2p (O), 6s 6p (Pb), 6p 5d (W) para o modelo PWO-p e 2p (O), 6s 6p (Pb), 6p 5d (W) para o modelo PWO-pw. Esses resultados confirmam a tendência de variação da energia do gap, observada experimentalmente.

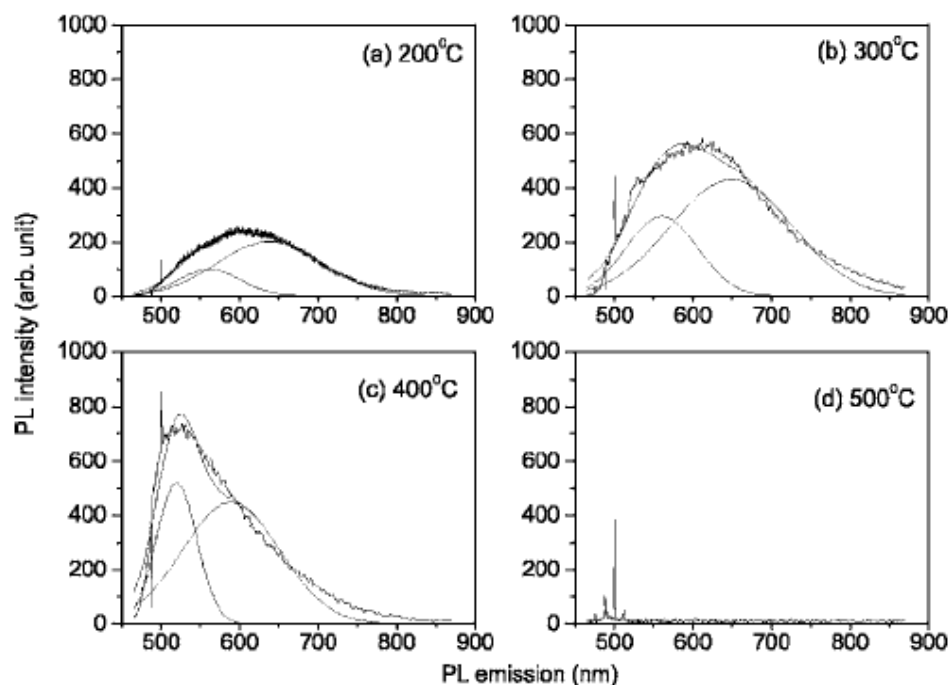


Figura 1.14: Espectros de fotoluminescência dos filmes de PbWO_4 tratados: (a) 200, (b) 300, (c) 400, (d) 500 °C³⁹.

As bandas largas dos espectros de fotoluminescência foram deconvoluídas em duas outras bandas largas, uma com pico máximo entre 520-562 nm (verde) e a outra com pico máximo entre 589-649 nm (vermelho). A área da banda verde corresponde a 23%, 29% e 31% da área do espectro de fotoluminescência dos filmes tratados a 200, 300 e 400 °C, respectivamente. Quando se compara fotoluminescência dos filmes tratados a 200 e 300 °C, a área da banda verde aumenta de 23% para 29% e a área da banda vermelha diminui de 76% para 70%. Já no filme tratado a 400 °C, a banda verde aumenta sua área para 31% e a banda vermelha diminui para 67%. Essa diminuição da área da banda de emissão fotoluminescente vermelha demonstra que ela está relacionada com o alto grau de desordem estrutural na rede do PbWO_4 .

Cada componente do espectro de emissão fotoluminescente deve estar associado a um tipo de arranjo atômico específico. Na Tabela 1.1, são apresentadas as energias de “gap” e a carga líquida (δ) de cada conjunto individual de clusters, com base na distribuição de Mulliken, para os modelos propostos na Figura 1.11.

Tabela 1.1: Cargas de Mulliken para os clusters dos modelos periódicos propostos PWO-c, PWO-p, PWO-pw e suas respectivas energias de “gap” indireto³⁹.

Carga dos clusters PWO-c e	Carga dos clusters PWO-p e	Carga dos clusters PWO-pw e
Pb1O8: -1.91 Pb2O8: -1.91 W1O4: 1.91 W2O4: 1.91	Pb1O8: -2.27 Pb2O6: -1.17 W1O4: 1.72 W2O4: 1.72	Pb1O8: -2.47 Pb2O6: -1.38 W1O4: 1.71 W2O3: 2.14
Ganho de carga δ do cluster PWO-c e	Ganho de carga δ do cluster PWO-p e	Ganho de carga δ do cluster PWO-pw e
Pb1O8: 0.00 Pb2O8: 0.00 W1O4: 0.00 W2O4: 0.00	Pb1O8: -0.36 Pb2O6: +0.74 W1O4: -0.19 W2O4: -0.19	Pb1O8: -0.56 Pb2O6: +0.53 W1O4: -0.20 W2O3: +0.23
Energia do gap = 4,19 eV	Energia do gap = 4,12 eV	Energia do gap = 3,93 eV

Na Tabela 1.1, observa-se um ganho de carga do cluster Pb_2O_6 no modelo PWO-p ($\delta_p = +0,74 |e|$) maior que o do Pb_2O_6 no modelo PWO-pw ($\delta_p = +0,53 |e|$). Este resultado mostra que a diferença de carga no modelo PWO-p é mais intensa que no modelo PWO-pw devido à compensação de carga de clusters adjacentes. Este comportamento mostra que sistemas que apresentam pouca desordem estrutural apresentam uma diferença de carga mais intensa, que favorece o processo de transferência de elétrons, quando submetidos à excitação de fótons e consequentemente são mais favoráveis a recombinações radiativas com emissões fotoluminescentes mais intensas.

A Figura 1.15 compara alguns modelos propostos por diferentes autores, para explicar a emissão fotoluminescente. Os modelos foram comparados antes do processo de excitação do fóton com o modelo PWO-p para mostrar que a ordem/desordem estrutural é uma condição favorável à emissão fotoluminescente. É importante lembrar que os outros autores propuseram modelos de mecanismo para fotoluminescência a baixa temperatura, mas eles pouco discutiram sobre as condições do sistema antes da excitação. Entretanto, estudos simultâneos dos resultados experimentais e teóricos mostram que a chave da emissão fotoluminescente na temperatura ambiente está na definição do sistema antes da excitação.

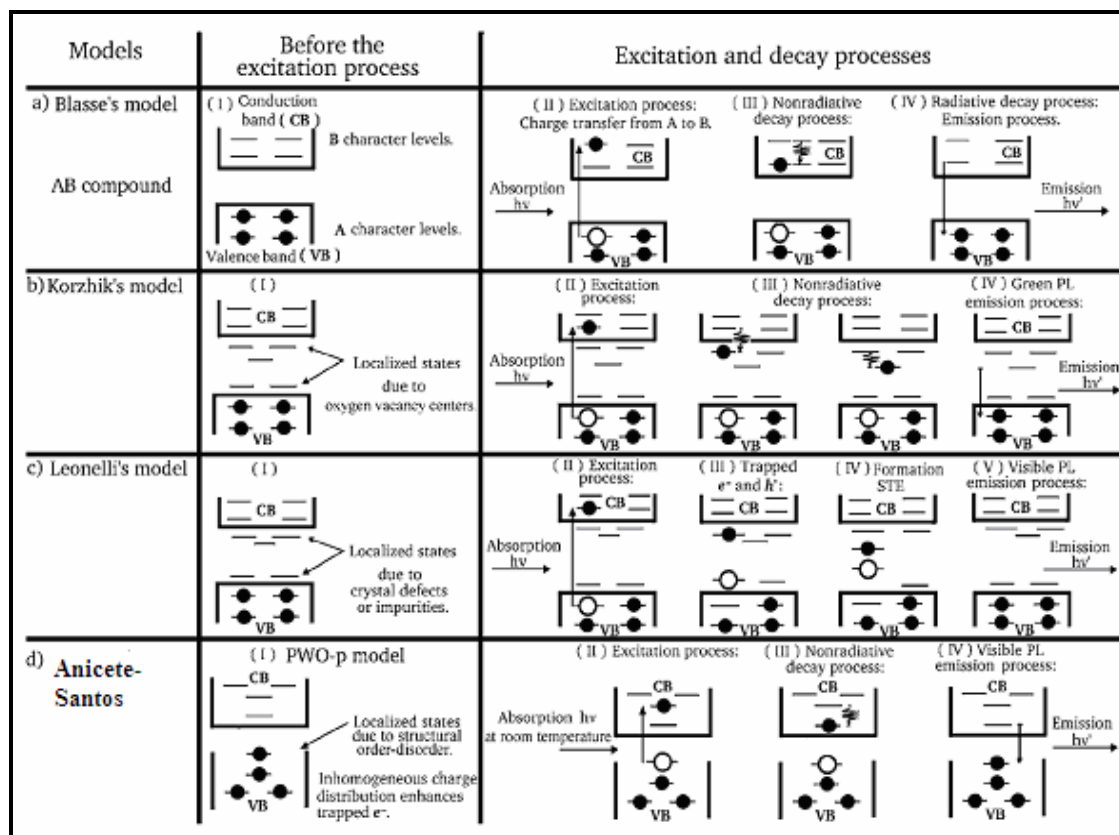


Figura 1.15: Diferentes modelos para a interpretação do fenômeno da fotoluminescência: (a) modelo proposto por Blasse, (b) modelo proposto por Korzhik, (c) modelo proposto por Leonelli, (d) modelo, baseado na ordem-desordem para a PWO-p, proposto por Anicete-Santos, $h\nu$ é a energia de excitação e $h\nu'$ é a energia de emissão que dão origem a banda larga de fotoluminescência³⁹.

O modelo proposto por Blasse baseia-se na transferência de carga, de um átomo que exerça um papel de maior contribuição na BV, para um átomo da BC. As etapas dos diferentes processos estão descritas na Figura 1.15-a. No modelo de Korzhik, supõe-se que os estados localizados na região do “gap” estão associados a defeitos locais, tais como vacâncias de oxigênio para o PbWO_4 cristalino, sendo que alguns deles são responsáveis pela emissão fotoluminescente verde (Figura 1.15-b). No modelo proposto por Leonelli, Figura 1.15-c, alguns elétrons são promovidos para a BC pela absorção de radiação UV, formando pequenos “polarons”, e estes interage com os buracos aprisionados perto de defeitos ou impurezas dos cristais, formando um estado intermediário, o STE (“self-trapped excitons”). A recombinação

dos STE's resulta na luminescência com lento decaimento, mas se excitação for suficientemente alta, os buracos aprisionados são saturados dando origem a um decaimento fotoluminescente mais rápido. No modelo ordem/desordem proposto por Anicete-Santos, Figura 1.15-d, o fato mais importante ocorre antes da excitação. A ordem/desordem estrutural gera estados localizados e distribuição não homogênea de carga dentro da célula unitária, assim permitindo o aprisionamento de elétrons e buracos. Os níveis localizados são distribuídos energeticamente, de modo que várias energias podem excitar elétrons aprisionados, mas o decaimento radiativo deve ocorrer usando o mesmo caminho, conduzindo a uma larga faixa de emissão.

1.2.2. Fotoluminescência em Wolframita.

Ao contrário das scheelitas, no caso das wolframitas, a literatura só faz referência a estudos de fotoluminescência na forma cristalina pura e dopada, sendo que não foram encontrados trabalhos sobre fotoluminescência em wolframitas desordenadas. Deste modo, nessa seção são apresentados resultados sobre a fotoluminescência em wolframitas cristalinas, com enfoque no ZnWO_4 . Não há informações na literatura sobre fotoluminescência da wolframita CoWO_4 cristalina ou desordenada.

Vários autores têm proposto diferentes mecanismos sobre a origem da fotoluminescência nas wolframitas cristalinas. LOU et al.⁴¹ acreditam que as emissões azul e verde são intrínsecas do complexo $[(\text{WO}_6)^6]$, sendo que ocorre uma dupla emissão do mesmo centro (${}^3\text{T}_{1u} \rightarrow {}^1\text{A}_{1g}$), enquanto a emissão amarela é devido à recombinação do par elétron-buraco, localizados nos íons tungstos deficientes de oxigênio. Entretanto, essa colocação é questionável porque o W tem orbitais d vazios, portanto essas transições são proibidas o que sugere talvez uma transição de um centro sem simetria para outro, já BLASSE et al.⁴², por exemplo, atribuem as emissões fotoluminescentes à transferência de carga no grupo $[(\text{WO}_6)^6]$.

KOTLOV et al.⁴³ estudaram a fotoluminescência do ZnWO_4 cristalino puro e dopado com ferro ($\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$) ou molibdênio ($\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$). Foi observada uma ascensão íngreme no espectro de excitação para a fotoluminescência, começando em 6 eV, que corresponde à energia mínima para a criação de elétrons livres e

buracos no ZnWO_4 . Todas as amostras apresentaram uma emissão fotoluminescente principal em torno de 2,5 eV. A intensidade fotoluminescente não demonstrou nenhuma dependência com a energia de excitação. Conseqüentemente, pode se supor que, neste caso, o aumento da intensidade fotoluminescente se deve à foto-estimulação de transições de buracos ou elétrons localizados na banda de valência ou na banda de condução, seguida por uma recombinação de carga de sinais contrários. Observou-se também uma diminuição da intensidade fotoluminescente em função do aumento da temperatura.

JIA et al.⁴⁴ estudaram a fotoluminescência do filme compósito de ZnWO_4 - TiO_2 , obtido a partir de nano-partículas de ZnWO_4 e TiO_2 , tratado a 500 °C por 1 h. Preparou-se o filme puro de ZnWO_4 e filmes de ZnWO_4 :Ti, com várias porcentagens de TiO_2 . Observou-se que, usando-se uma fonte de excitação de 240 nm, o espectro de emissão fotoluminescente do filme de ZnWO_4 nanoestruturado apresentou um pico deslocado de aproximadamente 27 nm para a região do azul quando comparado com o espectro de fotoluminescência das nanopartículas de ZnWO_4 . Antes do tratamento térmico, essas partículas apresentaram o pico correspondente em 460 nm, com fonte de excitação de 290 nm, devido à presença de grupo $(\text{WO}_6)^{6-}$ típico das wolframitas. Esse deslocamento pode estar relacionado com o aumento do tamanho das nanopartículas. Entretanto, a presença de nanopartículas de TiO_2 não provocou grandes deslocamentos nos picos do espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnWO_4 , mas causou aumento da sua intensidade. O máximo de intensidade nos espectros de fotoluminescência para os filmes de ZnWO_4 obtida foi para uma porcentagem de 3,61% de TiO_2 , em mol. Sabe-se que muitos grupos de defeitos de metal e vacâncias de oxigênio, que surgem durante o processo de crescimento do cristal, são responsáveis pela mudança das propriedades óticas do ZnWO_4 . Quando o ZnWO_4 é dopado com o TiO_2 , devido aos tamanhos próximos do raio iônico, Ti^{4+} (68 pm) e W^{6+} (65 pm), alguns átomos de W^{6+} podem ser substituídos por Ti^{4+} . Além disso, os oxigênios do TiO_2 podem não só compensar os defeitos das vacâncias de oxigênio, como também promover um aumento do número de átomos de W hexacoordenados, ocasionando o aparecimento de uma concentração ideal de centros de luminescência $[(\text{WO}_6)^{6-}]$, modificando a rede do cristal e favorecendo o aumento da intensidade dessa propriedade. No entanto, uma dopagem excessiva de TiO_2 no ZnWO_4 resulta na diminuição da intensidade fotoluminescente.

MIKHAILIK et al.⁴⁵ estudaram a luminescência do ZnWO₄ cristalino e com alto grau de pureza. As medidas de fotoluminescência foram feitas em função da temperatura, no intervalo entre 8 a 300 K ou 85 a 400 K. A emissão do ZnWO₄ foi investigada, usando-se uma energia de excitação de 31 eV. Os espectros de luminescência foram medidos à temperatura de 85 K e apresentaram picos de emissão em 2,45 eV, que são atribuídos a transições radiativas entre o tungstênio e o oxigênio do complexo molecular [(WO₆)⁶⁻]. Não se observa emissão de baixa energia de excitação, característica da propriedade luminescente provocada por centros de impurezas, o que indica que o nível de impureza é insignificante no material utilizado.

A luminescência e a catodoluminescência de filmes finos e cristalinos de ZnWO₄ e CdWO₄ preparados por spray pirólise, e tratados termicamente a 600 °C, foram estudadas por LOU et al.⁴¹. Os valores de “gap” direto, obtidos experimentalmente, foram 3,55 e 3,70 eV para o ZnWO₄ e CdWO₄, respectivamente. O filme de ZnWO₄ apresentou uma fotoluminescência azul-verde com fonte de excitação 254 nm e uma catodoluminescência com banda de pico máximo em 495 nm (2,51 eV), partir de uma tensão e densidade de excitação de 5 kV e 57 mA/cm², respectivamente. O filme de CdWO₄, nas mesmas condições de excitação, teve uma banda muito similar ao ZnWO₄ com pico máximo em 495 nm (2,51 eV). A presença de um ombro na região azul da banda larga do espectro de emissão sugere a presença de mais de um tipo de emissão. A deconvolução do espectro de catodoluminescência forneceu três bandas menores de emissão para o ZnWO₄: uma mais forte em 495 nm (2,51 eV) e outras duas emissões mais fracas em 444 nm (2,80 eV) e 540 nm (2,30 eV). O espectro de catodoluminescência para CdWO₄ também apresentou uma banda mais forte de emissão em 495 nm (2,51 eV) e outras duas emissões mais fracas em 444 nm (2,80 eV) e 545 nm (2,28 eV). É bem estabelecido na literatura que os grupos (WO₆)⁶⁻ levam a um pequeno desvio da ordem na estrutura cristalina, sendo responsáveis pela emissão luminescente desses materiais. Em seguida, para determinar se as emissões foram causadas por vacâncias de oxigênio, comparou-se as intensidades da luminescência dos filmes de ZnWO₄ e CdWO₄ tratados em ar, oxigênio e argônio, sendo que não houve uma grande mudança. Isto revela que a banda verde dominante para os filmes de ZnWO₄ e CdWO₄ em 495 nm (2,51 eV) não vieram da recombinação de pares elétron-

buraco, provenientes das vacâncias de oxigênio. Conseqüentemente, esta banda parece estar relacionada a grupos $[(WO_6)^{6-}]$.

1.3. Métodos de síntese.

Vários métodos de síntese vêm sendo utilizados na obtenção de wolframitas, entre eles podem ser citados: mistura de óxidos⁴⁶, hidrotermal^{47, 48}, co-precipitação^{9, 49}, sol-gel⁵⁰ e o Pechini⁵¹.

A síntese por mistura de óxidos é bastante utilizada na indústria, em virtude do seu baixo custo. Entretanto, o uso deste método implica em algumas peculiaridades que o tornam menos atrativo, como o aparecimento comum de mais de uma fase, presença de compostos intermediários, grande variedade no tamanho de partícula e o uso de temperaturas elevadas, que leva à volatilização de reagentes e à perda da estequiometria, dificultando a reprodutibilidade do método.

A síntese hidrotermal implica no tratamento térmico sob alta pressão envolvendo soluções aquosas ou suspensões dos reagentes. As características do método são: baixo custo, baixa temperatura de obtenção, bom controle da estequiometria e do tamanho de partícula, alta pressão e pH controlado, boa homogeneidade.

A co-precipitação se fundamenta na precipitação simultânea de compostos metálicos, mantendo-se um controle sobre a temperatura e o pH, estando os reagentes de partida em solução aquosa, promovendo assim a liberação de íons para que, durante a reação de precipitação, eles sejam envolvidos e se obtenha o composto esperado. Uma limitação deste método é que, para se ter controle estequiométrico e obtenção do composto desejado, os compostos devem apresentar alta solubilidade.

Na síntese pelo método sol-gel, se obtém uma resina polimérica ou gel, partindo-se de precursores orgânicos, para se obter materiais homogêneos. O método Pechini⁵² é uma derivação do método sol-gel. Por sua vez, o método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, vem sendo utilizado com sucesso na obtenção de óxidos multicomponentes semicondutores.

No presente trabalho, com a finalidade de melhorar as propriedades físicas e químicas, os pós com estrutura wolframita foram preparados pelo método dos precursores poliméricos. Este método consiste na formação de quelatos entre

cátions metálicos (solução aquosa de sais) e ácido cítrico (ácido α -carboxílico). Há uma posterior poliesterificação, quando submetidos a aquecimento em etileno glicol, em temperaturas próxima a 100 °C. Desta forma, o contínuo aquecimento da solução faz com que haja evaporação de água, produzindo uma resina polimérica transparente com alta viscosidade, exibindo fortes interações de coordenações associadas com o complexo, de maneira que os íons metálicos permanecem na mesma posição daquelas na matriz orgânica, retendo a distribuição homogênea em escala molecular. Calcinando-se a resina em temperaturas relativamente baixas (300 °C), ocorre a quebra do polímero e a expansão do material pela liberação de gases, vapor d'água, dióxido e monóxido de carbono. O resultado desta combustão é um material semicarbonizado, preto, mostrando um reticulado macroscópico e frágil semelhante a uma espuma, denominado precursor polimérico. A posterior calcinação leva à obtenção de óxidos particulados finos, com a estequiometria desejada. A Figura 1.16 ilustra, de maneira esquemática, a preparação de uma resina pelo método dos precursores poliméricos.

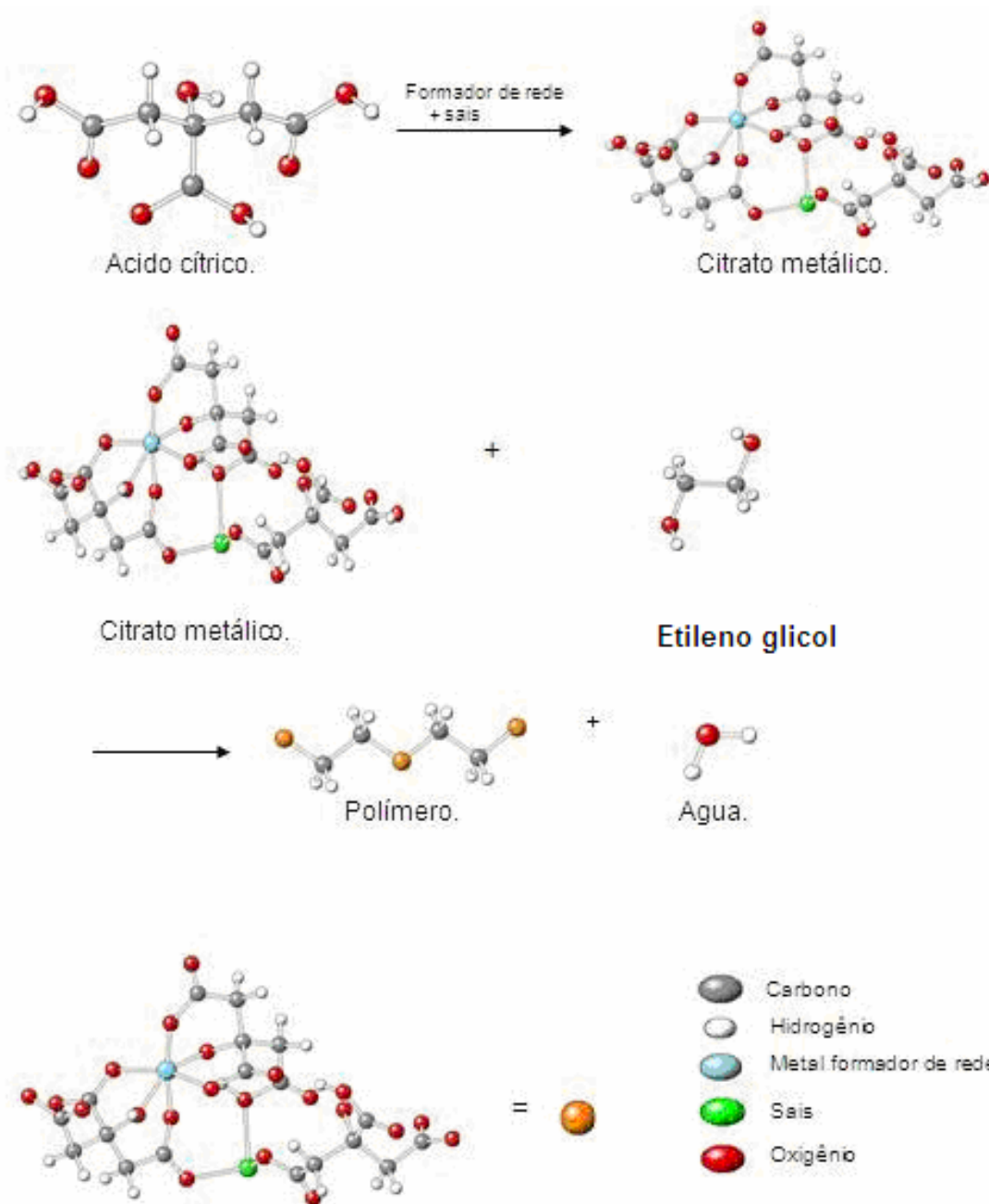


Figura 1.16: Representação esquemática da preparação de uma resina pelo método dos precursores poliméricos⁵³.

A forma e o tamanho das partículas dos materiais cerâmicos, produzidos pelo método dos precursores poliméricos, são determinados principalmente pela morfologia da resina expandida. Portanto, resinas com alta porosidade e fragilidade são preferidas para a produção de óxidos mistos, finos e sem grandes aglomerados.

Conclui-se que as altas quantidades de material orgânico e água afetam diretamente a formação da resina ⁵⁴.

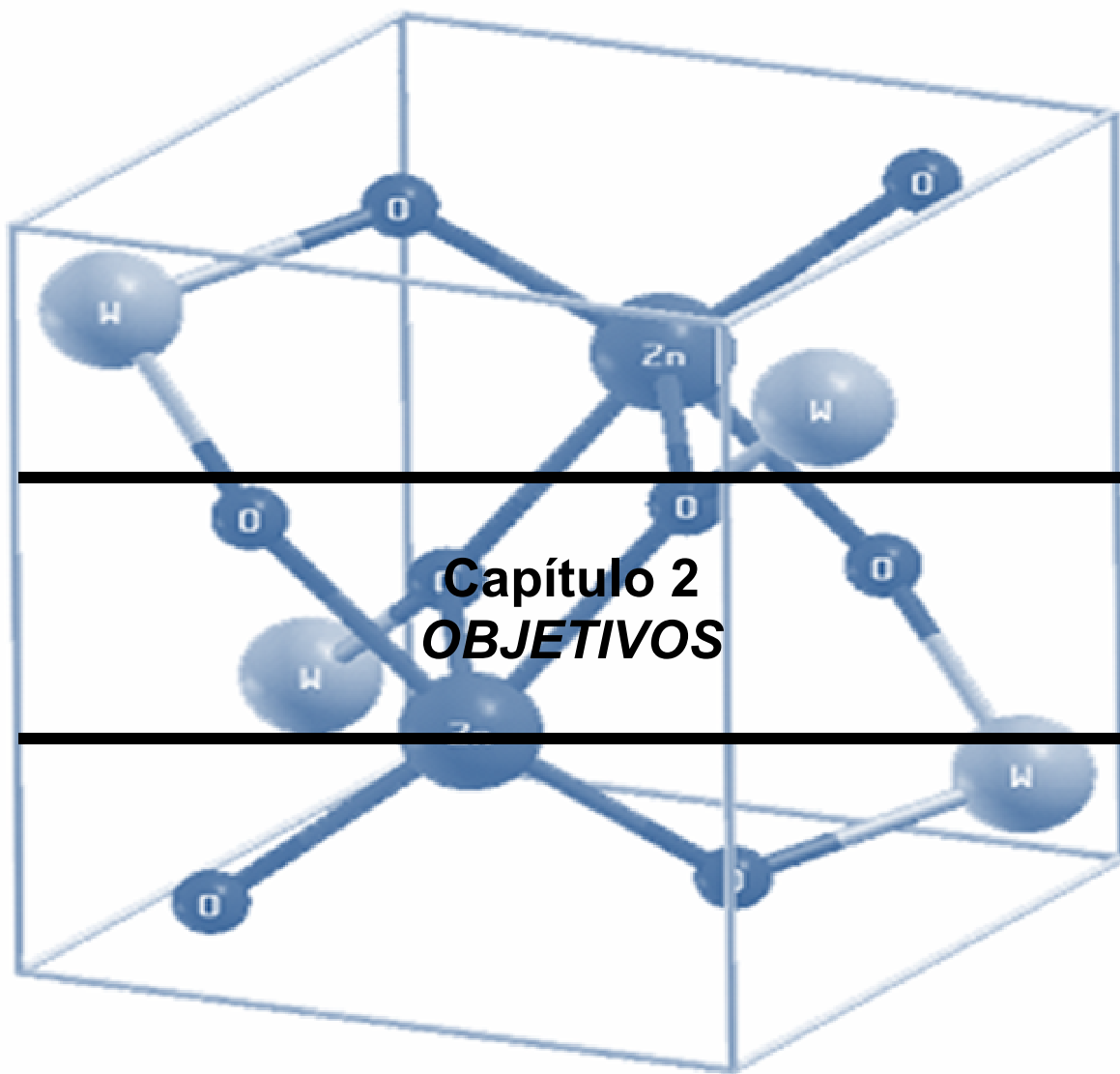
O método dos precursores poliméricos pode evitar três grandes problemas: longo caminho de difusão e impurezas, que ocorrem em outros processos de síntese de pós. Os cátions requerem pequena distância de difusão devido ao aumento da homogeneidade.

O método dos precursores poliméricos apresenta algumas vantagens, que justificam seu uso no presente trabalho:

- Baixo custo dos reagentes
- Baixa temperatura de obtenção
- Bom controle estequiométrico
- Boa homogeneidade em escala molecular
- Memória química
- Reprodutibilidade

Uma desvantagem deste método é a alta quantidade de matéria orgânica presente, gerando uma grande perda de massa e a liberação de uma grande quantidade de energia, levando à formação de agregados.

O tamanho de partícula tem papel fundamental nas propriedades e comportamento dos materiais durante sua fabricação. Então o método pode ser aperfeiçoado com uma moagem do pó precursor e a eliminação do carbono em baixas temperaturas, em atmosfera de oxigênio. Com isso obtêm-se menores tamanhos de partícula, melhorando sua velocidade de reação, obtendo misturas de maior homogeneidade e pós com características iguais ou mais próximas das desejadas.

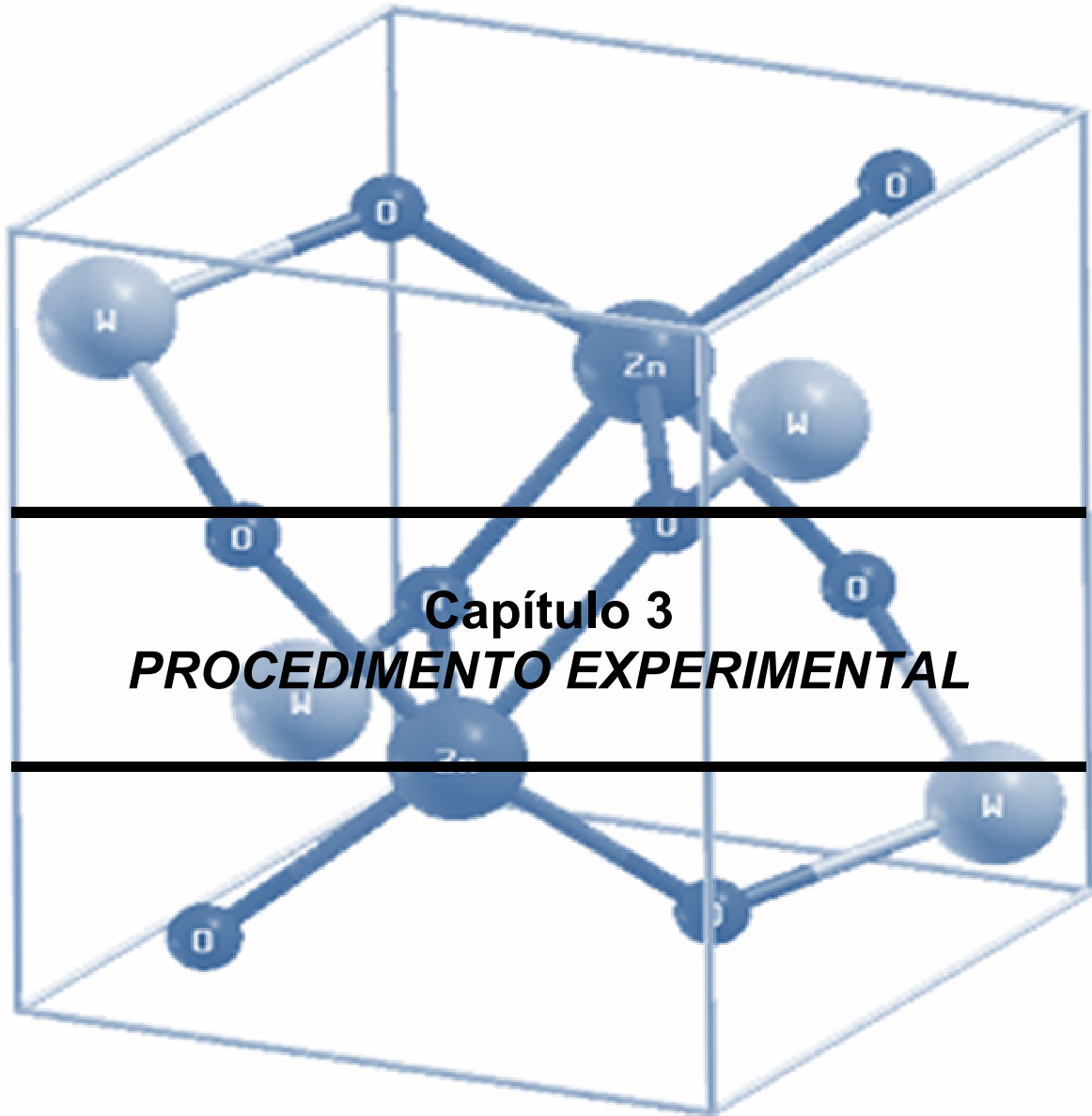


Capítulo 2
OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O presente trabalho tem como principal finalidade a preparação de tungstos cerâmicos com estrutura wolframita de composição $\mathbf{Zn_{1-x}Co_xWO_4}$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4,$



3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

A síntese das resinas precursoras de tungstatos foi realizada utilizando-se os reagentes indicados na Tabela 2.1. As quantidades de cada reagente foram calculadas estequiometricamente.

Tabela 3.1: Reagentes utilizados na síntese da resina precursora.

Reagentes	Fórmula	Fabricante	Pureza (%)
Acetato de zinco diidratado	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	Vetec	99
Nitrato de cobalto II hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Reagen	98
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	Cargil	99,5
Ácido tungstico	H_2WO_4	Dinâmica	92
Hidróxido de amônio	NH_4OH	FM	30
Etileno glycol	$C_2H_6O_2$	Vetec	99,5

Foi utilizado o método dos precursores poliméricos na síntese de todos os pós de tungstatos.

3.1.1. Obtenção do citrato de tungstênio

Inicialmente foi aquecida certa quantidade de água destilada a 70 °C, sob agitação com pH controlado em aproximadamente 8,0 usando-se NH_4OH , adicionou-se lentamente ácido tungstico até sua completa dissolução. Separadamente preparou-se uma solução aquosa de ácido cítrico a 70 °C visando uma relação em mols de 1:3 entre o H_2WO_4 /ácido cítrico e esta lentamente foi adicionada à solução inicial de ácido tungstico obtendo-se uma solução final límpida. Em seguida, filtrou-se e resfriou-se à temperatura ambiente a solução final. Posteriormente, foi feita a gravimetria do citrato para se determinar a quantidade exata em gramas de WO_3/mL de citrato. No fluxograma da Figura 1.17, ilustra-se as etapas mais importantes de preparação do citrato de tungstênio.

A preparação do citrato requer extremo critério. Durante esta etapa se inicia a estrutura de coordenação do “formador de rede”, grande responsável pelas propriedades do material, uma vez que os oxigênios dos grupos carboxilas do ácido cítrico ligam-se ao tungstênio através tetra, penta e hexacoordenação.

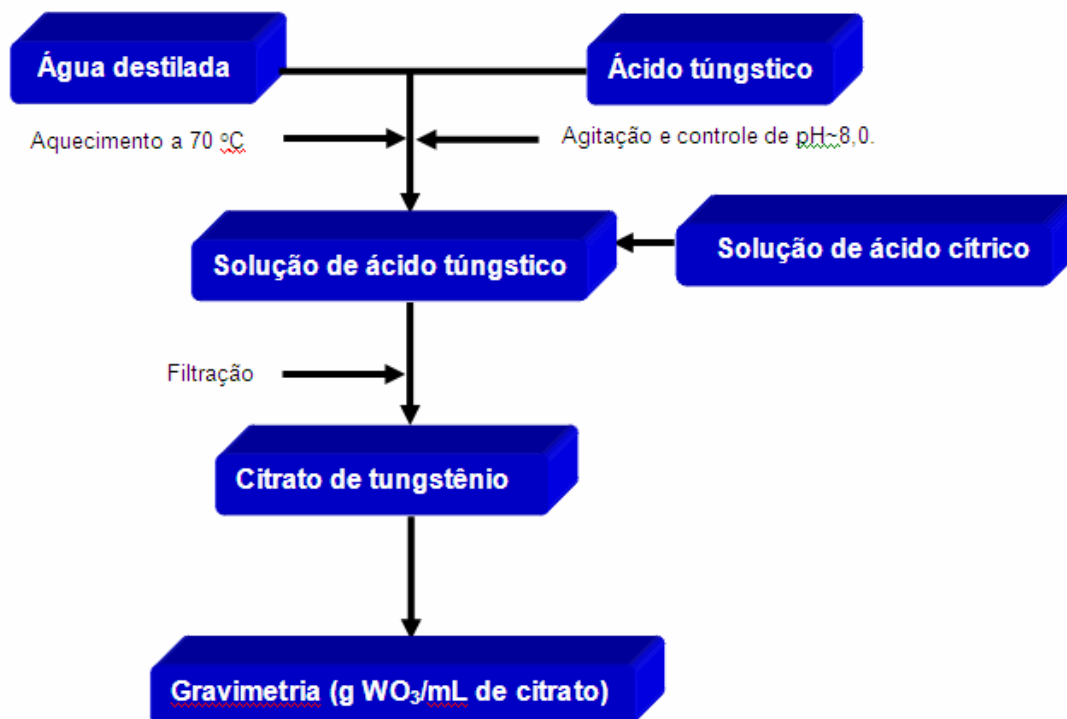


Figura 3.1: Fluxograma com as etapas de preparação do citrato de tungstênio.

3.1.2. Síntese da Resina Polimérica

A síntese das resinas poliméricas de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) foi realizada após a preparação do citrato de tungstênio pelo método dos precursores poliméricos.

Inicialmente foi aquecido sob agitação constante a 70 °C o citrato de tungstênio. Em seguida, mantendo-se uma relação em mol de 3:1 entre ácido cítrico/cátions metálicos, adicionou-se lenta, separadamente e nesta ordem o ácido cítrico, acetato de zinco dihidratado e/ou nitrato de cobalto II hexahidratado até a completa dissolução dos mesmos. Posteriormente, adicionou-se etileno glicol, numa

razão em massa de 60:40 entre ácido cítrico/etileno glicol. A temperatura foi elevada para aproximadamente 100 °C para promover a reação de poliesterificação do citrato metálico com o etileno glicol e reduzir pela metade o volume da solução removendo o excesso de solvente, resultando em uma resina polimérica límpida e viscosa. A resina polimérica foi colocada numa mufla por 1 h a 300 °C em ar. Esta calcinação decompõe parcialmente o polímero, liberando gases e originando uma resina expandida ou “material precursor”⁵⁵ de estrutura esponjosa, frágil e semicarbonizada. A seguir, este material foi desaglomerado em almofariz e peneirado em malha de 100 mesh, obtendo-se um pó precursor.

O pó precursor foi submetido à moagem em um moinho atritor da marca NETZSCH, Modelo PE 075, por 4 horas, em álcool etílico, seco em estufa por 24 h, desaglomerado em almofariz e peneirado em malha 200 mesh. Nesse momento todas as amostras foram avaliadas termicamente por TG/DTG e DTA. Posteriormente, elas foram aquecidas, a 10 °C/min, até 300 °C, num forno em atmosfera de oxigênio (1 L O₂/min.), durante 12 h. Em seguida, foram calcinadas em ar a diferentes temperaturas 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h, a 10 °C/min, para finalmente se obter os pós de composição **Zn_{1-x}Co_xWO₄** (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0) os quais foram peneirados em malha de 325 mesh e caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia na região do infravermelho (IV), Raman, UV-Vis e medidas de fotoluminescência (PL).

O fluxograma da Figura 2.2, ilustra claramente as etapas de síntese da resina polimérica e a subsequente obtenção dos pós de composição **Zn_{1-x}Co_xWO₄** (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0).



Figura 3.2: Fluxograma ilustrando as etapas da síntese da resina polimérica e a subsequente obtenção dos pós de composição Zn_{1-x}Co_xWO₄ (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0).

3.2. Caracterização

3.2.1. Análise térmica

As técnicas utilizadas para a avaliação do comportamento térmico das amostras foram a termogravimetria (TG) e sua respectiva primeira derivada (DTG) e a análise térmica diferencial (DTA). A análise de todas as amostras foram feitas a partir dos pós precursores.

As curvas de TG/DTG e DTA foram obtidas em uma termobalança de marca SDT, Modelo 2950-Simultaneous da TA-Instruments, sendo utilizada aproximadamente 10 mg de amostra. O material de referência foi a panela de alumina, utilizando atmosfera de ar sintético com fluxo de 110 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min, num intervalo aproximado de temperatura entre 25 e 1000 °C.

3.2.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro, marca **BOMEM**, modelo **MB-102**. As amostras foram prensadas em pastilhas de **KBr**, e os espectros foram registrados na região entre 2000 e 400 cm^{-1} .

3.2.3. Espectroscopia Raman

As análises feitas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro FT-Raman, de modelo RFS/100/S e marca Bruker, usando um laser de Nd:YAG com potência de 60 mW. O comprimento de onda utilizado foi de 1064 nm com uma resolução de 4 cm^{-1} , numa região de 10-1200 cm^{-1} .

3.2.4. Difração de Raios X (DRX)

As caracterizações por DRX foram feitas utilizando um Difratorômetro de marca Siemens, Modelo D – 5000, com radiação de $K\alpha\text{Cu}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), passo de varredura $0,03^\circ/\text{s}$, em uma faixa de 2θ de 15 a 75° . Os resultados da análise foram comparados e analisados com as fichas cristalográficas JCPDS 89-0447 para o ZnWO_4 e 15-0867 para o CoWO_4 .

3.2.4.1. Cristalinidade relativa (CR)

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, com a ajuda do programa PeakFit V4. A fase cristalina foi obtida considerando 100 %, o pico de maior intensidade (I100) e a fase amorfa, com cristalinidade 0 %, o pico de menor intensidade (I0) das amostras estudadas. Estas medidas foram realizadas de forma qualitativa, com a utilização da Equação 3.1:

$$\text{CR (\%)} = [(I - I_0) / (I_{100} - I_0)] * 100 \quad (3.1)$$

O comportamento cristalino foi avaliado, em função da temperatura de calcinação e da variação da quantidade de cobalto no sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$.

3.2.4.2. Tamanho de cristalito (TC) e largura a meia altura (FWHM).

A determinação do tamanho de cristalito foi feita a partir do pico de difração do plano $(\bar{1}11)$ para o ZnWO_4 e o CoWO_4 , utilizando-se o quartzo como padrão externo e a equação de Scherrer (3.2)⁵⁶:

$$TC = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

Onde:

TC é o tamanho de cristalito

λ é o comprimento de onda ($K\alpha Cu$),

θ o ângulo de difração,

β a largura meia altura (FWHM) do pico de difração, onde se considera:

$$\beta = \sqrt{(A_{obs}^2 - a^2)} \quad (3.3)$$

Onde:

A_{obs} é a largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra e a é FWHM do padrão de quartzo.

A largura a meia altura (FWHM) dos picos foi determinada com o auxílio do programa PeakFit V4.

A equação de Scherrer é deduzida considerando as interferências construtivas e destrutivas quando a diferença entre os ângulos difratados ($\Delta 2\theta$) é muito pequena no cristalito, em relação ao próprio ângulo 2θ . Quanto menor o cristalito maior o número de ligações insatisfeitas (defeitos) que deformam a célula unitária e alargam o pico.

Através da largura dos picos de difração a equação de Scherrer possibilita determinar características de uma fase cristalina como já visto. O alargamento (tamanho médio de cristalito inferior a 2000 Å) destes picos pode ter origem em fatores instrumentais ou na própria característica do material, devido à presença de micro tensões ou de cristalitos de pequeno tamanho, os quais contêm uma grande quantidade de defeitos superficiais. Sendo o tamanho médio de cristalito superior a 2000 Å, é necessária a correção de β por perder a precisão das medidas. Algumas limitações da técnica podem estar relacionadas ao próprio equipamento, por exemplo, filtro, a radiação não é totalmente monocromática.

3.2.4.3. Parâmetros de rede (P.R) e volume da célula unitária ($V_{c.u}$)

A equação de Bragg (3.4) relaciona três variáveis e mostra que, para uma dada família de planos (h k l), a reflexão de radiação monocromática ocorre apenas em um ângulo (θ) que pode ser determinado pelo comprimento de onda dos raios X (λ) e pela distância entre planos adjacentes (d).

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (3.4)$$

em que:

n é a ordem de reflexão ($n = 1, 2, 3, \dots$);

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

d é a distância entre os planos (h k l) e

θ é o ângulo de Bragg (ângulo formado pela direção do feixe de raios X com os planos cristalinos, cujo espaçamento é d).

Utilizando os valores d das fichas cristalográficas JCPDS 89-0447 para o $ZnWO_4$ e 15-0867 para o $CoWO_4$ e da equação de Bragg (3.4) foi possível calcular o 2θ teórico e comparar com o experimental na identificação dos picos no difratograma os quais apresentaram os mesmos planos (h k l) dos picos correspondentes das fichas JCPDS. Com os dados experimentais de 2θ e respectivos índices (h k l) dos planos, juntamente com os valores de d e dos parâmetros de rede da ficha JCPDS e da equação de Geometria de Rede (3.5) foi dada entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp - Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados⁵⁷, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede (a , b , c , β) e do volume da célula unitária monoclinica, determinados a partir das reflexões dos planos (1 0 0), (0 1 1), (1 1 0), (-1 1 1), (1 1 1) para o $ZnWO_4$ e dos planos (-1 1 0), (0 1 1), (-1 1 1), (0 2 0), (1 2 0) para o $CoWO_4$.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\operatorname{sen}^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \operatorname{sen}^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (3.5)$$

Onde:

d é a distância entre os planos (h k l);

a, b, c, β são os parâmetros de rede.

3.2.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Utilizou-se espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível (UV-Vis-NIR, Cary, modelo 5G) para as medidas de transmitância ($\lambda = 200$ a 800 nm) e a partir dos espectros de transmitância foi possível calcular “gap” de energia, usando o Método de Tauc⁵⁸.

É bastante comum que o modelo de Wood e Tauc⁵⁸ seja utilizado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós cerâmicos. Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).
- Região B: Região dos valores médios de E.
- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é levantado o valor de E_g , “Gap” Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A. Os termos presentes na equação (3.6) que descreve a região A, já foram explicitados, à exceção do termo E_g .

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (3.6)$$

Onde:

α = absorbância

E_g = “Gap” Ótico do Filme (eV)

$n = 2$

Para a determinação de E_g se deve partir da equação anterior. Ela nos leva à equação (3.7):

$$(E\alpha)^n = E - E_g \quad (3.7)$$

Assim, ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ contra E, será possível calcular o valor de E_g como o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero.

Dessa forma será traçado o gráfico de $(E\alpha)^n$, que será representado por IT(n), contra E, energia do fóton. A unidade do índice IT(n) é de $(\text{eV})^n(\text{u.a.})^{-n}$.

O software Origin 7.0 permite, ao ser feito o gráfico acima descrito se calcular a equação de correlação entre $IT(n)$ e E , assim como o coeficiente de regressão linear (r).

Calcular a raiz da equação linear recém-obtida. E_g será o valor dessa raiz, expresso em eV.

O gráfico será apresentado com as informações da equação de correlação entre $IT(n)$ e E , do valor do “gap” ótico E_g expresso em eV e com o valor de r^2 , o quadrado do coeficiente de correlação r .

Em muitos casos, a determinação do “gap” ótico é suficiente. Há, no entanto, ocasiões em que também se torna necessário definir as equações das regiões B e C.

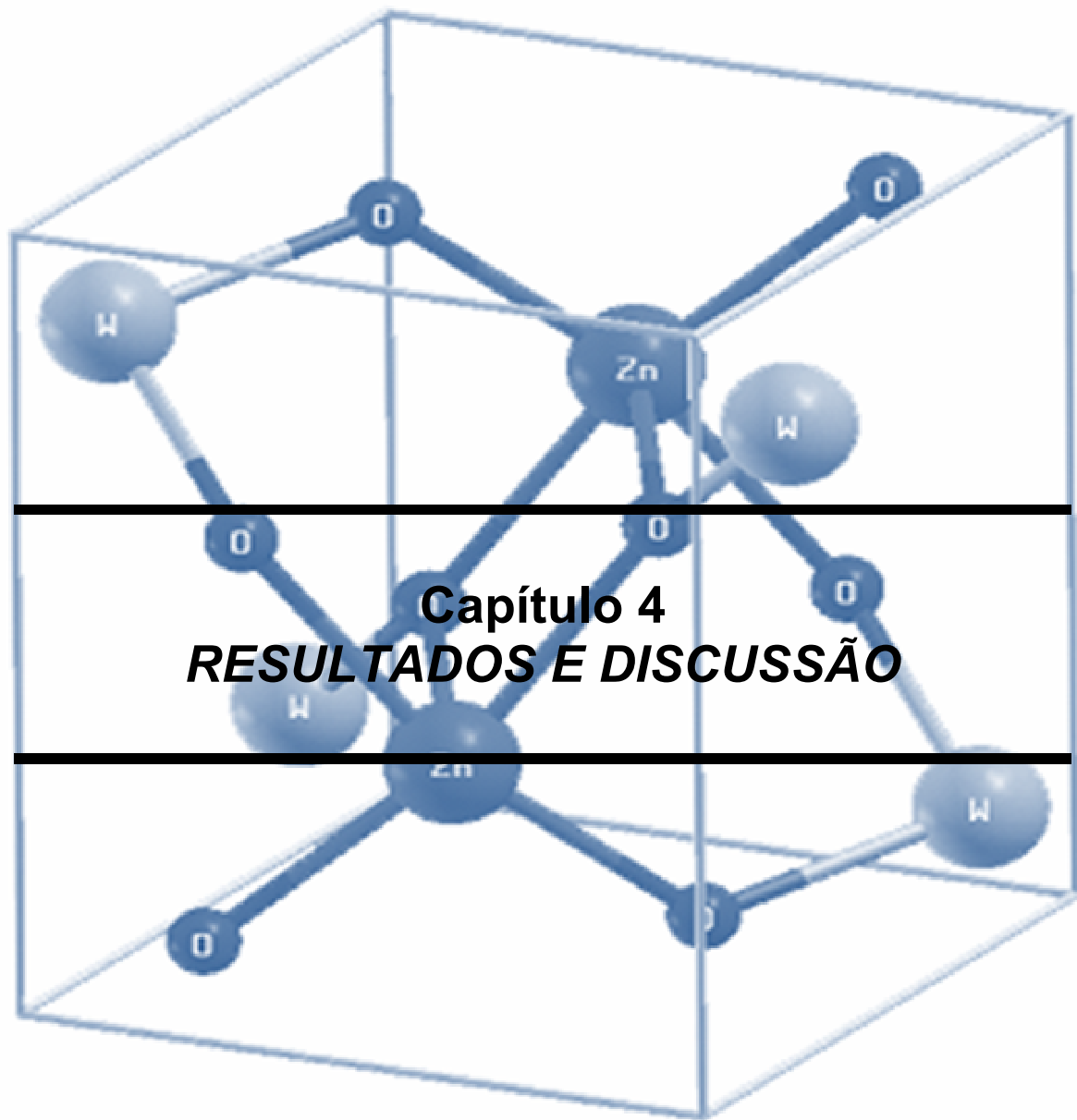
Essas informações podem ser obtidas analisando os trechos lineares dos gráficos do logaritmo neperiano da absorvância, contra E , a energia do fóton.

3.2.6. Fotoluminescência (FL)

Todos os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um equipamento com um monocromador duplo U1000 Jobim – Yvon acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e um sistema convencional de contagem de fótons do Departamento de Física da UFSCar. Foi utilizado um comprimento de onda de excitação de 488 nm de um laser de íon argônio, com potência máxima de saída mantida em 150 mW. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.2.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise das características morfológicas das partículas dos pós depois da calcinação, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo 1430. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em álcool isopropílico, em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que após secagem foi recoberto com filme de carbono.

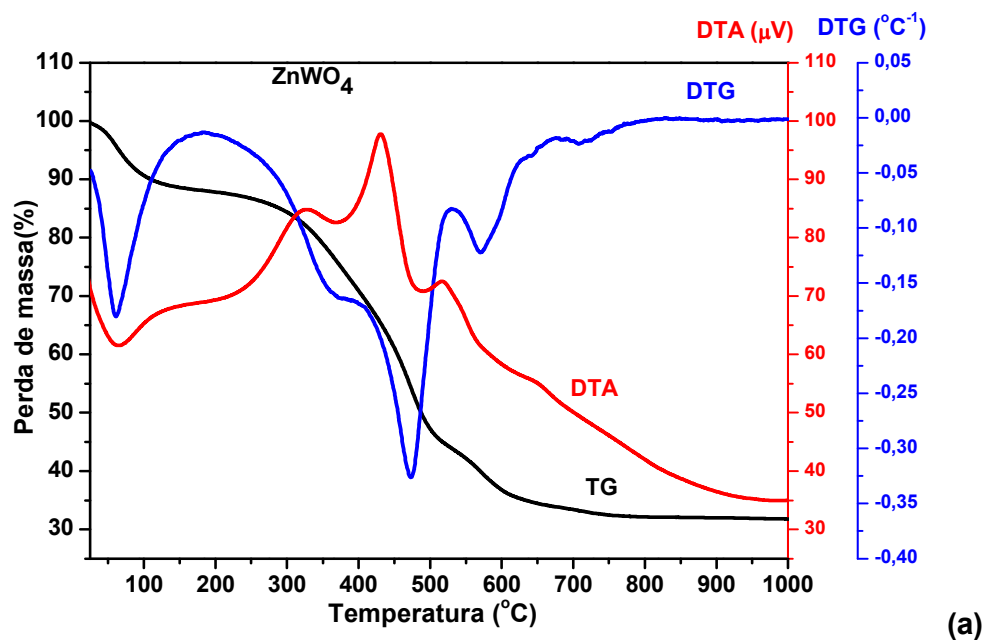


4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

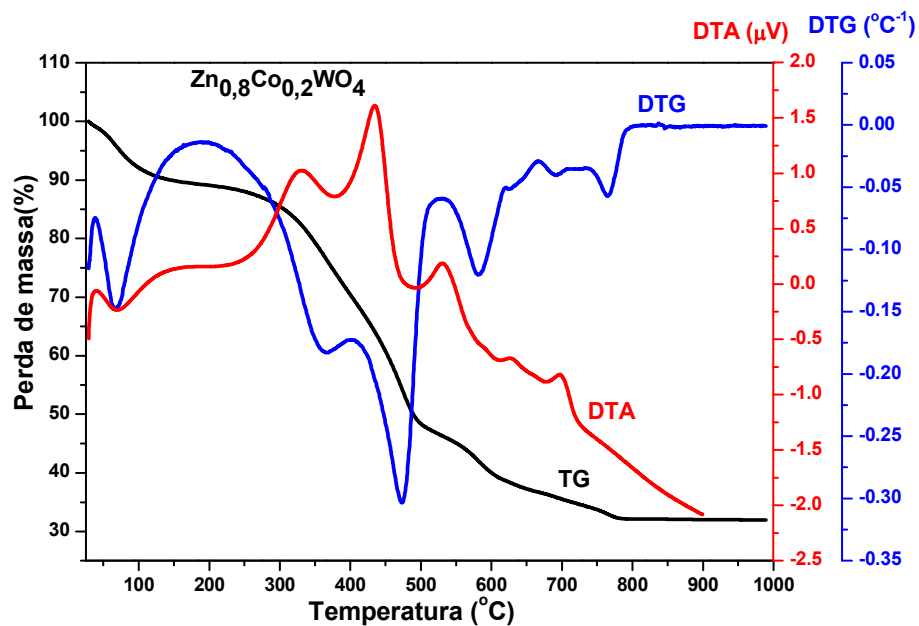
4.1. Análise Térmica

As Figuras 4.1a a 4.1f e a Tabela 4.1 ilustram o comportamento térmico dos pós precursores de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ em ar e moído, estudados por termogravimetria (TG/DTG) e análise térmica diferencial (DTA). Na análise termogravimétrica (TG/DTG) foram observadas sucessivas etapas de decomposição com perda de massa. A primeira etapa, até aproximadamente 165°C , corresponde à perda de massa por eliminação de água e gases adsorvidos, enquanto que entre aproximadamente 177 e 820°C para $X = 0.0$, entre aproximadamente 177 e 700°C para $X = 0.2$; 0.4 ; 0.6 e entre aproximadamente 177 e 600°C para $X = 0.8$; 1.0 os materiais apresentam etapas consecutivas de perda de massa correspondentes à decomposição oxidativa do polímero, com liberação de CO_2 , H_2O . Em uma última etapa há perda restante de material orgânico relacionado às carboxilas ligadas ao metal e resíduo da estrutura polimérica⁵¹.

Na análise térmica diferencial (DTA) de todas as amostras, foi observada apenas uma etapa endotérmica (até $\sim 165^\circ\text{C}$), referente à eliminação de água e de gases adsorvidos, as demais são todas exotérmicas e se referem à combustão de matéria orgânica⁵¹ e conseqüentemente um rearranjo estrutural.

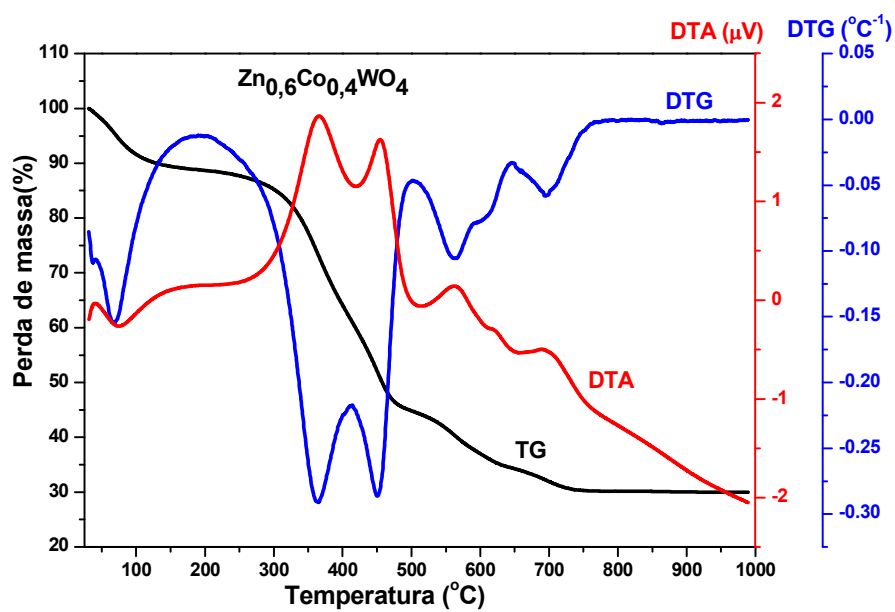


(a)

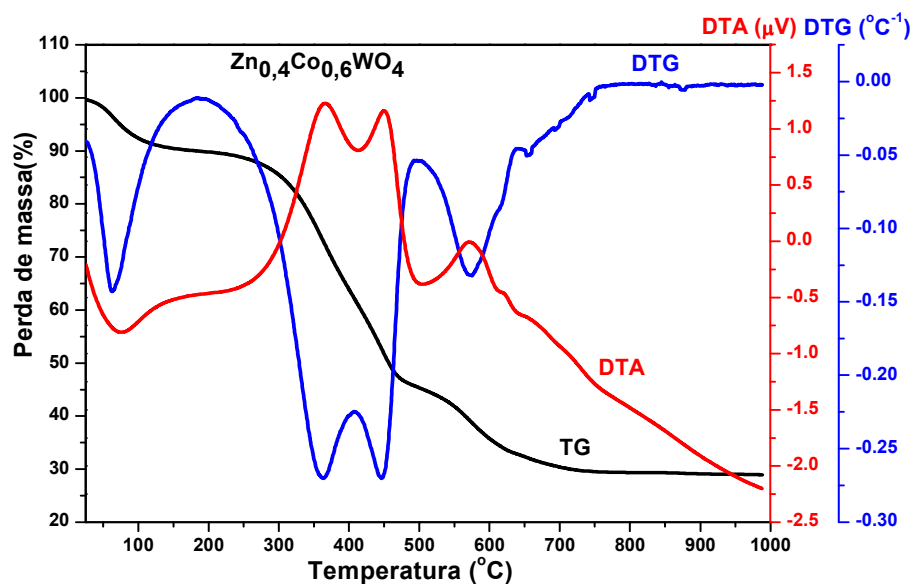


(b)

Figura 4.1: Curvas de TG/DTG e DTA para os pós precursores moídos, tratados a 300 °C/1 h em ar: (a) ZnWO₄; (b) Zn_{0,8}Co_{0,2}WO₄.

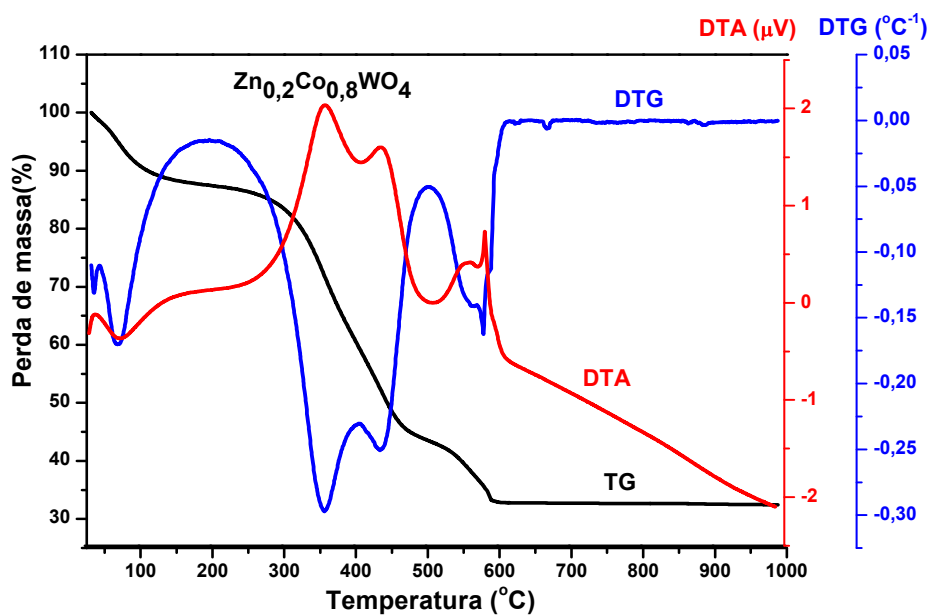


(c)

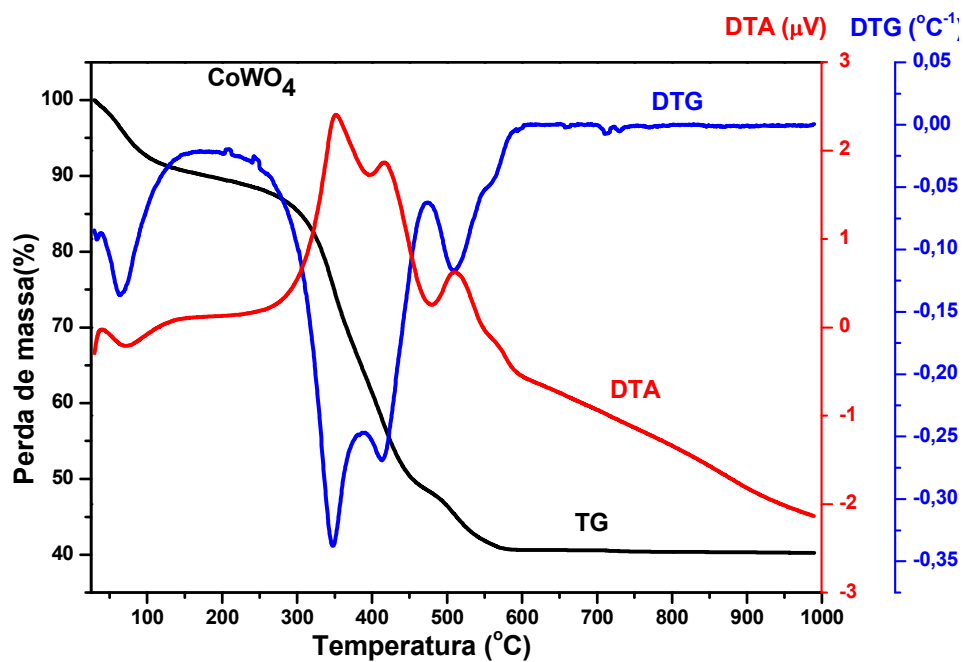


(d)

Figura 4.1: Curvas de TG/DTG e DTA para os pós precursores moídos, tratados a 300 $^{\circ}\text{C}$ /1 h em ar: (c) $\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{WO}_4$; (d) $\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{WO}_4$.



(e)



(f)

Figura 4.1: Curvas de TG/DTG e DTA para os pós precursores moídos, tratados a 300 °C/1 h em ar: (e) $Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$; (f) $CoWO_4$.

Também foi possível observar pela análise térmica, TG/DTG e DTA, que os materiais com maior teor de zinco em sua estrutura não só apresentavam, em geral, maior número de etapas de decomposição como também temperaturas de pico mais elevadas durante o processo. Isto pode estar relacionado ao efeito do modificador de rede. A análise das curvas de DTG (Figuras 4.1a a 4.1f) confirma estas afirmações. Por exemplo, o segundo evento (pico com menor intensidade) e o terceiro evento (pico com maior intensidade) de perda de massa acontece em aproximadamente 400 e 500 °C, respectivamente, para o $ZnWO_4$ (Figura 4.1a) entretanto, à medida que cobalto é adicionado, as intensidades desses picos se invertem e se deslocam para temperaturas mais baixas. Com conseqüência, a curva DTG para o $CoWO_4$ (Figura 4.1f) mostra que o segundo evento passa a ter pico mais intenso que o terceiro e acontecem em aproximadamente 350 e 400 °C, respectivamente. Portanto a adição de cobalto facilita a eliminação de carbono com conseqüente rearranjo estrutural do material. Esse mesmo comportamento foi observado por GOUVEIA et al.⁵⁹ para o $Zn_{7-x}Co_xSb_2O_{12}$ e por SANTOS⁶⁰ para o $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$. Acredita-se que, apesar de estes cátions possuírem o mesmo estado de oxidação e tamanhos semelhantes, o maior preenchimento dos orbitais d no Zn^{2+} leva a um efeito eletrônico indutivo sobre a cadeia carbônica, tornando a ligação C – O mais forte e, portanto, mais difícil de ser quebrada.

Os valores correspondentes aos intervalos de temperatura, onde ocorrem às perdas de massa e as temperaturas de pico respectivas a TG/DTG e DTA, estão identificadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados da análise térmica dos pós precursores moídos e tratados a 300 °C/1 h em ar.

Precursor	Intervalo de Temperatura (°C)	Temperatura de Pico da TG/DTG (°C)	Temperatura de Pico no DTA (°C)	Perda de Massa (%)
ZnWO ₄	183 – 822	374	360	56,1
		474	475	
		570	570	
		708	719	
Zn _{0,8} Co _{0,2} WO ₄	188 – 720	364	360	56,9
		473	477	
		581	583	
		691	690	
		766	767	
Zn _{0,6} Co _{0,4} WO ₄	193 – 782	450	454	31,2
		562	562	
		600	622	
		695	689	
Zn _{0,4} Co _{0,6} WO ₄	187 – 771	362	366	60,5
		445	449	
		573	573	
Zn _{0,2} Co _{0,8} WO ₄	195 – 616	356	361	54,7
		432	438	
		560	560	
		583	585	
CoWO ₄	178 – 608	348	352	49,5
		412	416	
		509	511	

Após o conhecimento das temperaturas de decomposição dos pós precursores de Zn_{1-x}Co_xWO₄ (X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0), foi possível determinar a temperatura de tratamento térmico para eliminação de orgânicos como sendo 300 °C/12 h em O₂ e as posteriores temperaturas de calcinação 400, 500, 600 e 700 °C durante 2 h, em ar.

4.2. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (IV).

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos tungstatos de composição $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) foram obtidos e analisados para os pós precursores de acordo com a Figura 4.2 e para os pós tratados termicamente a $400, 500, 600$ e 700°C por 2 h em ar apresentados nas Figuras 4.3a a 4.3f.

A análise do espectro de IV dos pós precursores descrito na Figura 4.2, mostra a presença de bandas largas típicas da presença de sobreposição e de material desordenado. As vibrações entre 2000 e 1100 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a grupos orgânicos do material e as vibrações em frequências menores que 1100 cm^{-1} estão relacionados principalmente a grupos inorgânicos, envolvendo o modificador de rede ($Me = Zn$ e/ou Co) e o formador de rede (W)⁵¹.

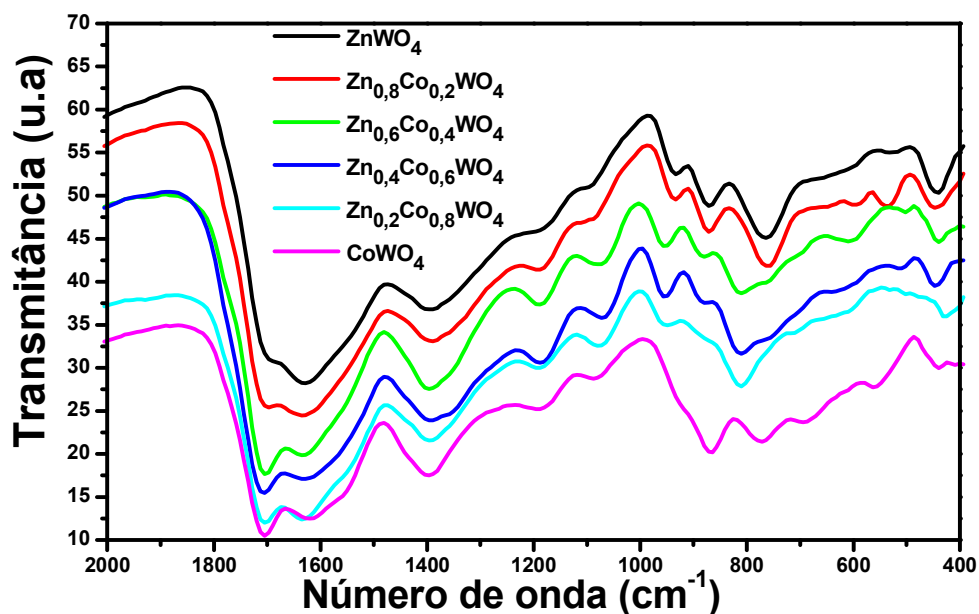


Figura 4.2: Espectros de transmissância na região do infravermelho dos pós precursores moídos de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a $300^\circ\text{C}/1\text{h}$ em ar.

A Tabela 4.2 mostra as atribuições para as diversas vibrações dos espectros de IV dos pós precursores de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$. As bandas referentes às vibrações $[\nu(C=O)_{nc}]$ e $[\delta(C-O)_{nc}]$ de éster não complexado ao metal Me^{61} são mais intensas nos precursores com maior teor de cobalto (ou seja, para $X = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$). Por sua vez, as bandas referentes às vibrações $[\nu(C=O)_c]$ e $[\nu(C-O)_c]$ de éster complexado de forma unidentada ao metal Me^{62} são mais intensas nos precursores com maior teor de zinco (com $X = 0.0, 0.2$) o que talvez possa explicar o comportamento térmico (TG/DTG e DTA) mencionado anteriormente para esses materiais, ou seja, o zinco leva a uma maior quantidade de material orgânico ligado a ele, dificultando a sua eliminação.

As bandas referentes às vibrações de água na rede $[\nu(H_2O)]^{62}$ (1600 cm^{-1}) e de possível presença de carbonato $[\nu(CO_3^{2-})]^{63}$ ($\sim 1400, 1100$ e 800 cm^{-1}) encontram-se todas sobrepostas a outras bandas de vibração. A banda próxima de 1090 cm^{-1} referente a vibrações do metal Me em sítio octaédrico $[\nu(MeO_6)]^{51}$ encontra-se sobreposta a duas outras $[\delta(C-O)_{n,c}]$ e $[\nu(CO_3^{2-})]$. A banda próxima de 955 cm^{-1} é atribuída a vibrações do grupo –OH ligado por ponte bidentada ao metal Me^{62} . No caso as vibrações entre 890 e 428 cm^{-1} , observa-se bandas do grupo $[(WO_4)^{2-}]^{30,64-67}$ características de material desordenado e de bandas do grupo $[(WO_6)^{6-}]^{64}$ característico de tungstatos do tipo wolframita. Como as bandas dos grupos $[(WO_4)^{2-}]$ são mais intensas, em todos os casos, concluímos que os mesmos estão em maior concentração que os grupos $[(WO_6)^{6-}]$ nos precursores de todas as composições.

Tabela 4.2: Atribuições para as diversas vibrações dos espectros de IV dos pós precursores de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$.

Valores de Absorção (cm ⁻¹)						
ZnWO ₄	Zn _{0.8} Co _{0.2} WO ₄	Zn _{0.6} Co _{0.4} WO ₄	Zn _{0.4} Co _{0.6} WO ₄	Zn _{0.2} Co _{0.8} WO ₄	CoWO ₄	Atribuição
1700	1705	1705	1708	1704	1704	$[\nu(C=O)_{n.c}]^{61}$
1630	1630	1633	1633	1635	1633	$[\nu(C=O)_c]^{62}$ e $[\nu(H_2O)_r]^{62}$
1396	1396	1397	1391	1396	1398	$[\nu(C-O)_c]^{62}$ e $[\nu(CO_3^{2-})]^{63}$
1180	1190	1190	1188	1188	1188	$[\delta(C-O)_{n.c}]^{61}$
1096	1095	1075	1072	1080	1082	$[\delta(C-O)_{n.c}]^{61}$, $[\nu(CO_3^{2-})]^{63}$ e $[\nu(MeO_6)]^{51}$
936	936	959	956	956	942	$[\nu(OH)]^{62}$ e $[\nu_s(WO_4)]^{30,64-67}$
874	874	883	887	880	890	$[\nu_s(WO_6)]^{64}$ ou $[\nu_{as}(WO_4)]^{30,64-67}$ e $[\nu(CO_3^{2-})]^{63}$
765	765	812	809	812	867	$[\nu_s(WO_6)]^{64}$ ou $[\nu_{as}(WO_4)]^{30,64-67}$
445	448	438	445	428	445	$[\delta_{as}(WO_6)]^{64}$ ou $[\delta_{as}(WO_4)]^{30,64-67}$

A análise dos espectros de IV para os pós de composição $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados termicamente a 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h em ar apresentados nas Figuras 4.3a a 4.3f, mostra que para todas as composições, à medida que o tratamento térmico evolui as bandas referentes às vibrações de grupos orgânicos do material diminuem de intensidade até que, em alguns casos, desaparecem completamente. Por outro lado, as bandas referentes às vibrações de grupos inorgânicos do material apresentam um efeito contrário, ou seja, aumentam sua intensidade, diminuem sua largura e ficam mais bem

definidas. As bandas referentes às vibrações de carbonato $[(\text{CO}_3)^{2-}]$ presentes no espectro de infravermelho dos pós precursores não são observadas no espectro de infravermelho dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700 °C, portanto o tratamento térmico levou à decomposição e eliminação dos mesmos. Os materiais tratados a 400 °C só apresentam bandas largas de intensidade média e pouca definição abaixo de 960 cm^{-1} , exceto a composição CoWO_4 ilustrada na Figura 4.3f, que já a 400 °C apresenta nesta região algumas bandas com certa definição e uma banda bem definida em 986 cm^{-1} referente a vibrações do grupo $-\text{OH}$ ligado ao metal cobalto através de ponte bidentada⁶², que desaparece com o tratamento térmico.

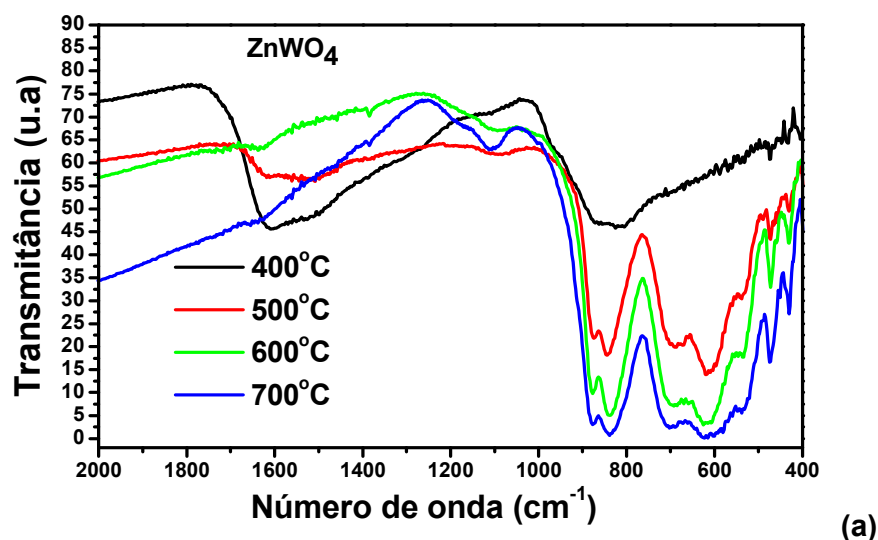


Figura 4.3: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h em ar: (a) ZnWO_4 .

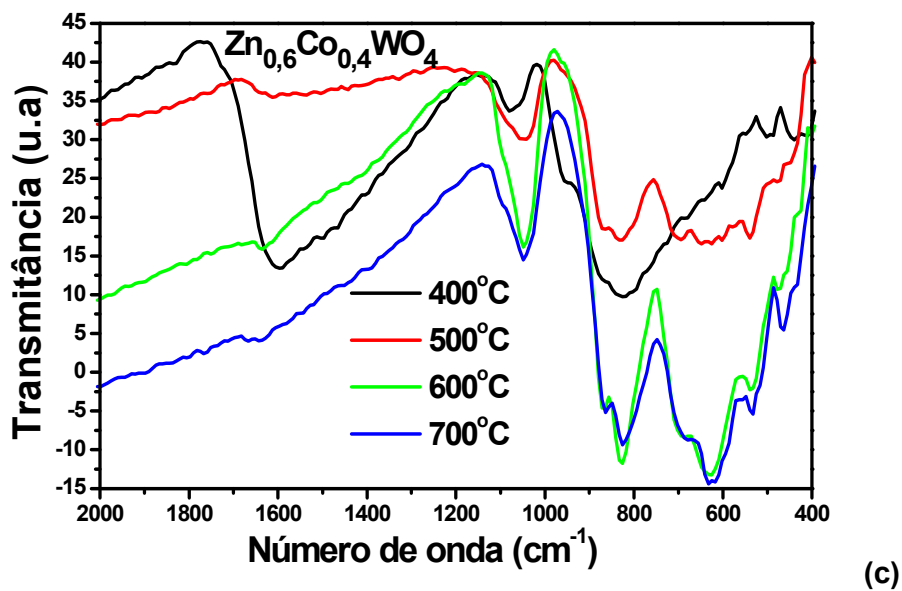
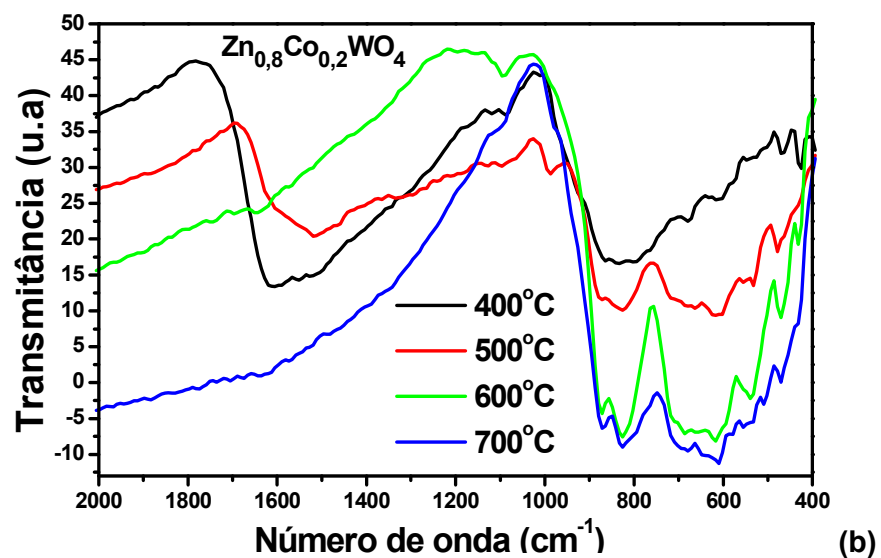


Figura 4.3: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (b) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$; (c) $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$.

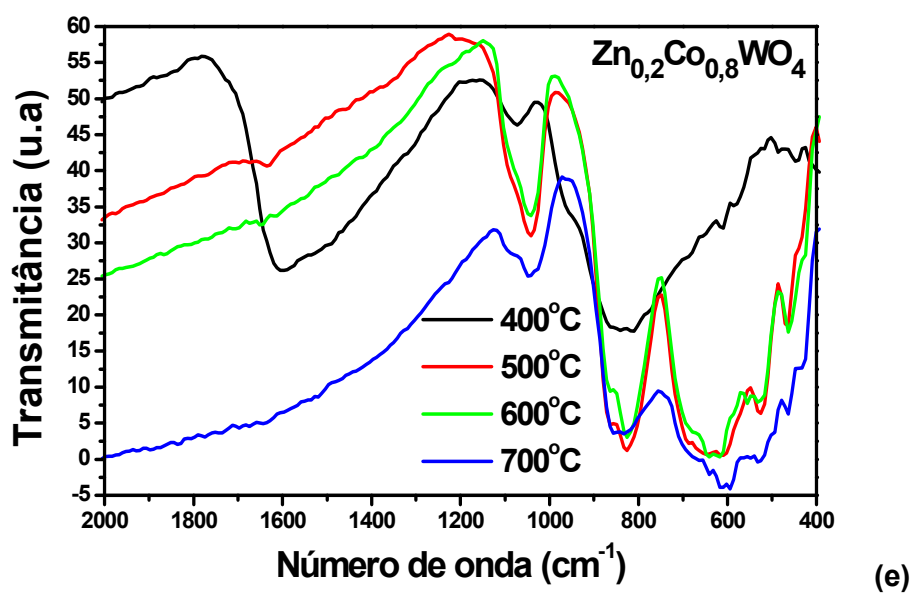
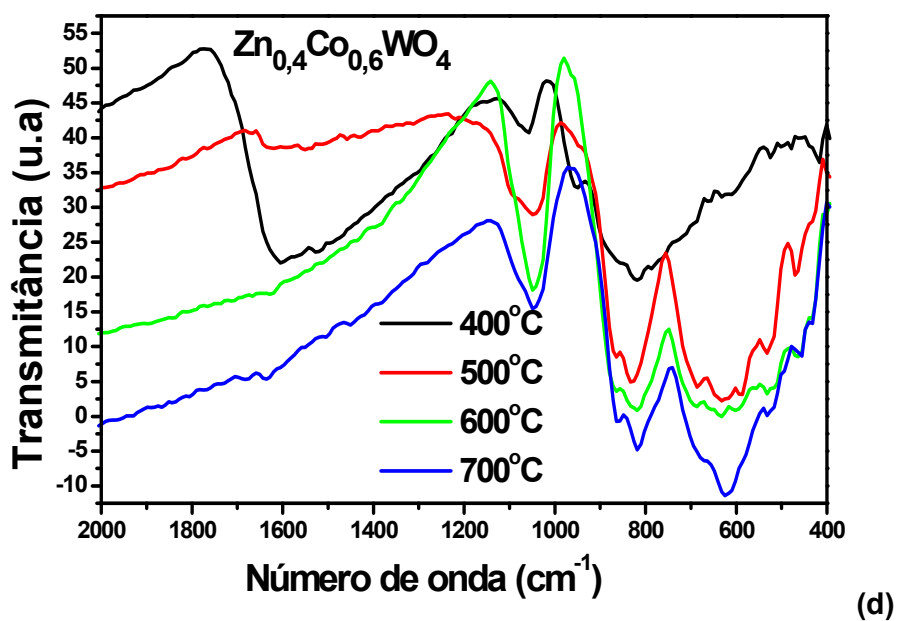


Figura 4.3: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (d) $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$; (e) $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$.

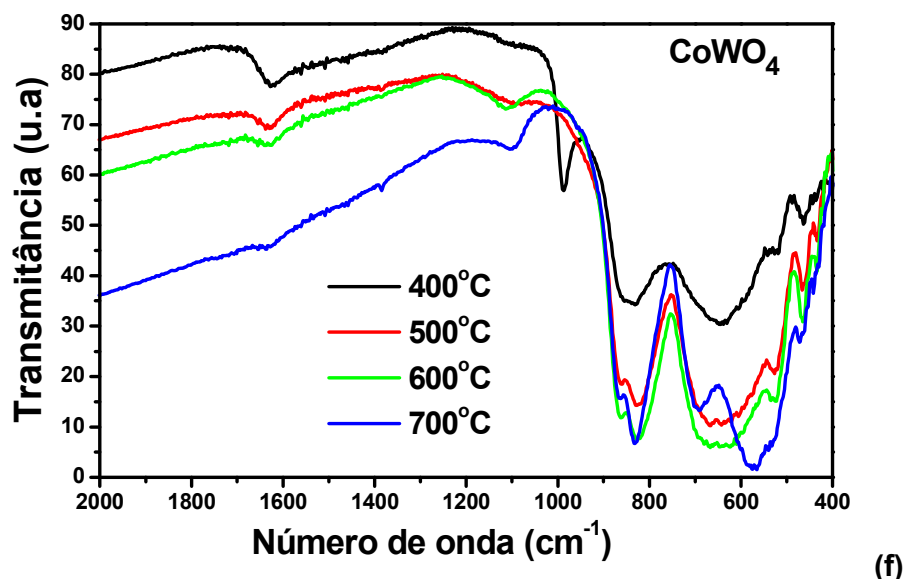


Figura 4.3: Espectros de transmitância na região do infravermelho dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h em ar: (f) CoWO₄.

De acordo com HANUZA et al.⁶⁴, é possível distinguir os espectros de IV de wolframitas e scheelitas, porque as scheelita não apresentam bandas vibracionais na região entre ~ 700 e 500 cm^{-1} (região típica de vibrações do formador de rede nos tungstos tipo wolframitas). A ausência de bandas nessa região também foi observada, no presente trabalho, para o espectro de I.V do ZnWO₄ tratado a 400 °C. À medida que se evolui com o tratamento térmico e se substitui Zn por Co, em todas as composições, há formação de bandas com um estreitamento e melhor definição das mesmas nesta região. Isto sugere a presença, inicialmente, apenas de grupos (WO₄) indicando uma elevada desordem a curto alcance para o ZnWO₄ (400 °C). A adição de Co e a evolução do tratamento térmico contribuem para que em todas as composições haja formação de grupos (WO₆), com o desaparecimento dos grupos (WO₄).

A partir desses resultados e considerando o comportamento de outros tungstos com estrutura scheelita^{38, 39}, acreditamos que a ordem/desordem neste sistema implica na coexistência de grupos do tipo (WO₆) e (WO₄), sendo que este último surge com o aumento da temperatura e é favorecido pela presença de cobalto. A 700 °C, os materiais apresentam predominantemente o grupo (WO₆).

É importante observar também que o aumento da quantidade de Co contribui para o estreitamento e melhor definição das bandas de vibração, portanto o cobalto está contribuindo para realizar a formação de pontes (W_2O_2) entre os poliedros (WO_6) no sistema.

Na Tabela 4.3, são apresentadas as várias atribuições para o espectro de IV dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados a 700 °C. Observa-se que as bandas presentes se referem às vibrações dos grupos (MeO_6)⁵¹, (WO_6)⁶⁴, de grupos do tipo ponte (W_2O_2)⁶⁴ resultantes das interações intermoleculares entre os octaedros (WO_6) presentes na rede das wolframitas ou a vibrações de grupos ($Me-O-W$)⁴⁴, ($O-W$)⁴⁴ e ($Me-O$)⁴⁴. Estes fatos mostram que a evolução do tratamento térmico reduz a desordem para todas as composições, devido à formação de grupos (WO_6) interligados.

O espectro de IV do $ZnWO_4$ tratado a 700 °C obtido nesse estudo apresenta o mesmo perfil do descrito por JIA et al.⁴⁴. Isto confirma as afirmações feitas em relação ao surgimento de novos grupos com a evolução do tratamento térmico para cada composição. As bandas com vibrações em $\sim 530\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 430\text{ cm}^{-1}$ pouco se deslocam com a adição de cobalto, o que significa que as mesmas sofrem pouca influência do modificador de rede e por isso estão relacionadas diretamente com o formador de rede.

Tabela 4.3: Atribuições para as diversas vibrações dos espectros de IV para os pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados 700 °C por 2 h em ar.

Valores de Absorção (cm ⁻¹)						Atribuição
ZnWO ₄	Zn _{0.8} Co _{0.2} WO ₄	Zn _{0.6} Co _{0.4} WO ₄	Zn _{0.4} Co _{0.6} WO ₄	Zn _{0.2} Co _{0.8} WO ₄	CoWO ₄	
1107	1102	1045	1045	1045	1096	$\nu(\text{MeO}_6)^{51}$
876	870	864	860	843	868	$\nu_s(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ ou $\nu(\text{Me-O-W})^{44}$
835	829	825	815	-	830	$\nu_s(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ ou $\delta(\text{Me-O-W})^{44}$
698	696	682	674	641	693	$\nu_{as}(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ e $\nu(\text{W}_2\text{O}_2)^{64}$ ou $\nu(\text{O-W})^{44}$
617	617	625	620	611	570	$\nu_{as}(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ e $\nu(\text{W}_2\text{O}_2)^{64}$ ou $\delta(\text{O-W})^{44}$
535	537	535	530	527	527	$\nu_{as}(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ e $\nu(\text{W}_2\text{O}_2)^{64}$ ou $\nu(\text{Me-O})^{44}$
472	469	464	459	461	467	$\delta_{as}(\text{WO}_6^{6-})^{64}$ ou $\delta(\text{Me-O})^{44}$
429	431	431	431	434	439	$\delta_{as}(\text{WO}_6^{6-})^{64}$

4.3. Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada para obter informações estruturais de materiais nanocristalinos, tais como: a ordem a curto alcance, a absorção de fônons que afeta a perda da propriedade dielétrica⁶⁸, composição e evolução de fases observadas para cada sistema em função das impurezas e de tratamentos térmicos, etc.

A espectroscopia Raman foi aplicada ao estudo de muitos tungstatos no estado sólido^{47, 64, 69, 70}. Entretanto os espectros Raman para sólidos cristalinos têm um comportamento particular, onde toda rede cristalina sofre vibração produzindo um efeito macroscópico cujos modos são chamados de fônons.

As Figuras 4.4a a 4.4f ilustram os espectros Raman dos pós de tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados termicamente a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar. O espectro Raman da Figura 4.4a mostra que os pós $ZnWO_4$ tratados a 400, 500 e 600 °C não apresentam picos definidos, somente o pó tratado a 700 °C apresenta, para essa composição, um espectro Raman bem definido, o que nos leva a concluir que apenas nessa temperatura o $ZnWO_4$ apresenta maior ordem a curto alcance. No entanto as demais composições de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ apresentam um espectro Raman (Figura 4.4b a 4.4f) com comportamentos semelhantes entre si. A 400 °C, todas elas têm um espectro típico de material desordenado, mas com a evolução do tratamento térmico há uma crescente definição dos picos e a 700 °C observa-se um espectro bem característico de material organizado a curto alcance.

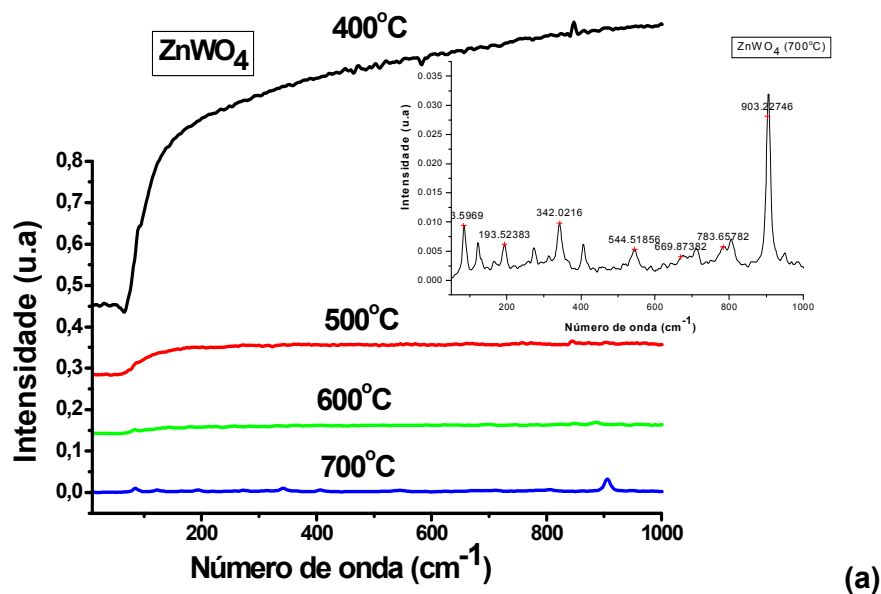


Figura 4.4: Espectros de Raman dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (a) $ZnWO_4$.

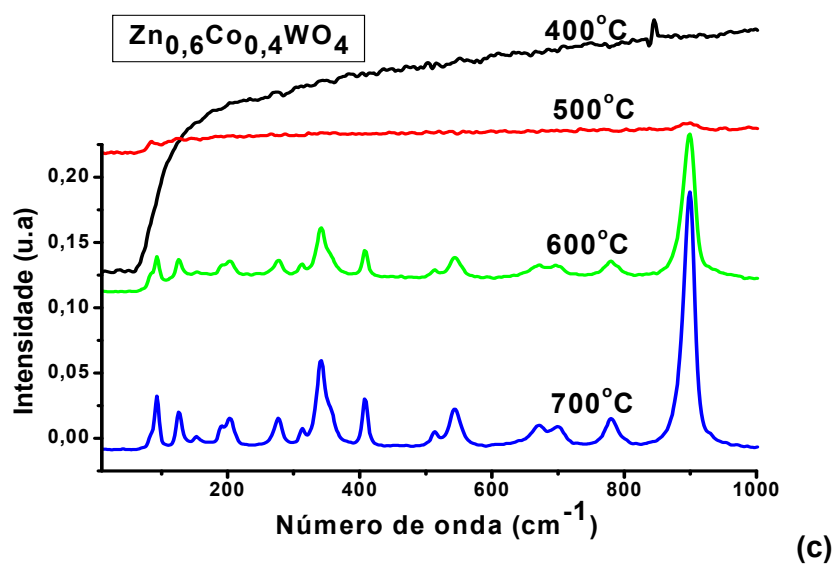
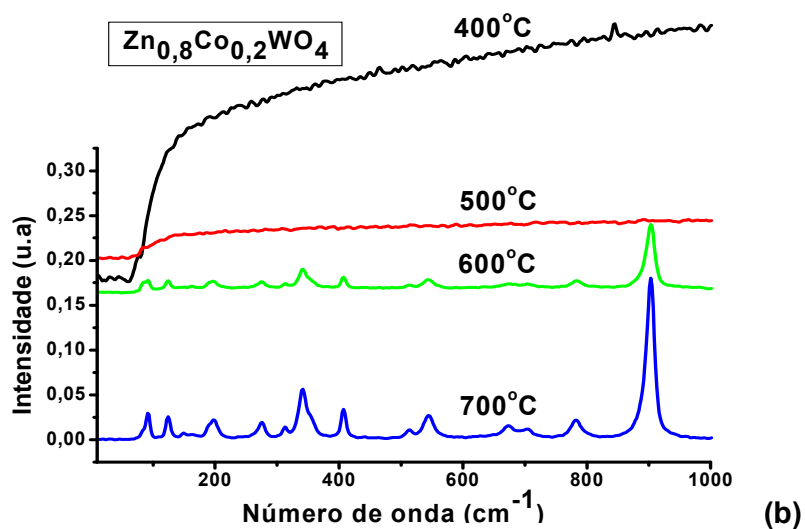


Figura 4.4: Espectros de Raman dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (b) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$; (c) $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$.

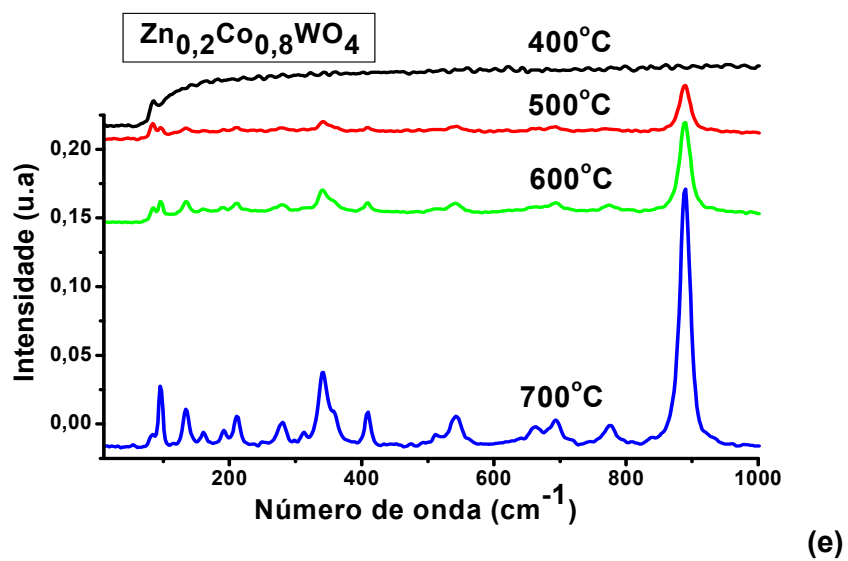
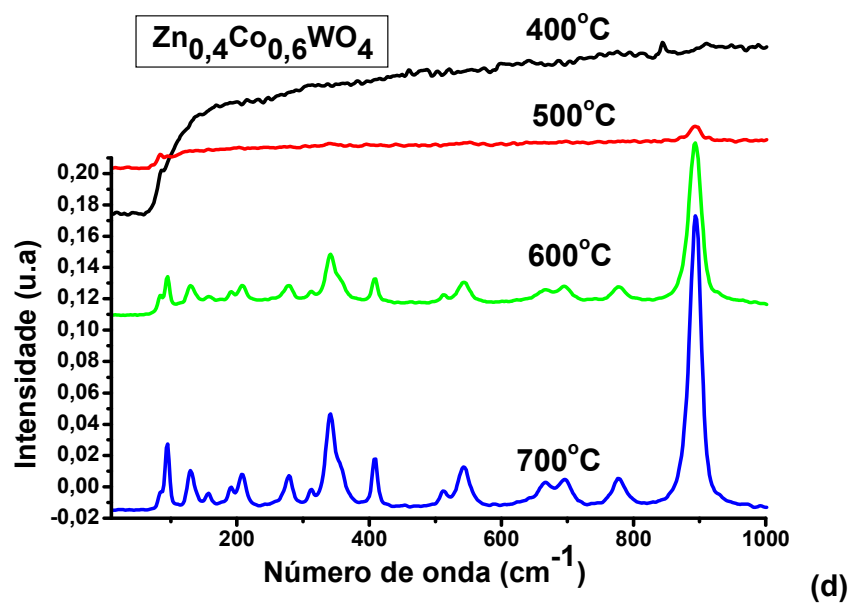


Figura 4.4: Espectros de Raman dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (d) $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$; (e) $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$.

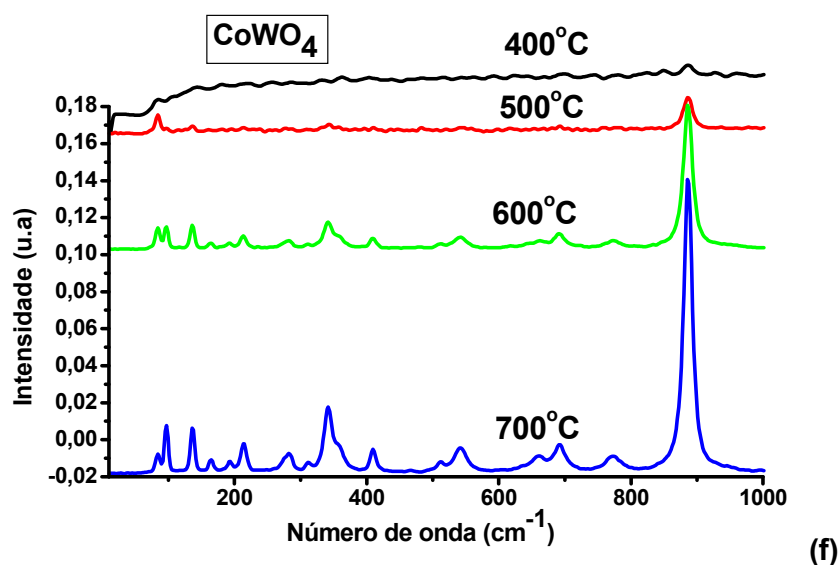


Figura 4.4: Espectros de Raman dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (f) CoWO_4 .

HANUZA et al.⁶⁴, KLOPROGGE et al.⁶⁹, DATURI et al.⁴⁷, FOMICHEV et al.⁷⁰ e LESNE et al.⁷¹ investigaram as regiões de vibração no Raman, modos ativos e suas respectivas atribuições para vários tungstatos, como mostra a Tabela 4.4. No presente trabalho, os espectros Raman dos pós de composição $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ calcinados a 700 °C são ilustrados nas Figuras 4.5a a 4.5c. Os picos observados e atribuições são descritos na Tabela 4.5, estando coerentes com a literatura reportada na Tabela 4.4.

Analisando a Figura 4.5a, onde temos a ampliação da região entre 10 e 220 cm^{-1} respectiva às vibrações do modificador de rede⁶⁴, observa-se que a substituição gradativa de Zn por Co leva a mudança no perfil do espectro Raman, com o deslocamento de todos os picos para uma região de maior energia e o aumento da intensidade de três novos picos (~ 83 , ~ 156 e $\sim 192 \text{ cm}^{-1}$) cuja intensidade e definição chegam ao máximo quando a substituição de Zn por Co chega a 100%. Na Figura 4.5b, ampliação da região entre 220 e 800 cm^{-1} , referente às vibrações de grupos tipo ponte (W_2O_2)⁶⁴, não se observa nenhuma mudança significativa na posição dos picos. No entanto a substituição de Zn por Co torna os picos de vibrações mais bem definidos e intensos. Por sua vez, na Figura 4.5c, ampliação da região entre 800 a 1200

cm^{-1} típica de vibrações do formador de rede⁶⁴, a substituição de Zn por Co leva a um deslocamento do único pico existente para uma região de menor energia e para um aumento da intensidade dos picos, observe também que entre todas as composições o ZnWO_4 apresenta nesta região o pico de menor intensidade com maior energia vibracional.

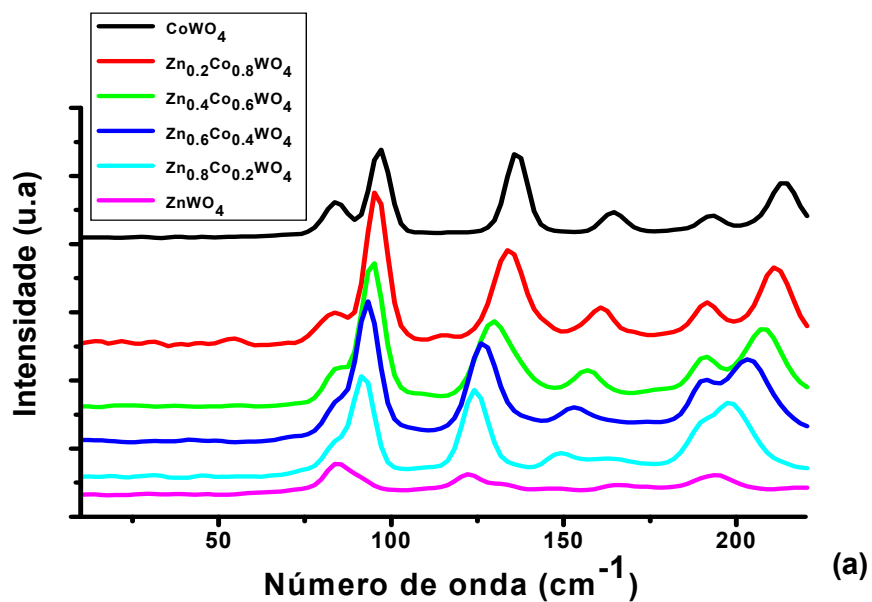


Figura 4.5: Espectros de Raman dos pós de composição $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ($X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a 700°C por 2 h em ar: (a) Ampliação da região de 10 a 220 cm^{-1} .

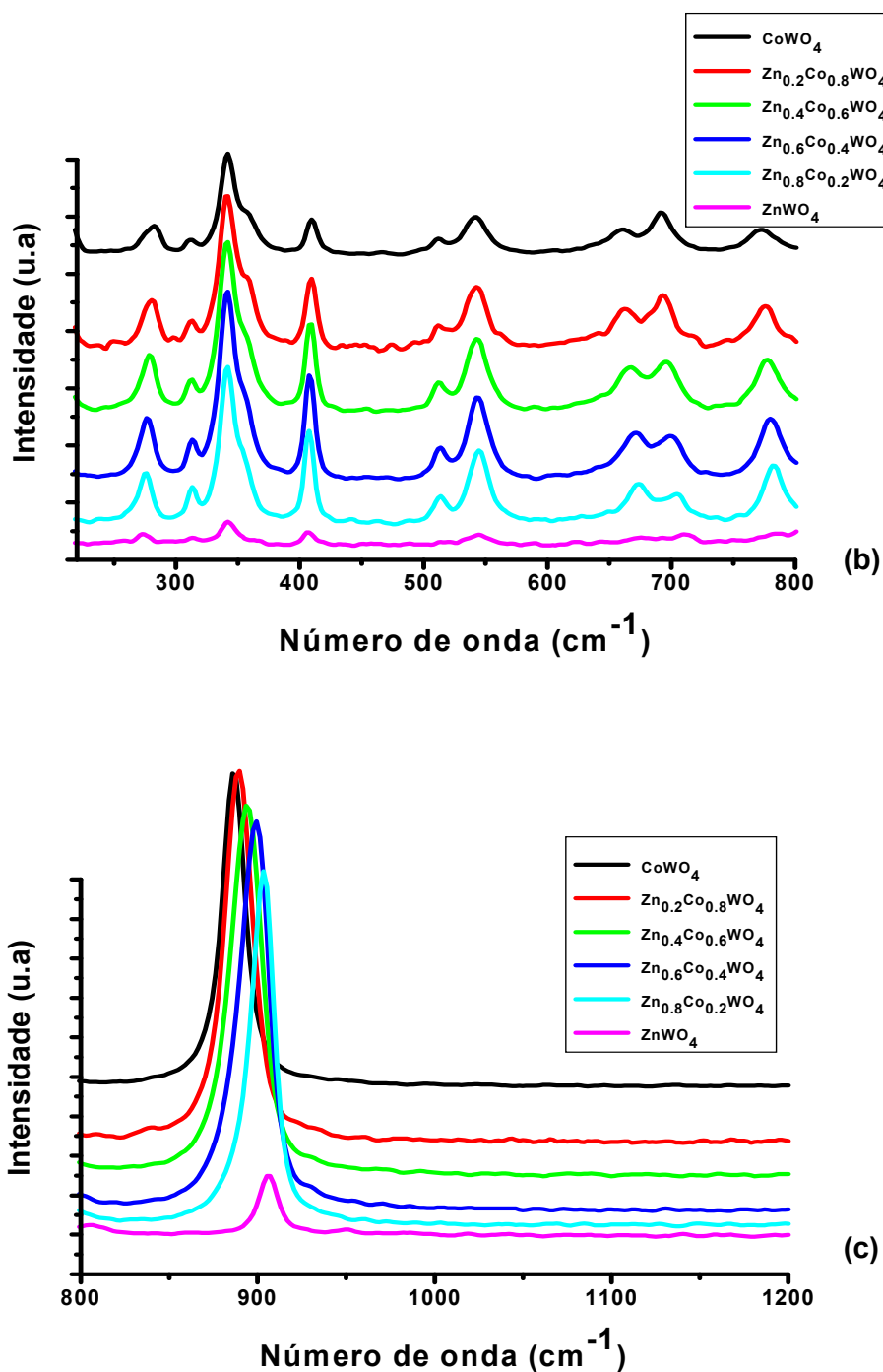


Figura 4.5: Espectros de Raman dos pós de composição Zn_{1-x}Co_xWO₄ (X=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 e 1.0) tratados a 700°C por 2 h em ar: (b) Ampliação da região de 220 a 800 cm⁻¹; (c) Ampliação da região de 800 a 1200 cm⁻¹.

Para avaliar o efeito da substituição do modificador, na energia e na organização do sistema a curto alcance, foi feita a deconvolução do pico principal entre 122 a 136 cm^{-1} , referente aos modos ativos do modificador de rede nos poliedros MeO_6 (Tabela 4.6) e a deconvolução do pico principal entre 840 a 920 cm^{-1} , referente aos modos ativos do formador de rede nos poliedros WO_6 (Tabela 4.7).

Analisando os resultados da Tabela 4.6 e 4.7, observa-se que a elevação da concentração de cobalto na rede do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$, provoca, na região do modificador de rede (Tabela 4.6), além do aumento da energia de vibração dos poliedros MeO_6 , um alargamento do pico até a composição $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$, depois para as demais composições $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$ e CoWO_4 , o pico começa a estreitar-se. Como também já foi observada, a elevação da concentração de cobalto provoca, na região do formador de rede (Tabela 4.7), uma diminuição da energia de vibração dos poliedros WO_6 , enquanto há um comportamento idêntico ao pico na região do modificador de rede (Tabela 4.6), em relação à largura a meia altura (FWHM), contudo analisando os valores de FWHM das Tabelas 4.6 e 4.7 podemos observar que a curto alcance o CoWO_4 é mais desorganizado que o ZnWO_4 . Teoricamente uma explicação para todo esse comportamento seria a formação de Co^{3+} no material.

Tabela 4.4: Modos ativos, atribuições e regiões de vibrações (cm^{-1}) no Raman para tungstatos do tipo wolframita, de acordo com a literatura.

Modos Vibracionais e Atribuições	LiBi(WO ₄) ₂ (cm ⁻¹)	NaCr(WO ₄) ₂ (cm ⁻¹)	LiCr(WO ₄) ₂ (cm ⁻¹)	Modos Vibracionais e Atribuições	MeWO ₄ (cm ⁻¹)	
					Me= Zn	Me=Mn
$\nu_s^{A1}(\text{WO}_6)^{64}$	882	946	921	$\nu_s^{Ag}(\text{WO}_2)^{47}$	904	886
-	-	915	-	$\nu^{Bg_{antis}}(\text{WO}_2)^{47}$	774	787
$\nu_{as}^{FZ}(\text{WO}_6)^{64}$	765	844	782	$\nu_{as}^{Bg}(\text{W}_2\text{O}_4)_n^{69}$	705	697
-	746	790	-	$\nu_{as}^{Ag}(\text{W}_2\text{O}_4)_n^{69}$	675	678
$\nu_{as}(\text{WO}_6)$	735	773	701	$\nu_s^{Ag}(\text{W}_2\text{O}_4)_n^{69}$	543	543
e	702	669	676	$\nu_s^{Bg}(\text{W}_2\text{O}_4)_n^{69}$	510	510
$\nu(\text{W}_2\text{O}_2)^{64}$	638	-	625	$r^{Bg}(\text{WO}_2)^{47,70}$	411	395
-	554	551	551	$\delta^{Ag}(\text{WO}_2)^{47,70}$	367,8	353
-	545	459	477	$\nu_{def}^{Ag}(\text{cátion na subrede})^{69}$	273	255
-	578	-	-	$\nu^{Ag}(\text{Zn}^{2+})^{70}$	199	201
$\delta_{as}(\text{WO}_6)^{64}$	404	-	-	Movimento Torcional da cadeia (W ₂ O ₈) _n ⁷¹	-	173, 162, 127
$\delta_s(\text{WO}_6)$	349	-	-			
$\delta(\text{W}_2\text{O}_2)$	332	-	-			
e	302	-	-			
$T(\text{Li}^+)^{64}$	261	-	-			
-	242	-	-			
-	204	-	-			
$\delta_s(\text{WO}_6)^{64}$	-	-	443			
-	-	419	420			
-	-	363	393			
-	-	-	381			
$\delta_{as}(\text{WO}_6)$	-	345	355			
$\delta(\text{W}_2\text{O}_2)$	-	335	329			
$T(\text{Na}^+)$	-	308	300			
e	-	270	277			
$T(\text{Li}^+)^{64}$	-	-	267			
-	-	225	232			
$T(\text{Bi}^{3+})$	142	-	-			
e	125	-	-			
movimento torcional da cadeia (W ₂ O ₈) _n ⁶⁴	101	-	-			
-	77	-	-			
-	59	-	-			

*T é o modo translacional de vibração.

**r é o modo "rocking" de vibração.

Tabela 4.5: Análise dos espectros Raman das wolframitas $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$) tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h em ar.

Modos Vibracionais	X=0,0 (cm^{-1})	X=0,2 (cm^{-1})	X=0,4 (cm^{-1})	X=0,6 (cm^{-1})	X=0,8 (cm^{-1})	X=1,0 (cm^{-1})
$\nu_s^{A1}(WO_6)^{64}$	903,22	903,22	899,23	893,58	889,72	885,87
$\nu_s^{Ag}(WO_2)^{47}$	806,67	-	-	-	-	-
$\nu_{as}^{F2}(WO_6)^{64}$	783,66	781,73	779,80	779,49	775,77	772,08
$\nu_{as}^{Bg}(W_2O_4)_n^{69}$ ou $\nu_{as}(WO_6)^{64}$, $\nu(W_2O_2)^{64}$	711,38	704,19	699,23	696,87	693,01	691,08
$\nu_{as}^{Ag}(W_2O_4)_n^{69}$ ou $\nu_{as}(WO_6)^{64}$, $\nu(W_2O_2)^{64}$	669,87	673,73	671,80	667,79	662,41	660,23
$\nu_s^{Ag}(W_2O_4)_n^{69}$ ou $\nu_{as}(WO_6)^{64}$, $\nu(W_2O_2)^{64}$	544,52	544,52	542,59	542,59	542,59	542,59
$\nu_s^{Bg}(W_2O_4)_n^{69}$	512,90	514,30	514,31	512,45	512,65	510,59
$\delta_{as}(WO_6)^{64}$	406,50	407,98	409,64	409,64	409,64	409,64
$\delta_s(WO_6)$, $\delta(W_2O_2)$, $\delta_{as}(WO_6)$, $T(Zn^{2+}$ ou $Co^{2+})^{64}$, ou $\nu_{def}^{Ag}(\text{cátion na subrede})^{69}$	342,02	342,02	342,02	342,02	342,02	342,02
$\nu^{Ag}(Co^{2+}$ ou $Zn^{2+})^{70}$	-	-	203,61	207,02	210,64	212,81
	-	192,00	192,00	192,00	192,00	192,00
$T'(Zn^{2+}$ ou $Co^{2+})^1$ e movimento torcional da cadeia $(W_2O_8)_n^{64}$, ⁷¹	122,25	150,00	153,00	156,00	160,00	163,00
	85,33	91,31	95,64	95,17	95,17	97,09
		83,00	83,00	83,00	83,00	83,90

*T é o modo translacional de vibração.

A partir do deslocamento dos picos, acredita-se que a substituição de Zn por Co leva a um gradativo fortalecimento das ligações dos poliedros (CoO_6) tornando-os mais rígidos e por compensação há um enfraquecimento das ligações dos poliedros (WO_6) tornando-os menos rígidos, isto pode estar relacionado com o caráter mais covalente da ligação Co-O.

De acordo com a literatura⁷² os raios iônicos para o Zn^{2+} e Co^{2+} em coordenação igual a seis são $0,74\text{ \AA}$ e $0,75\text{ \AA}$, respectivamente. Apesar da proximidade dos raios iônicos, o zinco possui seus orbitais d totalmente preenchidos e emparelhados e o cobalto possui em seus orbitais d sete elétrons. Com este preenchimento diferenciado, os elétrons do zinco podem apresentar uma determinada repulsão com os elétrons dos oxigênios vizinhos. E como o cobalto não possui alta densidade eletrônica em seus orbitais d , a repulsão com os elétrons dos oxigênios vizinhos não será da mesma ordem de grandeza que a observada para o zinco, fazendo com que a repulsão seja menor, aumentando a força de ligação.

Outra possibilidade é a formação do íon $(\text{Co}^{3+})^{73}$. O maior caráter covalente do Co(III) auxiliado pela sua configuração eletrônica $(t_{2g})^6(e_g)^0$ além de apresentar uma carga maior e um raio menor, favorece o Co^{3+} a uma estabilização do campo cristalino muito grande, fazendo com que este íon tenha uma elevada tendência a formador da rede. Cabe ressaltar que a diferença entre a estabilidade dos íons Co^{2+} e Co^{3+} é pequena uma vez que Co^{2+} ao passar para Co^{3+} sai de spin alto para spin baixo induzido pela interação com o ligante O^{2-} , que possui de campo médio. Deste modo, eles podem coexistir simultaneamente na rede. Essa coexistência leva a formação de defeitos eletrônicos na estrutura, que podem melhorar a emissão fotoluminescente do material.

Tabela 4.6: Resultado da deconvolução do pico entre 122 e 136 cm^{-1} do espectro Raman para a wolframita $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0).

Amostra	700 °C Energia (FWHM) (cm^{-1})	600 °C Energia (FWHM) (cm^{-1})	500 °C Energia(FWHM) (cm^{-1})
ZnWO_4	121.9 (7.1)	-	-
$\text{Zn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{WO}_4$	124.3 (8.3)	124.2 (8.6)	-
$\text{Zn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{WO}_4$	126.5 (9.4)	126.0 (10.0)	-
$\text{Zn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{WO}_4$	129.3 (11.4)	129.1 (14.4)	-
$\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{WO}_4$	134.3 (10.2)	134.4 (10.3)	134.4 (11.1)
CoWO_4	136.3 (7.8)	136.1 (7.7)	136.5 (8.4)

Tabela 4.7: Resultado da deconvolução do pico entre 840 e 920 cm^{-1} do espectro Raman para a wolframita $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0).

Amostra	700 °C Energia (FWHM) (cm^{-1})	600 °C Energia (FWHM) (cm^{-1})	500 °C Energia (FWHM) (cm^{-1})
ZnWO_4	906.0 (12.0)	-	-
$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$	903.4 (13.6)	903.3 (14.6)	-
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$	899.1 (17.4)	898.6 (19.3)	-
$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$	894.0 (19.8)	893.3 (21.5)	-
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$	889.5 (18.7)	889.2 (17.4)	889.2 (19.8)
CoWO_4	886.6 (14.3)	886.5 (13.6)	886.5 (16.0)

Por sua vez, a largura a meia altura pode ser relacionada à desordem a curto alcance⁷³. Tanto para a região do modificador, quanto para a região do formador de rede, a maior desordem é observada para os sistemas contendo dois modificadores. Ou seja, há um aumento gradativo do grau de desordem a curto alcance para as composições até $X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6$ e depois uma diminuição dessa desordem para as composições $X = 0.8$ e 1.0 . Além disso, o CoWO_4 possui maior desordem que o ZnWO_4 . Este fato pode estar relacionado à formação de íons Co^{3+} que por apresentar maior caráter covalente⁷⁴, tende a atrair mais a nuvem eletrônica dos poliedros WO_6 para si, diminuindo a simetria dentro da rede. Para as soluções sólidas ($X = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$), a variação da FWHM (largura à meia altura do pico) pode estar relacionada à existência de dois tipos de modificadores no sistema levando, a uma máxima desordem na composição $X = 0,6$ (600 e 700 °C).

4.4. Difração de Raios X (DRX).

A evolução estrutural dos pós $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) tratados a 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h em ar foi avaliada por difração de raios X e os difratogramas estão ilustrados nas Figuras 4.6a a 4.6f.

Nas composições calcinadas a 400 °C, não se observa nenhum pico de difração caracterizando assim a presença de fase amorfa. A exceção é o

CoWO_4 que nesta temperatura já apresenta picos de difração como mostra a Figura 4.6f. A partir de 500 °C, observa-se a formação de uma única fase cristalina com todos os picos de difração bem definidos, indexados à célula unitária monoclinica tipo wolframita, grupo espacial $P2/c$ (C^4_{2h}), segundo a ficha JCPDS 89-0447 para o ZnWO_4 e 15-0867 para o CoWO_4 . Esse resultado indica que na substituição de zinco por cobalto, obtém-se uma solução sólida substitucional para as composições onde $X = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$.

O aumento da temperatura de calcinação favorece a organização da estrutura eliminando defeitos estruturais, como consequência do movimento dos átomos por um processo de difusão no estado sólido, aumentando gradativamente a cristalinidade e formando uma estrutura bem definida e ordenada a longo alcance.

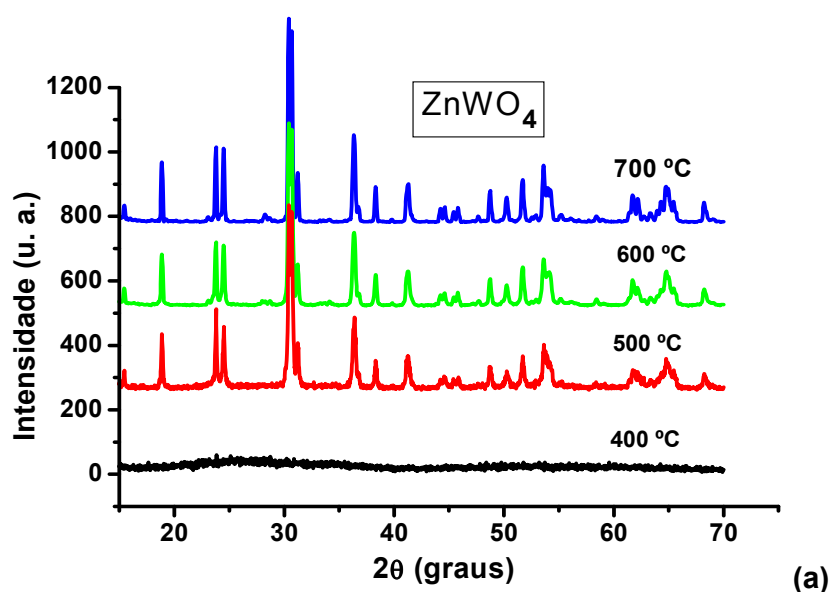


Figura 4.6: Difratogramas de raios X dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (a) ZnWO_4 .

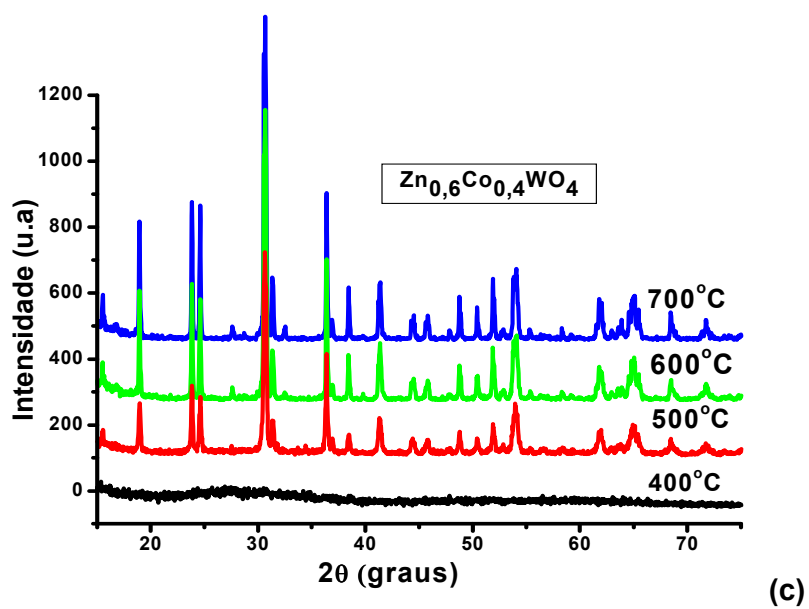
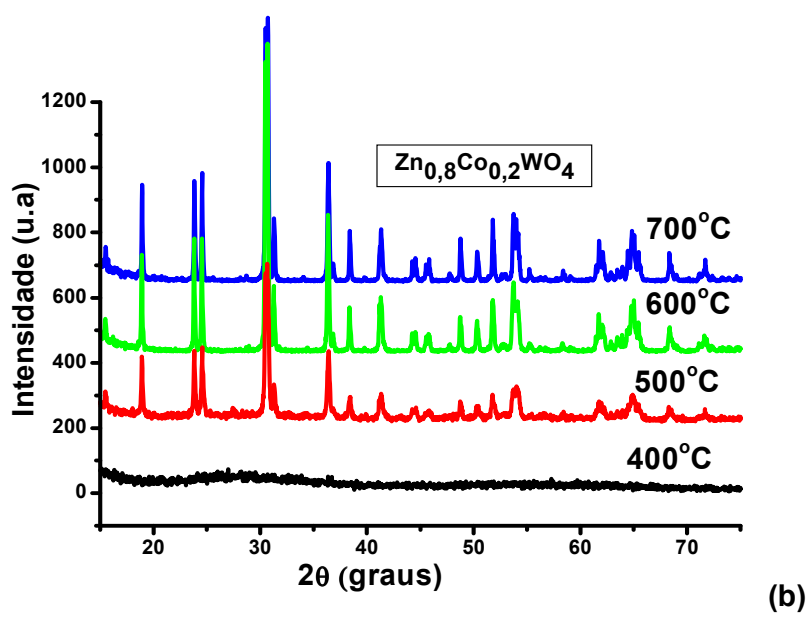


Figura 4.6: Difratoformas de raios X dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (b) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$; (c) $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$.

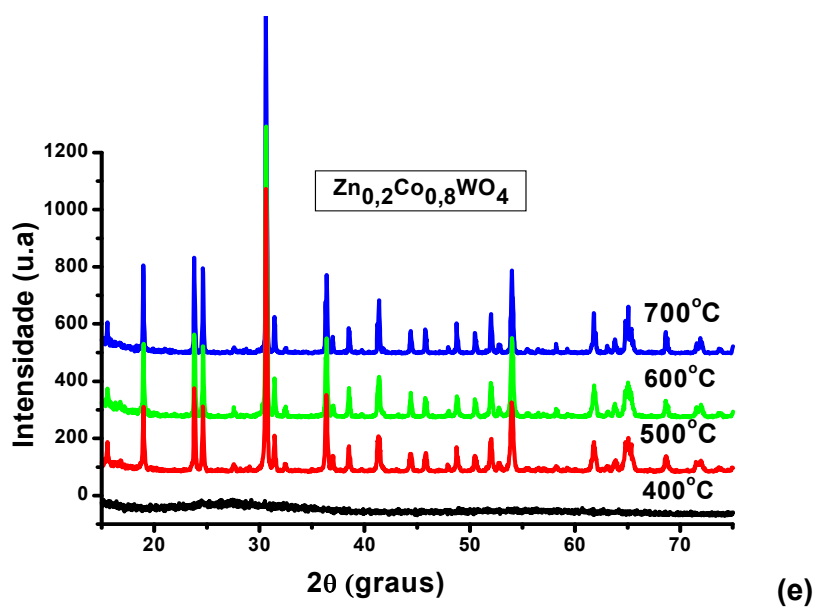
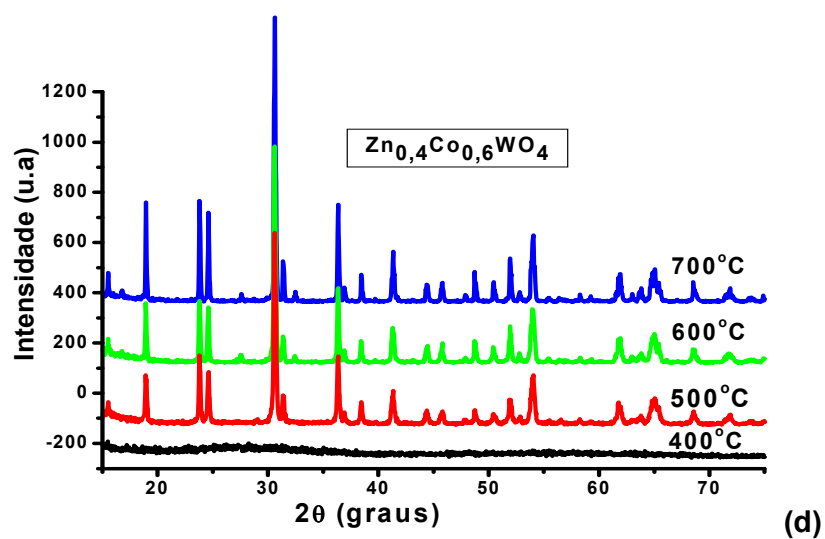


Figura 4.6: Difratogramas de raios X dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (d) $Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$; (e) $Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$.

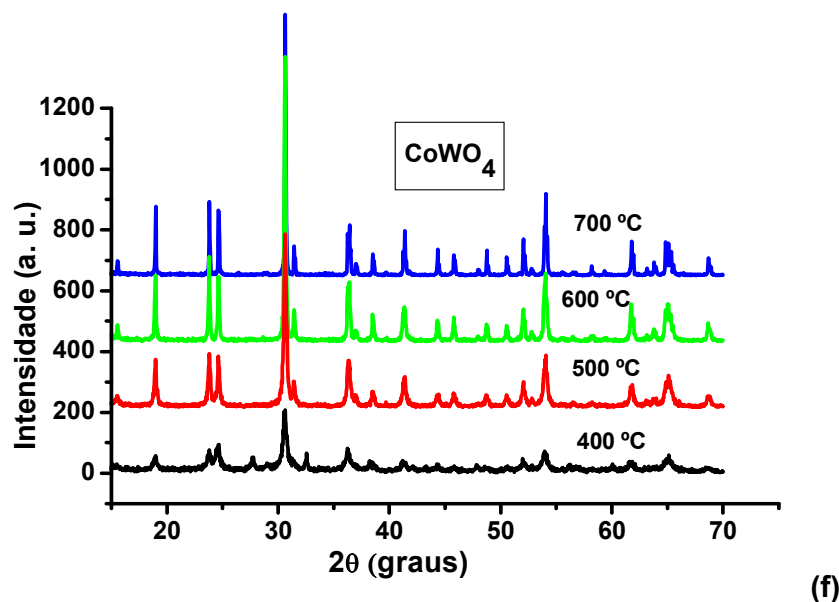


Figura 4.6: Difratogramas de raios X dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700°C por 2 h em ar: (f) CoWO_4 .

Entretanto analisando o DRX do CoWO_4 nota-se, como já mencionado, a presença do processo de cristalização e organização a longo alcance do sistema já a 400 °C. Comparando esses resultados aos espectros de IV (Figura 4.3f), observa-se que esse é o material apresenta maior organização entre os poliedros a médio e longo alcance, com a presença de bandas na região entre 500 e 700 cm^{-1} . Isto indica que os poliedros WO_6 já estão formados e interligados, favorecendo a organização a longo alcance.

4.4.1. Cristalinidade Relativa.

Na Figura 4.7 observa-se que o aumento da temperatura de uma forma geral favorece o aumento da cristalinidade, só ocorrendo desvio desse comportamento com as amostras ricas em zinco ($X = 0,0$ e $0,2$). A 500 °C, as cristalinidades são iguais, a 600 °C o ZnWO_4 apresenta cristalinidade um pouco maior que o CoWO_4 , entretanto a 700 °C o CoWO_4 apresenta uma cristalinidade 18 % maior que o ZnWO_4 .

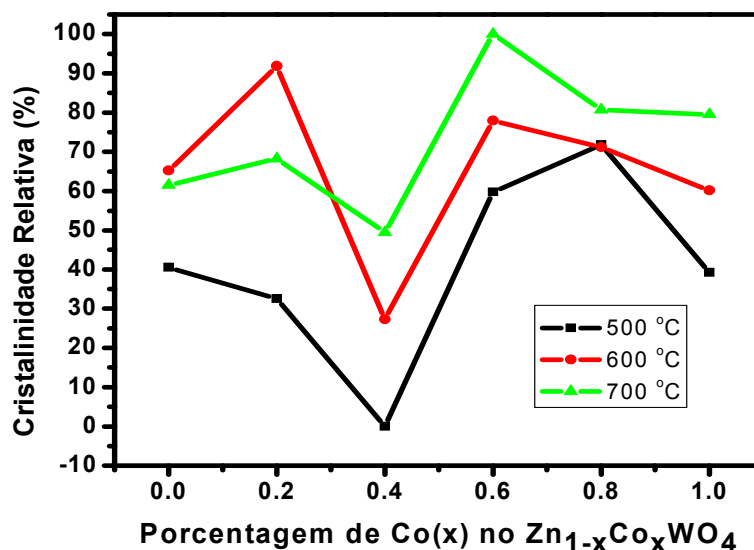


Figura 4.7: Cristalinidade relativa dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

Com relação às soluções sólidas, em todas as temperaturas a substituição de zinco por cobalto leva o sistema a valores mínimos de cristalinidade relativa, quando $X = 0,4$ (500, 600 e 700 °C). Isto ocorre porque a presença simultânea de dois modificadores provoca distorções diminuindo a simetria, como já indicado nos resultados de Raman, e dificultando o processo de cristalização.

Por outro lado, valores máximos são observados quando $X = 0,8$ (500 °C) e $X = 0,6$ (600 e 700 °C). Este comportamento pode estar relacionado com o fato de o cobalto facilitar a formação dos poliedros WO_6 e a formação das pontes W_2O_2 que interliga os poliedros de coordenação, facilitando a cristalização.

4.4.2. Largura a meia altura (FWHM).

A fim de melhor avaliar a organização do material a longo alcance, em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de cobalto, as larguras a meia altura (FWHM) foram calculadas, para o pico de maior intensidade da wolframita ($\bar{1}11$).

Na Figura 4.8 são apresentadas às curvas de FWHM, em que se observa de uma maneira geral que todas as composições apresentam comportamento semelhante com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O pico de difração ($\bar{1}11$) vai ficando mais estreito, indicando uma diminuição na quantidade de defeitos e um aumento na organização a longo alcance do material.

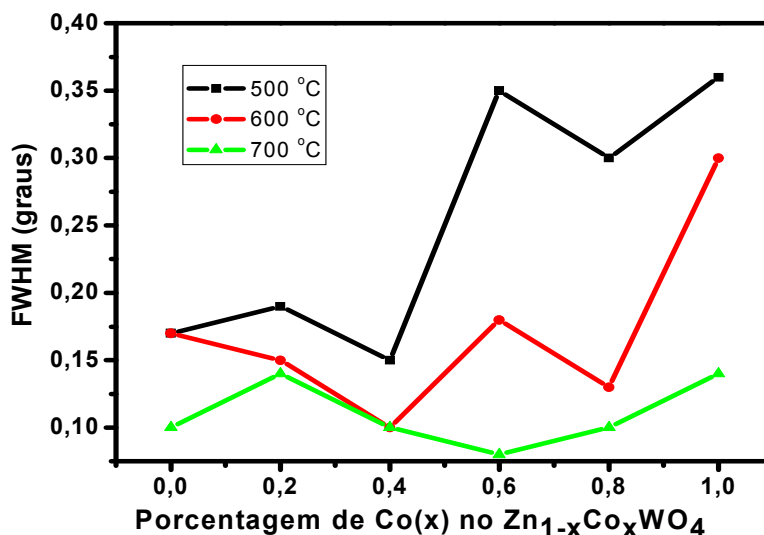


Figura 4.8: Largura a meia altura (FWHM) dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

Comparando esses valores de FWHM das diferentes composições, na mesma temperatura com os dados de FWHM do Raman (Tabela 4.6 e 4.7), observa-se que a organização a curto e longo alcance apresentam comportamentos opostos, onde essas oscilações de máximos e mínimos principalmente nas composições de soluções sólidas podem estar relacionadas à presença de dois tipos de modificadores (Zn e Co) provocando distorções na rede e dificultando a organização do sistema. A 500, 600 e 700 °C o $CoWO_4$ apresenta uma FWHM maior que o $ZnWO_4$, enquanto as soluções sólidas a 500 e 600 °C apresentam comportamento semelhante atingindo valores máximos ($x = 0,2; 0,6$) e mínimos ($x = 0,4; 0,8$) de FWHM. A 700 °C, observa-se um sistema melhor comportado, com um sistema melhor organizado para a composição $Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$ reforçados pelos dados da cristalinidade relativa onde esta composição nesta temperatura apresenta maior valor.

4.4.3. Tamanho de cristalito.

Os resultados do tamanho médio dos cristalitos são apresentados na Figura 4.9. Todos os materiais apresentam comportamento semelhante, com um crescimento do cristalito com o aumento da temperatura para todos os materiais principalmente para $X = 0,8$ (600 °C) e $X = 0,6$ (700 °C). O surgimento dos cristalitos é termicamente ativado, ocorrendo primeiramente a sua nucleação, e em seguida, o seu crescimento com a temperatura.

Pode-se observar que o tamanho médio dos cristalitos e a largura a meia altura de todos os materiais estão diretamente relacionados onde um é inversamente proporcional ao outro, ou seja, quando o tamanho de cristalito cresce a FWHM diminui. Os maiores tamanhos de cristalito foram observados para a amostra de composição $Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$ (700 °C), como já esperado baseado nos dados da FWHM, pois eles possuem uma menor distorção da célula unitária, facilitando o processo de difusão e a nucleação dos cristais.

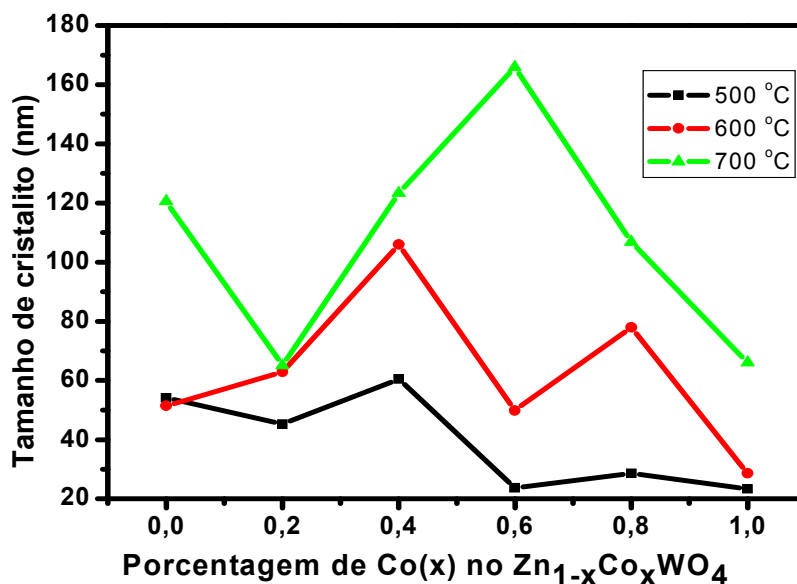


Figura 4.9: Tamanho de cristalito dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

4.4.4. Parâmetro de rede e o Volume da célula unitária.

Na Tabela 4.8 estão ilustrados os valores dos parâmetros de rede **a**, **b**, **c**, β e na Figura 4.10 estão ilustradas as curvas referentes ao volume da célula unitária ($a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta$) todos em função da porcentagem de cobalto e da temperatura de tratamento térmico para o sistema $Zn_{1-x}Co_xWO_4$.

Os valores experimentais dos parâmetros **a**, **b**, **c**, β e o volume da célula unitária foram bem próximos dos valores teóricos, de acordo com o banco de dados da ficha JCPDS 89-0447 para o $ZnWO_4$ de 4,6926 Å; 5,7213 Å; 4,9281 Å; 90,63° e 132,30 Å³ respectivamente, e da ficha JCPDS 15-0867 para o $CoWO_4$ de 4,9478 Å; 5,6827 Å; 4,6624 Å; 90,00° e 131,29 Å³, respectivamente.

Tabela 4.8: Parâmetros de rede dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$, em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

	Amostra	Temperatura (°C)			
		400	500	600	700
Parâmetro a (Å)	$ZnWO_4$	-	4,69	4,69	4,70
	$Zn_{0,8}Co_{0,2}WO_4$	-	4,68	4,69	4,68
	$Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$	-	4,69	4,69	4,59
	$Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$	-	4,95	4,69	4,69
	$Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$	-	4,96	4,67	4,67
	$CoWO_4$	5,02	4,94	4,97	4,95
Parâmetro b (Å)	$ZnWO_4$	-	5,73	5,74	5,73
	$Zn_{0,8}Co_{0,2}WO_4$	-	5,70	5,71	5,71
	$Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$	-	5,68	5,68	5,87
	$Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$	-	5,70	5,68	5,68
	$Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$	-	5,69	5,69	5,69
	$CoWO_4$	5,68	5,70	5,69	5,68
Parâmetro c (Å)	$ZnWO_4$	-	4,92	4,92	4,93
	$Zn_{0,8}Co_{0,2}WO_4$	-	4,93	4,93	4,93
	$Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$	-	4,95	4,95	4,96
	$Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$	-	4,68	4,96	4,95
	$Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$	-	4,67	4,94	4,94
	$CoWO_4$	4,69	4,66	4,67	4,67
Parâmetro β (graus)	$ZnWO_4$	-	90,66	90,67	90,67
	$Zn_{0,8}Co_{0,2}WO_4$	-	90,54	90,51	90,52
	$Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$	-	90,41	90,39	90,37
	$Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$	-	89,91	90,28	90,26
	$Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$	-	89,79	90,17	90,16
	$CoWO_4$	89,08	90,11	89,79	90,01

Na Tabela 4.8 observa-se que, de uma forma geral, o aumento de temperatura de tratamento térmico não provoca grandes mudanças nos parâmetros **a**, **b**, **c**, β . No entanto, o aumento da porcentagem de cobalto leva a um aumento no parâmetro **a** e uma diminuição no parâmetro **c**, que se tornam mais próximos dos valores teóricos do CoWO_4 . Por sua vez, há uma pequena diminuição em **b** e β , e conseqüentemente uma tendência de diminuição do volume da célula unitária como ilustrado na Figura 4.10. Uma discrepância é observada para o ponto $x = 0,4$ (700°C), que apresenta uma forte variação nos parâmetros **a** e **b**.

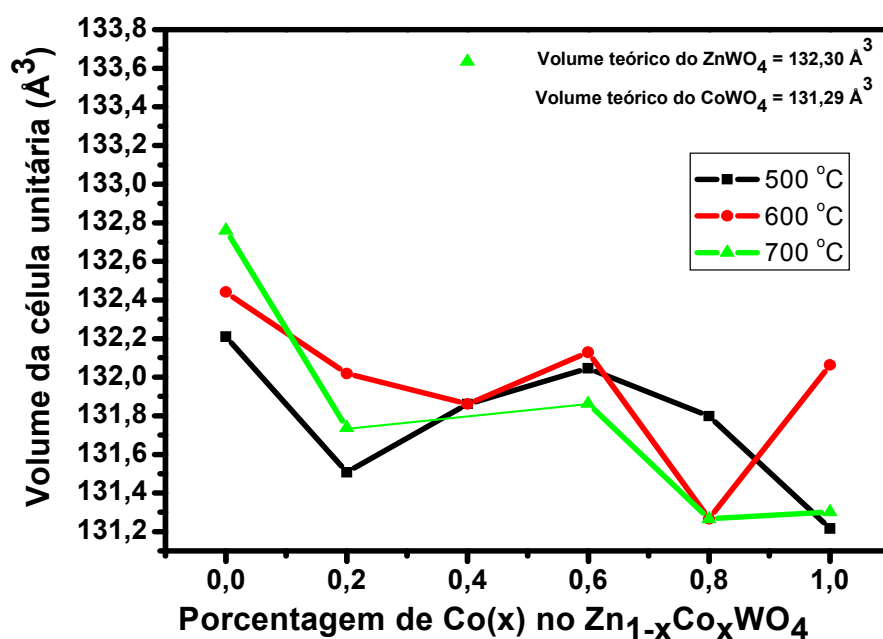


Figura 4.10: Volume da célula unitária dos pós $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

A lei de Vegard estabelece que o volume da célula unitária varia linearmente com a concentração de outro íon na rede. A lei de Vegard é uma generalização, que se aplica às soluções sólidas extensivas, assumindo que a variação nos parâmetros de rede da célula unitária com a composição é determinada somente pelos tamanhos dos átomos ou íons ativos, já que a rede está sendo formada pela distribuição aleatória de íons.

Segundo REY et al.⁷⁵, desvios menores que 5% de acordo com a lei de Vegard são irrelevantes e, portanto, pode-se afirmar que estes modelos são aceitáveis.

A Figura 4.11, ilustra o comportamento do volume experimental e teórico (calculado a partir dos parâmetros de rede das fichas JCPDS 89-0447 e 15-0867) da célula unitária dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados a 700 °C, onde se observa um ponto discrepante na composição $X = 0,4$. Contudo, de forma geral, observamos que o material obedece a lei de Vegard, o que sugere que não há formação de defeitos que distorçam fortemente a célula unitária.

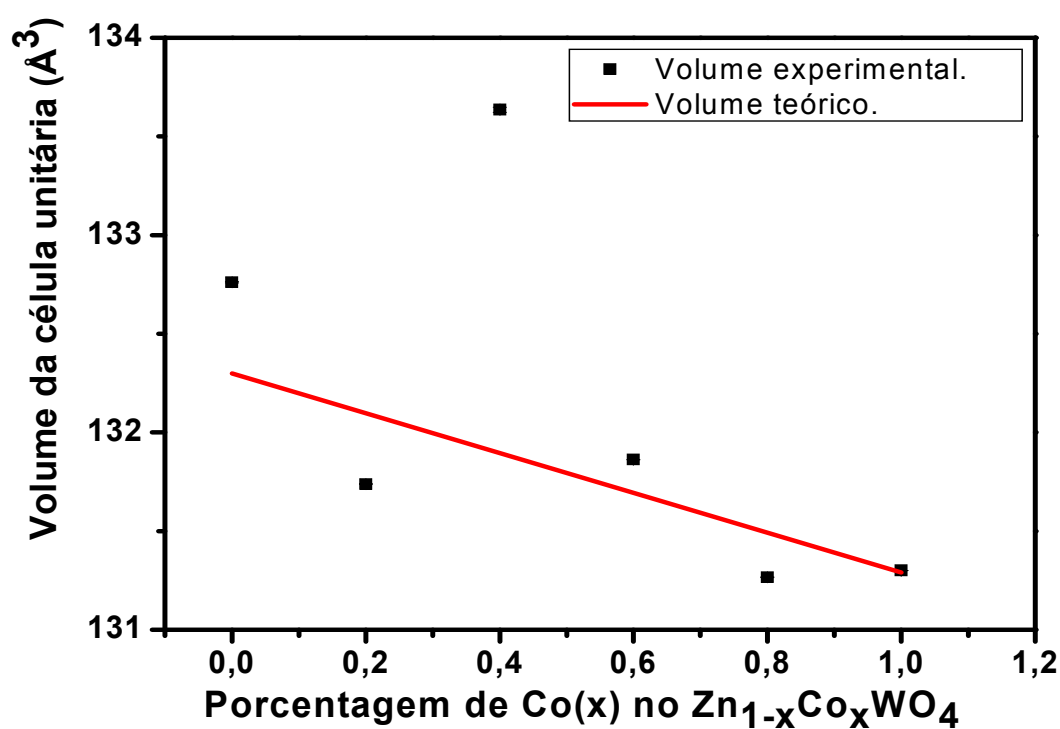
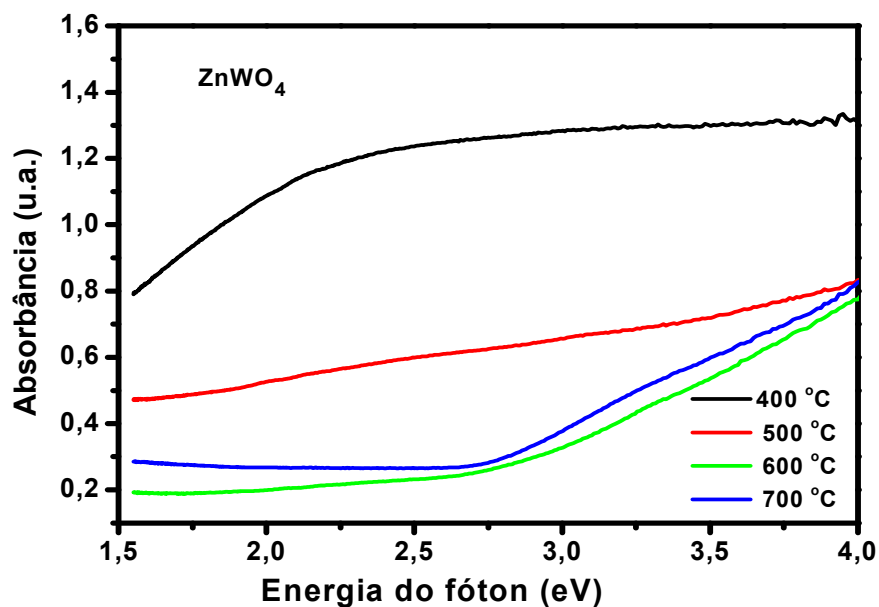


Figura 4.11: Comparação do volume experimental em relação ao volume teórico da célula unitária dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$, tratados a 700 °C.

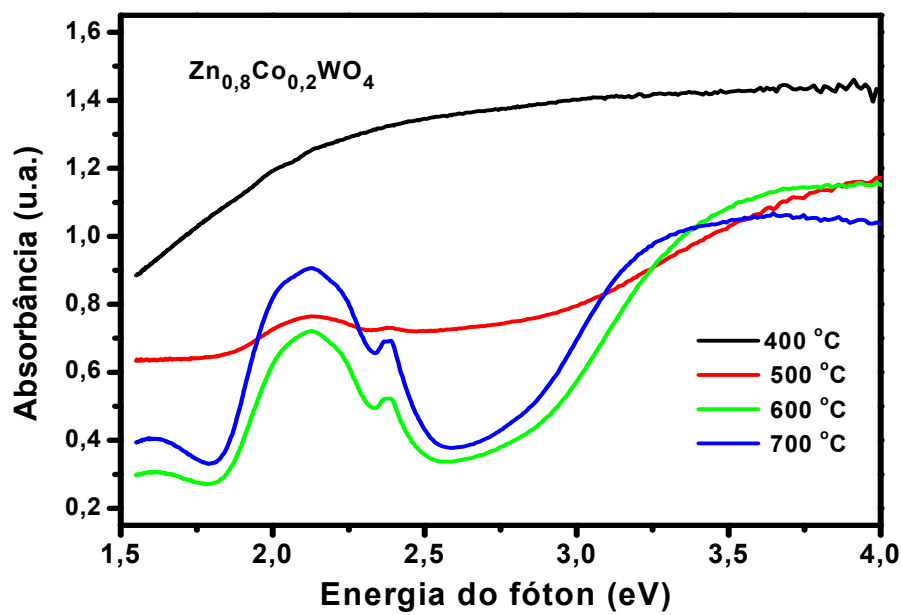
4.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis).

As Figuras 4.12a a 4.12f ilustram os espectros de absorbância na região do UV-vis. para os pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0), em função da temperatura de calcinação. Por meio destes espectros também é possível obter informações acerca dos estados de oxidação e localização dos íons de cobalto em sítio octaédrico nas amostras.

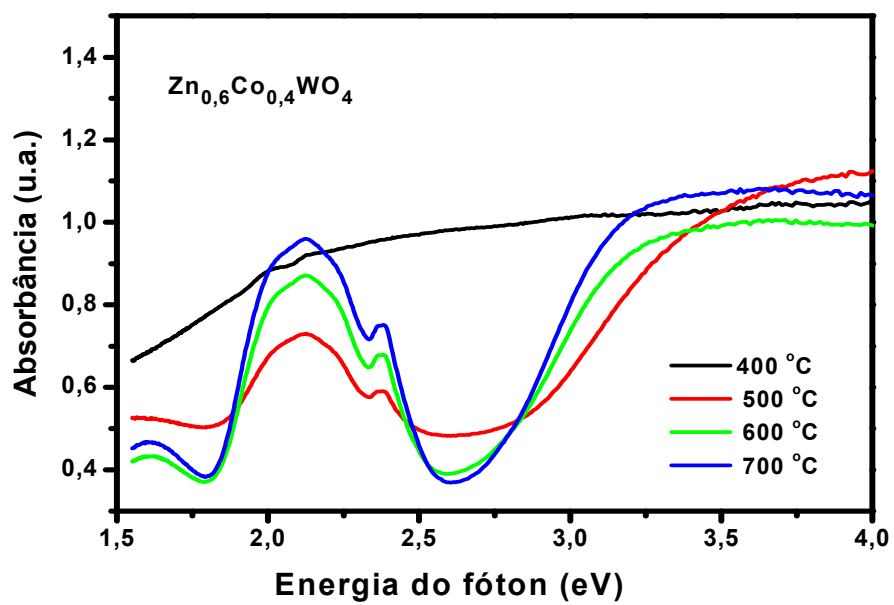


(a)

Figura 4.12: Espectro de absorbância dos pós calcinados em diferentes temperaturas: (a) $ZnWO_4$.



(b)



(c)

Figura 4.12: Espectro de absorvância dos pós calcinados em diferentes temperaturas: (b) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$; (c) $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$.

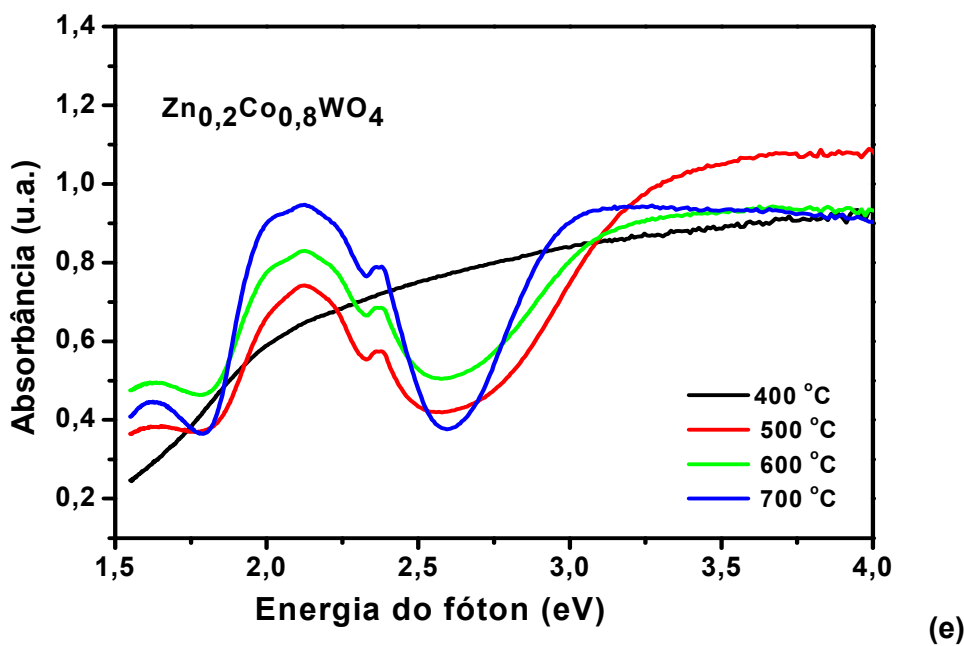
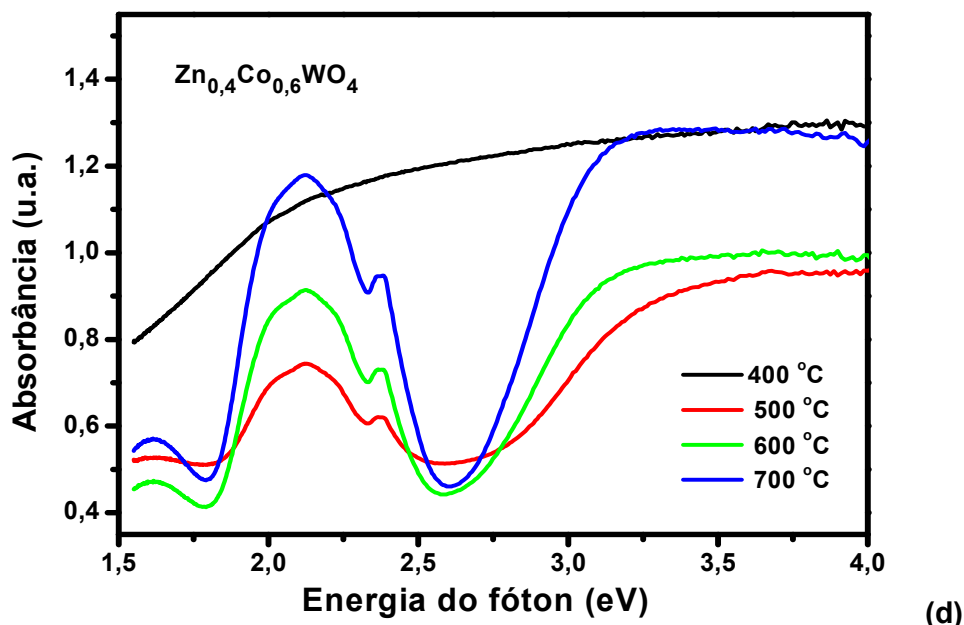


Figura 4.12: Espectro de absorvância dos pós calcinados em diferentes temperaturas: (d) $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$; (e) $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$.

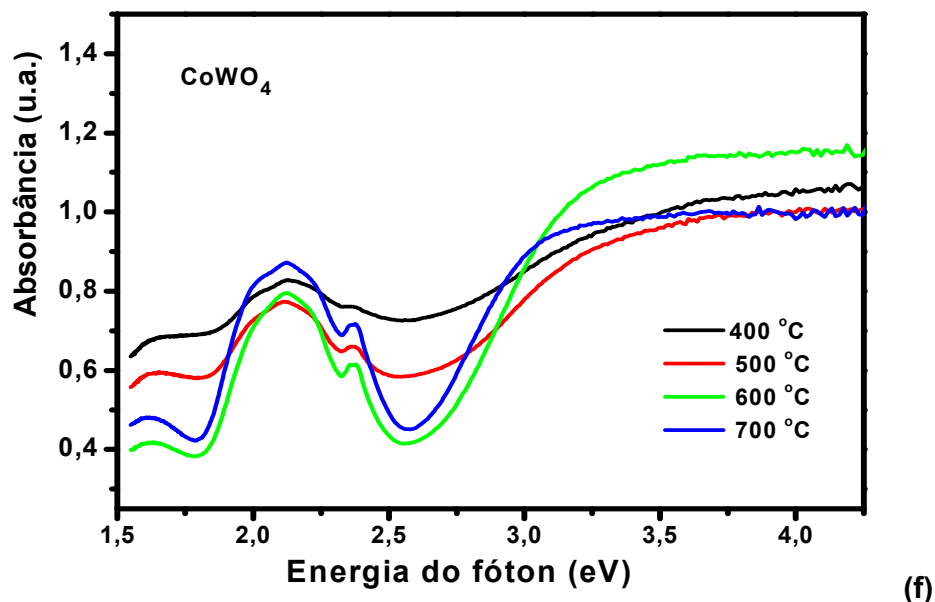


Figura 4.12: Espectro de absorvância dos pós calcinados em diferentes temperaturas: (f) CoWO₄.

Os espectros de UV-vis dos pós calcinados a 400 °C apresentam, de uma maneira geral, o mesmo perfil. As amostras apresentam uma alta absorção típica de material de cor preta, indicando presença de grande quantidade de carbono. A única exceção é o CoWO₄, que apresenta um espectro melhor definido, por apresentar menor quantidade de matéria orgânica, o que já foi confirmado na análise térmica TG/DTG e análise de infravermelho (banda de éster não quelado mais intensa).

Além disso, os espectros apresentam uma cauda de absorção (região de Urbach) para as temperaturas de 400 e 500 °C bem característica de material desordenado⁷⁶, proporcionando valores mínimos de gap. Com o aumento da temperatura, observa-se uma diminuição gradativa da cauda de absorção, devido ao aumento da organização a curto alcance o que consequentemente proporciona transições com energia bem definida e redução das absorções ópticas entre a banda de valência e a banda de condução com aumento do gap óptico por diminuição do número de defeitos nesta região. A 500 °C, essa redução ocorre de maneira mais acentuada para o CoWO₄ e menos acentuada para o ZnWO₄. A espectroscopia na região do infravermelho

permite detectar que essa organização se inicia a 500 °C, enquanto o Raman só percebe uma organização maior a 600 ou 700 °C.

A partir das curvas de absorvância, foi calculada a energia do “gap” experimental, utilizando o Método de Tauc⁵⁷. Neste modelo, o “gap” ótico é calculado, a partir dos dados da região de maiores energias do fóton⁷⁷. A Figura 4.13 representa a energia do “gap” dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura e da porcentagem de cobalto.

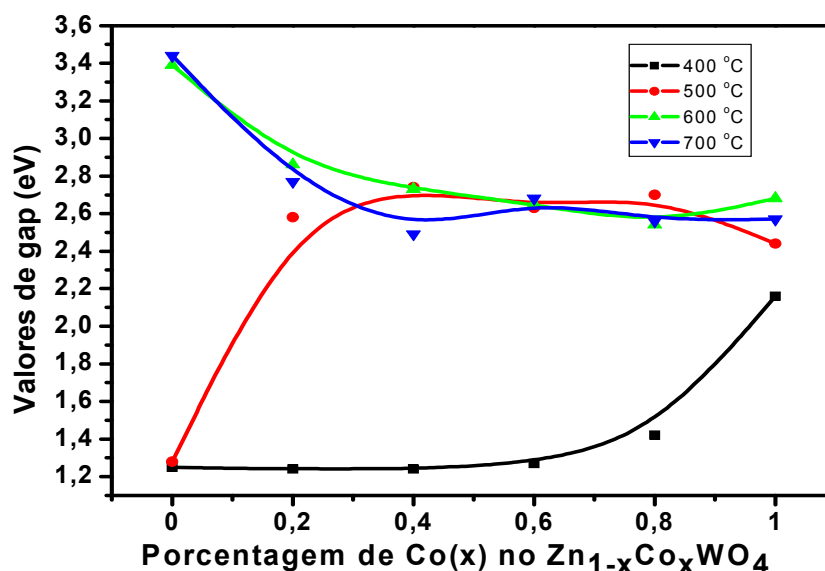


Figura 4.13: Valores de “gap” experimental dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ em função da temperatura de calcinação e da porcentagem de cobalto.

A análise dos dados da Figura 4.13 mostra que, para a mesma composição, o aumento de temperatura de tratamento eleva o valor da energia do “gap” como já era esperado, pois há uma gradativa organização do sistema reduzindo o número de defeitos e, conseqüentemente, os níveis intermediários no gap.

As amostras tratadas a 400 °C e o $ZnWO_4$ (500 °C) em função do alto teor de carbono não apresentam um “gap” real, entretanto o $CoWO_4$ (400 °C) apresenta um “gap” maior, próximo da região de possíveis valores “experimentais”, isso pode ser justificado pela sua maior facilidade na eliminação de orgânicos como mostra os resultados da análise térmica TG/DTG e DTA. Contudo as composições $X = 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e $1,0$ tratadas a

500 °C, em virtude do menor teor de carbono, apresenta valores de “gap” experimental na mesma região de quando tratadas a 600 e 700 °C.

A 600 e 700 °C, o aumento da porcentagem de cobalto provoca uma diminuição dos valores de “gap”, com a diminuição da cauda de Urbach. Isso pode estar relacionado a uma maior desordem a curto alcance, como indicado nos resultados de FWHM dos espectros Raman ou ao surgimento de defeitos profundos ou estruturais na região do “gap” ocasionados pela presença de Co(III).

Os resultados de UV-vis a 500, 600 ou 700 °C indicam que, à medida que aumenta a porcentagem de cobalto, há o gradativo surgimento com crescente intensidade de novas bandas na região entre ~1,5 e 3,0 eV. Este comportamento sugere que o cobalto muda de estado de oxidação sendo responsável por alguma transição eletrônica⁷⁸⁻⁸⁰.

Um sistema cristalino absorve menos que amorfo⁷⁷, entretanto analisando as Figuras 4.12a a 4.12f na região entre ~1,5 e 3,0 eV todos os materiais tratados a 700 °C são os que mais absorvem em relação à mesma composição, isto pode estar relacionado com a maior organização do sistema, levando a uma maior concentração de octaedros perfeitos contendo cobalto o que aumenta a possibilidade de um maior número de transições eletrônicas intensificando a absorção nesta região.

Com o objetivo de melhor elucidar a questão das possíveis transições eletrônicas do cobalto mencionadas anteriormente foi feita a deconvolução do espectro de U.V-vis. dos pós de CoWO₄ e ZnWO₄ calcinados a 700 °C (Figuras 4.14a e 4.14b). Com base nestas informações, foi possível atribuir às bandas conforme as Tabelas 4.12 e 4.13. A banda em ~1,64 eV para o ZnWO₄ (700 °C) observada na Figura 4.14b não foi considerada, por ser muito larga e pouco intensa, estando associada ao “background”.

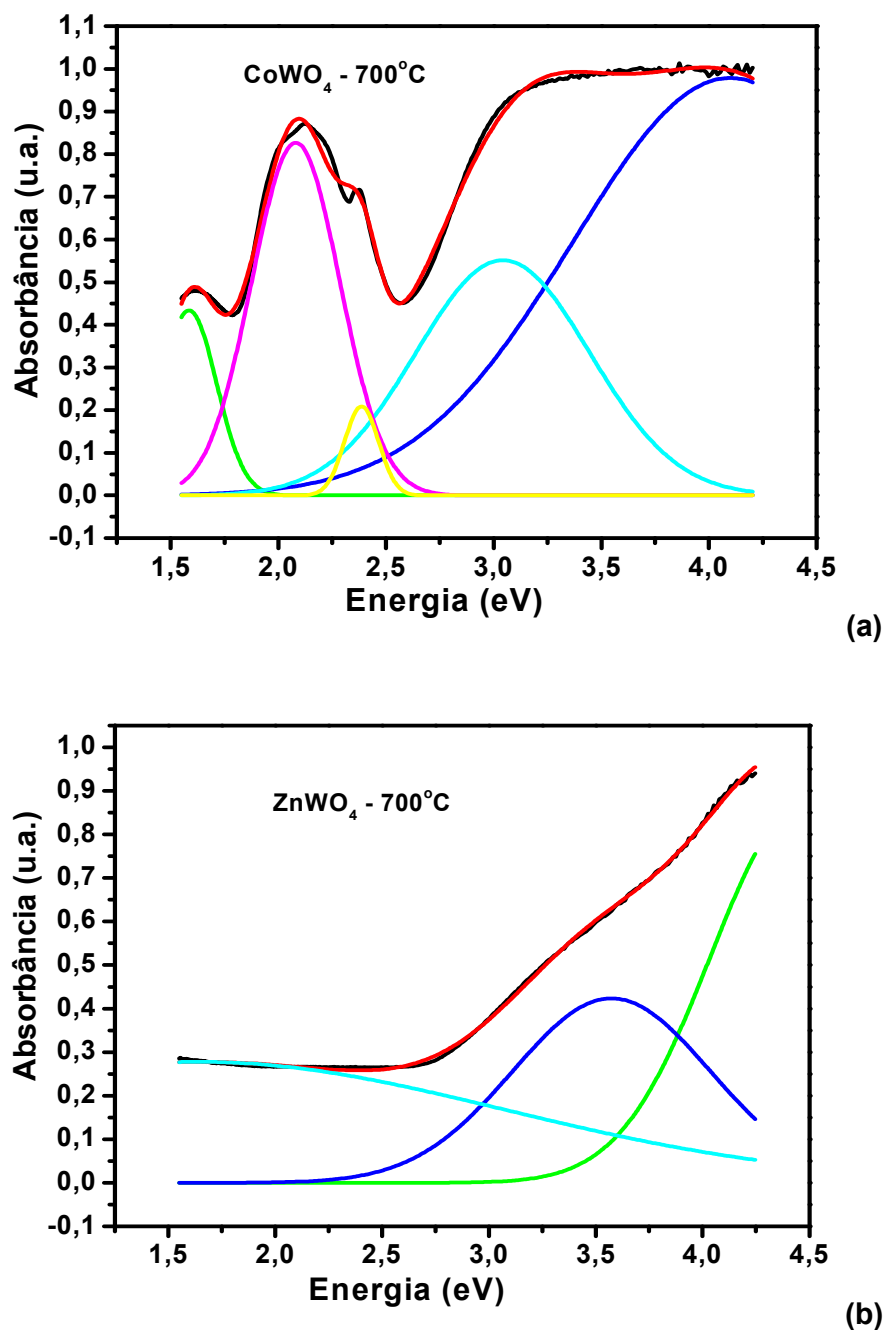


Figura 4.14: Deconvolução do espectro de U.V-vis. do CoWO_4 (a) e ZnWO_4 (b), calcinados a $700\text{ }^\circ\text{C}$.

De acordo com YANG et al.⁷⁸ ao dopar o ZnWO_4 com íons Co^{2+} substituindo o Zn^{2+} , em ambiente octaédrico, o íon cobalto apresenta quatro transições d-d, com energias em $0,99\text{ eV}$ (8.000 cm^{-1}), $2,12\text{ eV}$ (17.111 cm^{-1}), $2,38\text{ eV}$ (19.226 cm^{-1}) e $0,72\text{ eV}$ (5.810 cm^{-1}) cujas respectivas atribuições são ${}^4\text{T}_{1\text{F}} \rightarrow {}^4\text{T}_2$, ${}^4\text{T}_{1\text{F}} \rightarrow {}^4\text{A}_2$, ${}^4\text{T}_{1\text{F}} \rightarrow {}^4\text{T}_{1\text{P}}$ e ${}^4\text{T}_{1\text{F}} \rightarrow {}^2\text{E}$. KUSHIDA et al.⁷⁹ observaram, a

550 °C, transição d-d em 2,9 eV para o íon Co^{3+} em sítio octaédrico, atribuída a transição do Nível de Fermi na banda de valência (t_{2g}) para a banda de condução (e_g).

Segundo KIM et al.⁸⁰ é observada uma banda relacionada à transição por transferência de carga ligante-metal (TCLM) do Co(III) em sítio octaédrico, $p(\text{O}^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+})$, em torno de 2,8 eV. VELU et al.⁸¹ mostra que a banda mais alargada acima de 4,09 eV (33.000 cm^{-1}) é atribuída à transferência de carga ligante-metal. Além disso, ainda segundo KIM et al.⁸⁰, bandas de absorção referentes a transições de transferência de carga d-d entre diferentes íons do cobalto em sítios octaédricos, $t_{2g}(\text{Co}^{3+}) \rightarrow t_{2g}(\text{Co}^{2+})$, podem ser observadas próximas à região de 1,65 eV (13.315 cm^{-1}).

De acordo com ROSS-MEDGAARDEN et al.⁸², são observadas duas bandas relacionada à transição por transferência de carga ligante-metal (TCLM) do $p(\text{O}) \rightarrow d(\text{W})$, em ~3,6 eV e ~4,5 eV devido a distorções de grupos WO_6 no ZnWO_4 .

Tabela 4.9: Bandas de absorção do CoWO_4 a 700 °C obtidas da deconvolução do espectro de UV-vis.

Banda	Bandas de absorção			Atribuição às transições.
	Centro (eV)	Centro (nm)	Centro (cm^{-1})	
1	1,58	784,8	12742	$t_{2g}(\text{Co}^{3+}) \rightarrow t_{2g}(\text{Co}^{2+})$ ⁸⁰
2	2,08	596,1	16776	$\text{Co}^{2+} ({}^4\text{T}_{1F} \rightarrow {}^4\text{A}_2)$ ⁷⁸
3	2,39	518,8	19275	$\text{Co}^{2+} ({}^4\text{T}_{1F} \rightarrow {}^4\text{T}_{1P})$ ⁷⁸
4	3,04	407,9	24516	$\text{Co}^{3+} (t_{2g} \rightarrow e_g)$ ⁷⁹ e/ou TCLM [$p(\text{O}^{2-}) \rightarrow e_g(\text{Co}^{3+})$] ⁸⁰
5	4,10	302,4	33069	TCLM ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) ⁸¹

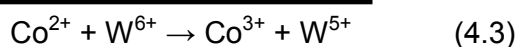
TCLM → transição por transferência de carga ligante-metal.

Tabela 4.10: Regiões de absorção do ZnWO_4 a 700 °C obtidas da deconvolução do espectro de UV-vis.

Banda	Regiões de absorção			Atribuição às transições.
	Centro (eV)	Centro (nm)	Centro (cm^{-1})	
1	3,57	347,3	28790	TCLM ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) ⁸²
2	4,46	278,0	35968	TCLM ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$) ⁸²

Os resultados da deconvolução ilustrados na Figura 4.14a e Tabela 4.9 indicam a presença de Co^{2+} e Co^{3+} em sítios octaédricos que podem ser claramente visualizados pela banda em torno de 1,6 eV referente a transição $t_{2g}(\text{Co}^{3+}) \rightarrow t_{2g}(\text{Co}^{2+})$ ⁸⁰. Com base nesse fato e analisando os espectros de UV-vis. ilustrados nas Figuras 4.12a a 4.12f, observa-se a presença de Co^{3+} a 400 °C só no CoWO_4 , a 500 °C no $\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$, $\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$, CoWO_4 e a 600 e 700 °C em todas as composições, exceto o ZnWO_4 . Também foi observado que essa absorção cresce consideravelmente à medida que o cobalto é adicionado ao sistema e com o aumento da temperatura. Uma possível explicação seria o aumento da organização do sistema, e principalmente o aumento do processo de oxidação do Co^{2+} .

Segundo CERRI⁸³, o Co(II) no CoO é oxidado para Co(III) no Co_2O_3 entre 300 e 680 °C. Como as temperaturas de tratamento térmico no presente trabalho são de 400 a 700 °C é possível que aconteça, com a evolução do tratamento térmico, a oxidação do Co^{2+} com formação e aumento da concentração de Co^{3+} provocando conseqüentemente a redução do W^{6+} para W^{5+} como mostra as Equações (4.1), (4.2) e (4.3):



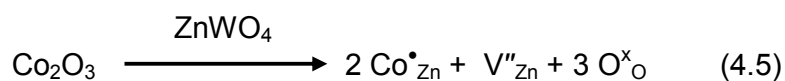
De acordo com GAO et al.⁸⁴, o tungstênio W^{6+} no WO_3 a 730, 790 e 910 °C sofre três gradativas reduções para passar de W^{6+} para W^0 , descritas respectivamente por, $[\text{W}^{6+}] \rightarrow [\text{W}^{6+} \text{ e } \text{W}^{5+}] \rightarrow [\text{W}^{4+}] \rightarrow [\text{W}^0]$. Sendo assim, o W^{5+} pode estar presente nas amostras do presente trabalho.

De acordo com LIN et al.⁸⁵ o tungstênio apresenta uma transição intervalente por transferência de carga (TCIV) entre o $[\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{5+}]$ em 2,76 eV e uma transição d-d para o W^{5+} em 2,95 eV. Essa transição pode estar sobreposta às transições referentes ao Co^{3+} , na região próxima de 3,0 eV.

Estas informações indicam que o aumento da absorção do espectro de U.V-vis. (Figura 4.12a a 4.12f) na região entre ~3,0 e 4,2 eV também pode estar relacionado com a formação na rede de Co^{3+} e W^{5+} levando, nesta região, à sobreposição de várias bandas de transição eletrônica: d-d do Co^{3+} e do W^{5+}

em sítios octaédricos, TCLM ($O^{2-} \rightarrow Co^{3+}$), TCLM ($O^{2-} \rightarrow Co^{2+}$) e TCLM ($O^{2-} \rightarrow W^{6+}$). Essas transições explicam a aparente discrepância entre os resultados de Raman, que indicam uma maior desordem a curto alcance para o $CoWO_4$ e o UV-visível, que apresenta uma maior cauda de Urbach para o $ZnWO_4$. Observa-se, na verdade, que a cauda de Urbach do $CoWO_4$ se encontra mascarada pelas transições eletrônicas do Co^{3+} .

A presença de Co^{3+} e W^{5+} na rede levam a formação de alguns possíveis defeitos, de acordo com as equações 4.4, 4.5 e 4.6:



A ocorrência das equações 4.5 e 4.6 são menos prováveis devido à dificuldade de volatilização do zinco nas temperaturas usados nesse trabalho. Por sua vez, O''_i , isto é O^{2-} intersticial na rede do $ZnWO_4$, é muito grande causaria uma alta distorção na célula unitária, o que não é observado nos resultados de DRX, especialmente ao se avaliar a Lei de Vegard. Portanto, a equação 4.4 é a que propõe os defeitos mais prováveis no presente trabalho, não só em virtude das evidências já citadas, mas porque também sugere a formação de defeitos que complementam e corroboram com os resultados de IV, Raman e DRX.

4.6. Fotoluminescência (FL).

As Figuras 4.15a, 4.15b e 4.16a a 4.16d ilustram os espectros de fotoluminescência dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ obtidos à temperatura ambiente, tratados a 400, 500, 600 e 700 °C em ar por 2 h. Nestes resultados percebe-se que todas as amostras apresentaram bandas largas de emissão fotoluminescente, características de materiais amorfos ou desordenados. Observa-se que algumas bandas têm intensidade baixas. Este comportamento pode estar relacionado à grande quantidade de matéria orgânica, ainda

presente nas amostras, já que pelos resultados das curvas termogravimétricas, a maior perda de massa ocorre após 300 °C, em aproximadamente 600 °C. De acordo com LEITE et al.⁸⁶ a fase rica em carbono é prejudicial à intensidade da propriedade fotoluminescente, pois, no material amorfo existe a fase inorgânica desordenada e outra fase constituída por matéria orgânica. Como a propriedade fotoluminescente observada é atribuída à fase inorgânica desordenada, à medida que a matéria orgânica é eliminada pela calcinação, a intensidade fotoluminescente aumenta^{37, 38, 40}.

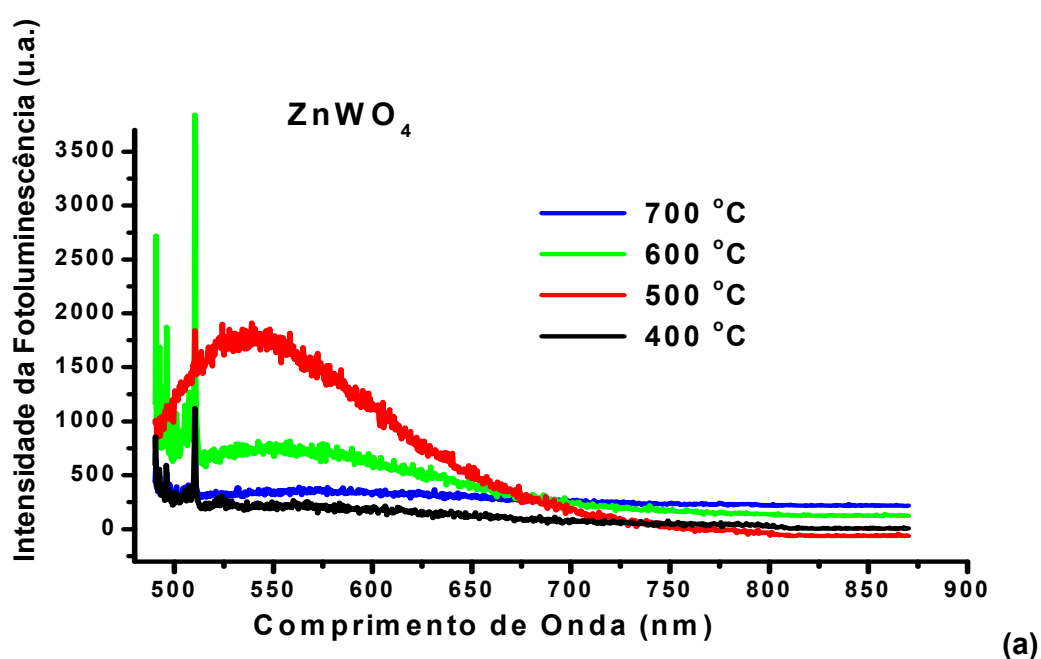


Figura 4.15: Espectros de fotoluminescência dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700 °C em ar por 2 h: (a) ZnWO₄.

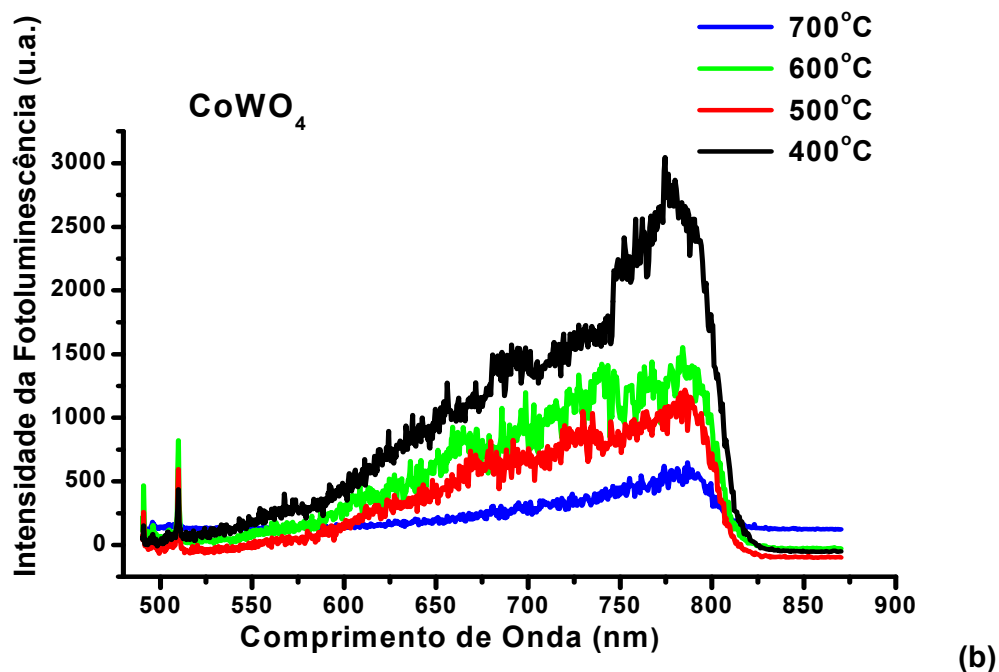


Figura 4.15: Espectros de fotoluminescência dos pós tratados a 400, 500, 600 e 700 °C em ar por 2 h: (b) CoWO_4 .

Dois comportamentos diferentes são observados: um para as amostras ricas em zinco ($X = 0,0; 0,2; 0,4$) e outro para as amostras ricas em cobalto ($X = 0,6; 0,8; 1,0$).

A análise do espectro de fotoluminescência das amostras ricas em zinco mostra que com a evolução do tratamento térmico há um aumento da intensidade da fotoluminescente chegando a um máximo a 500 °C e depois uma diminuição. A 400 °C, a amostra com maior emissão fotoluminescente é a $\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$, a 500 °C é a $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$ e a 600, 700 °C é a ZnWO_4 .

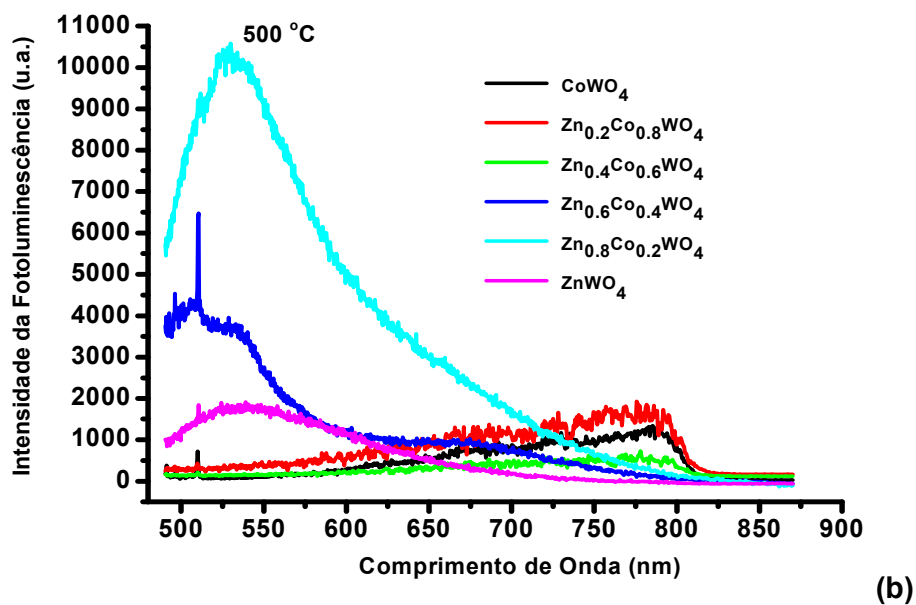
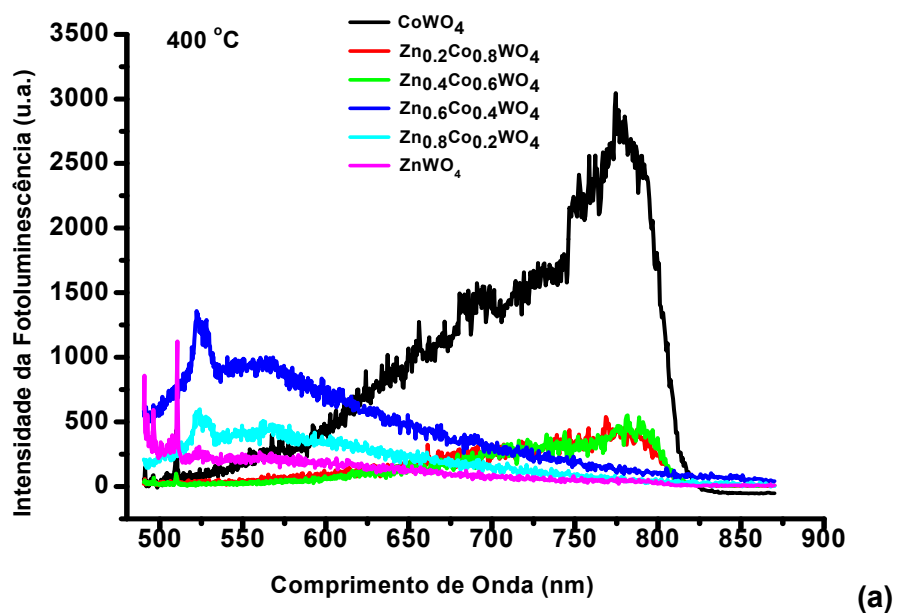
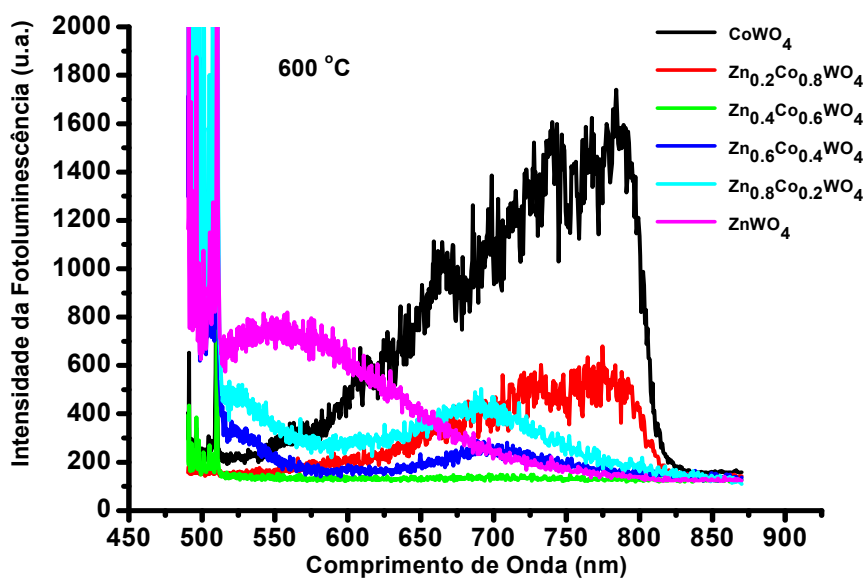
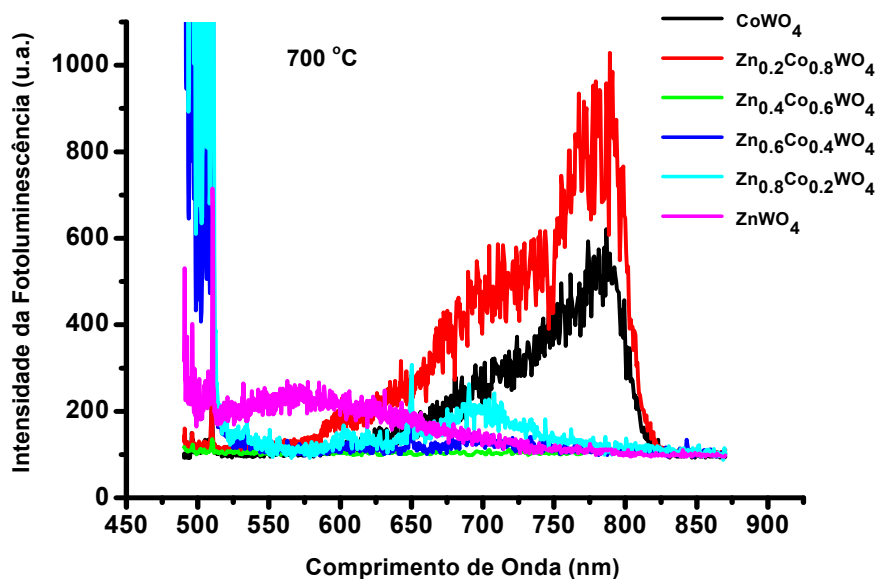


Figura 4.16: Espectros de fotoluminescência dos pós de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$, tratados em diferentes temperaturas por 2 h: (a) 400 °C; (b) 500 °C.



(c)



(d)

Figura 4.16: Espectros de fotoluminescência dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$, tratados em diferentes temperaturas por 2 h: (c) 600 °C; (d) 700 °C.

De acordo com dados da literatura a respeito da scheelita, a emissão fotoluminescente está ligada ao melhor grau de correlação ordem/desordem que evolui em função da temperatura de tratamento envolvendo os grupos WO_4 e WO_3 , respectivamente. Ou seja, nem uma ordem ou desordem

estrutural completa do sistema é favorável para uma maior emissão fotoluminescente, à temperatura ambiente³⁹.

No presente trabalho, os resultados de infravermelho e Raman indicam que os materiais desordenados apresentam predominantemente grupos WO_4 mas, com a evolução do tratamento térmico observa-se uma gradativa formação de grupos WO_6 e conseqüente diminuição da concentração de grupos WO_4 . Este comportamento mostra, por analogia, que há também uma temperatura de tratamento em que se estabelece uma relação ordem/desordem “ideal” onde se obtém a melhor concentração de centros de luminescência (WO_6)/(WO_4), para as amostras com maior quantidade de zinco. Para essas amostras a 400 °C há uma maior concentração de WO_4 , a 500 °C a concentração de WO_4 e WO_6 são aproximadamente iguais e foi onde observou a maior intensidade de emissão fotoluminescente e a 600, 700 °C há maior concentração de WO_6 .

Logo com a evolução do tratamento térmico há uma redução dos defeitos na região do “gap” (grupos WO_4), com conseqüente redução da fotoluminescência. De acordo com a literatura^{34, 38} para as scheelitas, esses centros de luminescência (WO_4)/(WO_3) geram defeitos ou níveis intermediários na região do “gap” na banda de valência (BV) provocados pelos orbitais p ($2p_y$, $2p_x$ ou $2p_z$) dos oxigênios não-ligados (O^*) e na banda de condução (BC) são provocados pelos orbitais d ($5d_z^2$) dos tungstênios não-ligados (W^*). Tal mecanismo pode ser ilustrado, para similarmente explicar a fotoluminescência das amostras ricas em zinco, conforme a Figura 4.17.

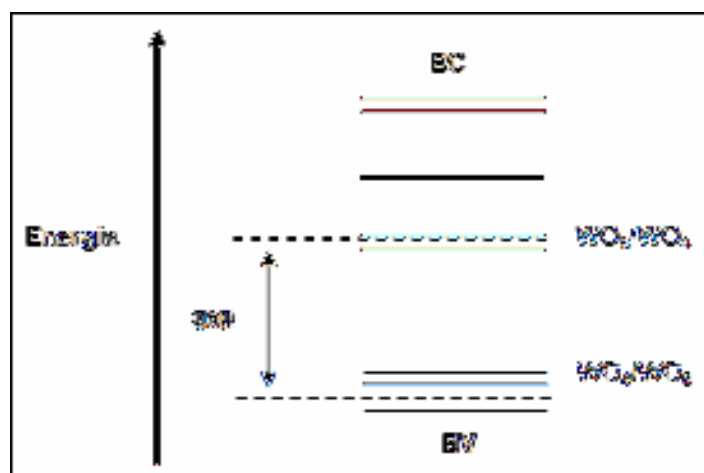


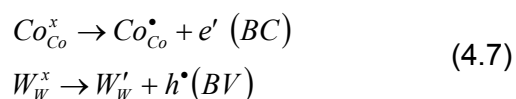
Figura 4.17: Modelo de fotoluminescência para as amostras ricas em zinco.

Com relação às diferentes composições, foi observado que o aumento na concentração de cobalto facilita a formação dos octaedros WO_6 interligados, o que favorece a cristalização. Deste modo, a $400\text{ }^\circ\text{C}$, a amostra $Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$ possui a melhor relação WO_6/WO_4 , o que favorece a fotoluminescência. A $500\text{ }^\circ\text{C}$, essa relação é melhor para a amostra $Zn_{0,8}Co_{0,2}WO_4$, enquanto a $600\text{ }^\circ\text{C}$, é para o $ZnWO_4$.

Para as amostras ricas em cobalto ($X = 0,6; 0,8; 1,0$), analisando seus espectros de fotoluminescência, observa-se um comportamento mais aleatório em relação à temperatura e composição. A 400 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ a amostra com maior emissão fotoluminescente é o $CoWO_4$, a 500 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ é a $Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$. Além disso, essa emissão ocorre em uma energia bem menor que nas amostras ricas em zinco. Este comportamento sugere que a fotoluminescência dessas amostras não é mais determinada pela relação ordem/desordem presente no sistema, mas sim devido ao surgimento e presença de defeitos estruturais intrínsecos do material. Deve-se considerar que o $CoWO_4$ se encontra bastante organizado de acordo com os dados do Raman e IV que mostram elevada concentração de grupos (WO_6) ligados por pontes (W_2O_2) .

Os resultados de UV-vis para estas amostras sugerem a presença de $Co^{3+}O_6$. Com esta informação é possível propor um mecanismo, em duas etapas, na produção de defeitos estruturais na região do “gap” para as amostras ricas em cobalto que justifique sua fotoluminescência. Inicialmente o $[Co^{2+}]$ oxida-se a $[Co^{3+}]^{83}$ funcionando como doador de elétrons para a banda de

condução (BC) e finalmente o $[W^{6+}]$ reduz-se a $[W^{5+}]^{84}$ funcionando como receptor de elétrons da banda de valência (BV), como mostra a Equação 4.7.



De acordo com KINGERY et al.⁷² os defeitos citados anteriormente na região do “gap” relacionados com doador de elétrons na banda de condução (BC) e com receptor de elétrons na banda de valência (BV) podem ser ilustrados conforme apresentado na Figura 4.18.

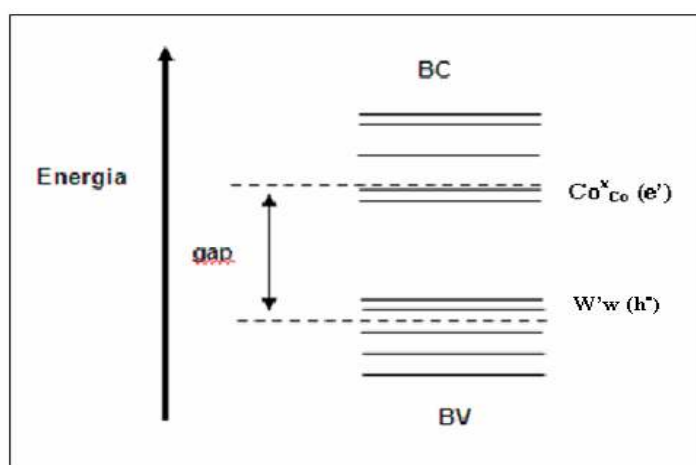


Figura 4.18: Modelo de emissão fotoluminescente para as amostras ricas em cobalto.

Como conseqüência dos diferentes mecanismos, as amostras ricas em zinco apresentam máxima intensidade fotoluminescente a 500 °C na região de alta energia (verde), enquanto que amostras ricas em cobalto apresentam máxima intensidade fotoluminescente na região de menor energia (vermelho). Essa é a principal conseqüência dos diferentes mecanismos, como já discutido anteriormente, que determinam a emissão fotoluminescente.

Para avaliar melhor a região de emissão, foi feita a deconvolução do espectro de fotoluminescência dos tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados a 500°C (Tabela 4.14). À medida que se aumenta a quantidade de cobalto observa-se uma clara diminuição das bandas de emissão na região de alta energia (azul) e

até desaparecimento das bandas verde e amarela e um simultâneo aumento das bandas na região de baixa energia (vermelho). De acordo com os resultados obtidos, o CoWO_4 se organiza a médio e longo alcance antes do ZnWO_4 , porém, a $700\text{ }^\circ\text{C}$ o CoWO_4 apresenta maior desordem.

Como já apresentado, uma possível explicação para o cobalto atribuir maior fotoluminescência ao sistema principalmente na região de menor energia (vermelho) é a formação dos defeitos estruturais do tipo Co^{3+} e W^{5+} que aumentam a desordem do sistema a curto alcance, como observado por Raman.

Tabela 4.11: Posição (nm) e área (%) das bandas referentes à deconvolução do espectro de fotoluminescência dos tungstatos $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ tratados a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra		Azul	Verde	Amarelo	Vermelho			
ZnWO_4	P	-	518	567	616	756	-	-
	A(%)	-	33,4	32,0	33,1	1,50	-	-
$\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$	P	-	525	592	670	763	-	-
	A(%)	-	54,4	26,5	14,9	4,2	-	-
$\text{Zn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{WO}_4$	P	496	530	562	653	748	-	-
	A(%)	24,9	22,6	18,6	27,3	6,2	-	-
$\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,6}\text{WO}_4$	P	490	-	-	628	679	741	783
	A(%)	4,6	-	-	19,5	18,3	37,6	19,1
$\text{Zn}_{0,2}\text{Co}_{0,8}\text{WO}_4$	P	-	-	549	633	683	741	781
	A(%)	-	-	14,8	17,4	17,9	27,0	22,8
CoWO_4	P	490	-	-	648	700	752	787
	A(%)	2,5	-	-	29,6	26,5	22,1	18,9

P = posição da banda em nanômetros (nm)

A(%) = área analítica percentual da banda obtida da deconvolução da área total da banda de fotoluminescência.

4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

A análise das fotomicrografias eletrônica de varredura dos pós $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 2 h ilustrados nas Figuras 4.19a a 4.19g, mostra que a adição de cobalto conduz a grandes mudanças na morfologia e tamanho das partículas. A Figura 4.19a mostra que o ZnWO_4 apresenta aglomerados de partículas de formato cilíndrico pseudo-hexagonal e de tamanho em escala micrométrica muito variável, por exemplo, temos partículas com aproximadamente 0,94; 1,16 e 1,94 μm . Contudo, com o

aumento na concentração de cobalto (Figura 4.19b a 4.19g) há uma crescente coalescência e sinterização com formação de agregados, mudança de morfologia e tamanho das partículas. Por exemplo, na Figura 4.19b a composição $X = 0,2$ apresenta partículas com um formato retangular e tamanho em escala micrométrica também bastante variável 0,67; 1,39 e 1,67 μm . Na Figura 4.19f e 4.19g, relativa à composição $X = 1,0$ observa-se formação de agregados com partículas de formato lamelar com borda irregular e tamanho médio variável, por exemplo, 278; 556 e 833 μm (Figura 4.19f). Observa-se que estas partículas apresentam tamanho médio bem maior ($X = 1,0$) que as citadas anteriormente ($X = 0,0$ e $0,2$).

A moagem tem a finalidade de diminuir o tamanho das partículas e vem conseqüentemente facilitar a eliminação da fase orgânica a baixas temperaturas. Porém, essa eliminação ocorre através de uma reação de combustão concomitante ao tratamento térmico, produzindo grandes quantidades adicionais e localizadas de calor, o que conseqüentemente pode provocar um forte processo de sinterização. Logo, podemos observar que somente a moagem não é suficiente para evitar que as partículas sinterizem, sendo necessária à eliminação do carbono em baixas temperaturas, de modo que não haja no sistema zonas de aquecimento localizadas.

Acredita-se que a moagem facilitou o processo de sinterização neste trabalho, porque partículas menores levam a uma eliminação mais rápida do carbono a baixa temperatura, permitindo que na temperatura de tratamento térmico apenas a fase inorgânica determine a sinterização.

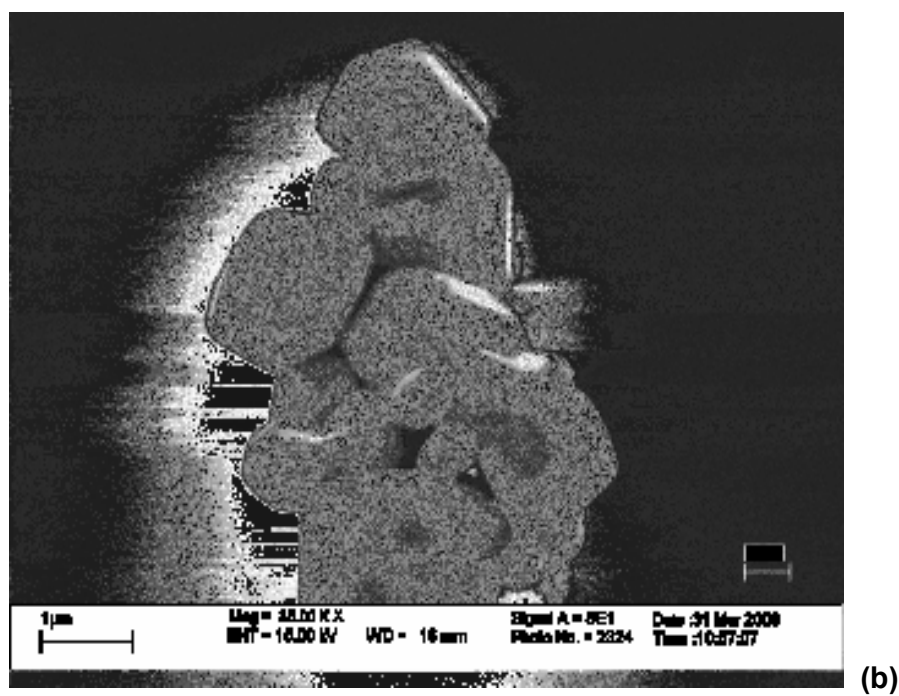
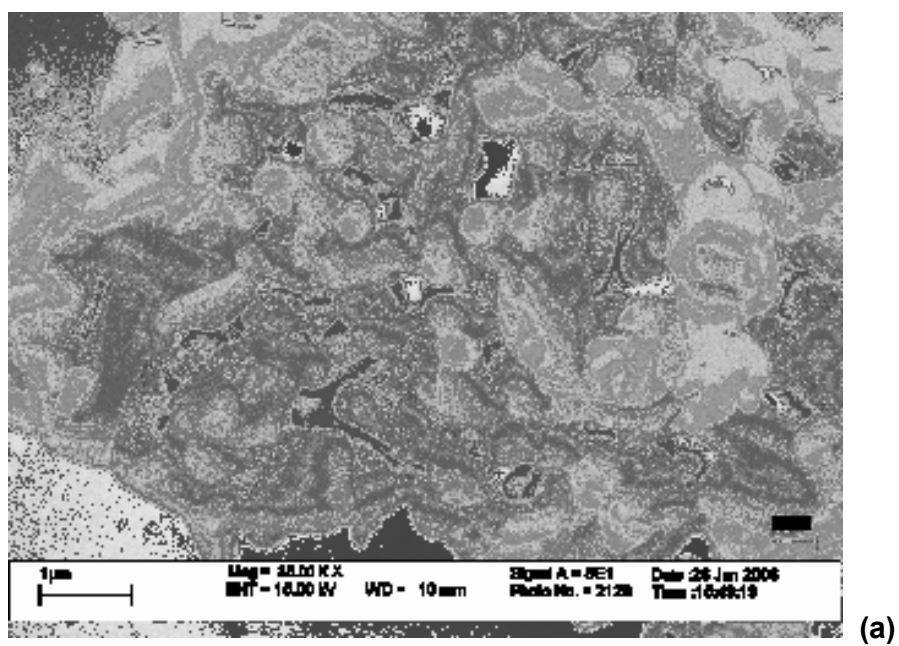
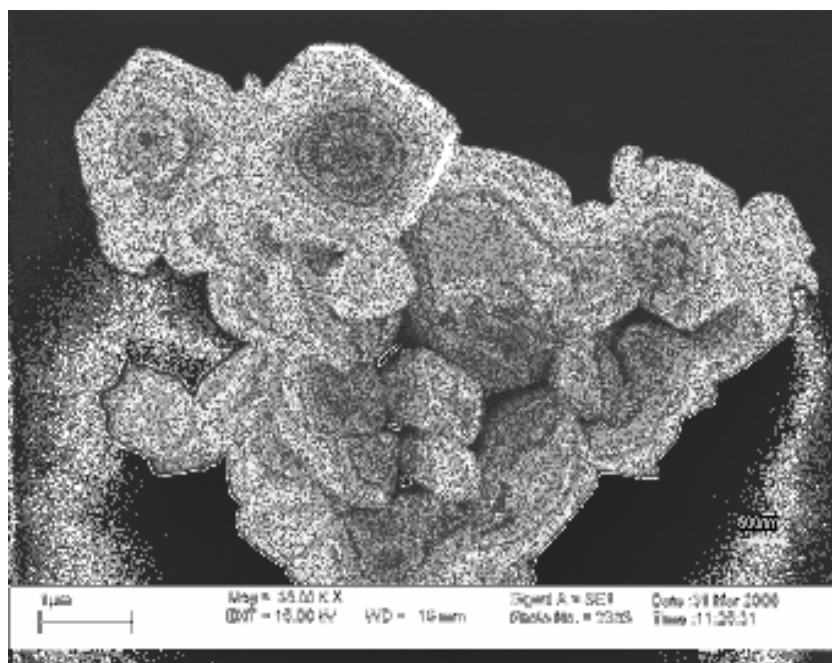
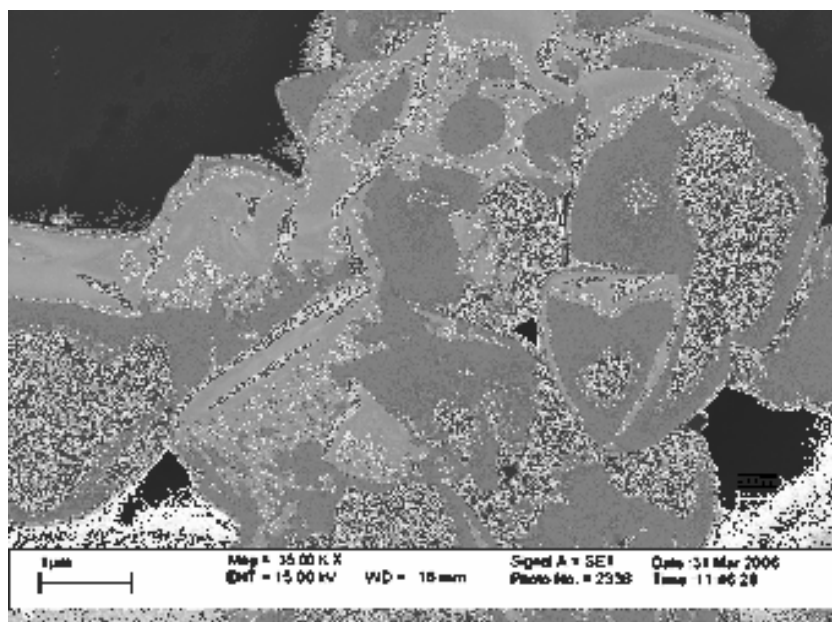


Figura 4.19: Fotomicrografia dos pós, tratados a 700 °C em ar: (a) ZnWO_4 ; (b) $\text{Zn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{WO}_4$.

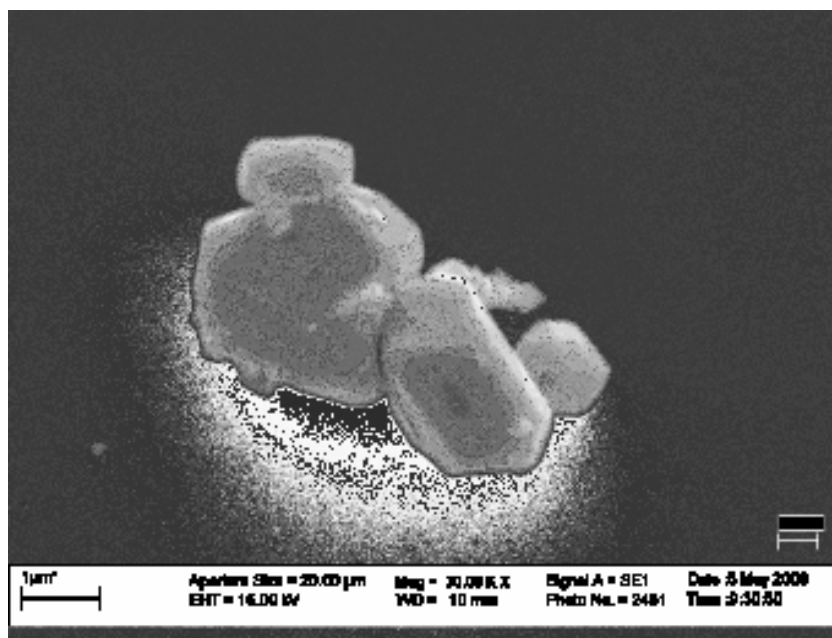


(c)

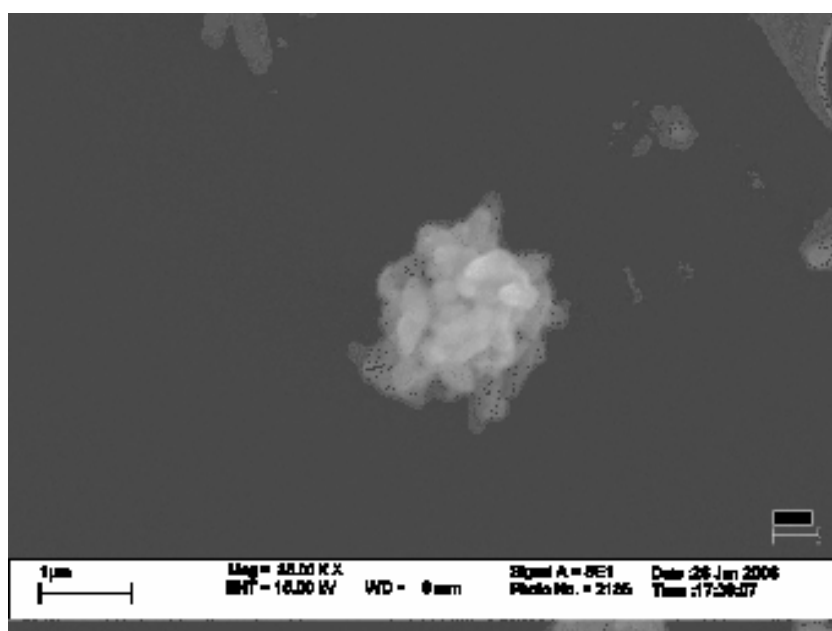


(d)

Figura 4.19: Fotomicrografia dos pós, tratados a 700 °C em ar: (c) $Zn_{0,6}Co_{0,4}WO_4$; (d) $Zn_{0,4}Co_{0,6}WO_4$.



(e)



(f)

Figura 4.19: Fotomicrografia dos pós, tratados a 700 °C em ar: (e) $Zn_{0,2}Co_{0,8}WO_4$; (f) $CoWO_4$.

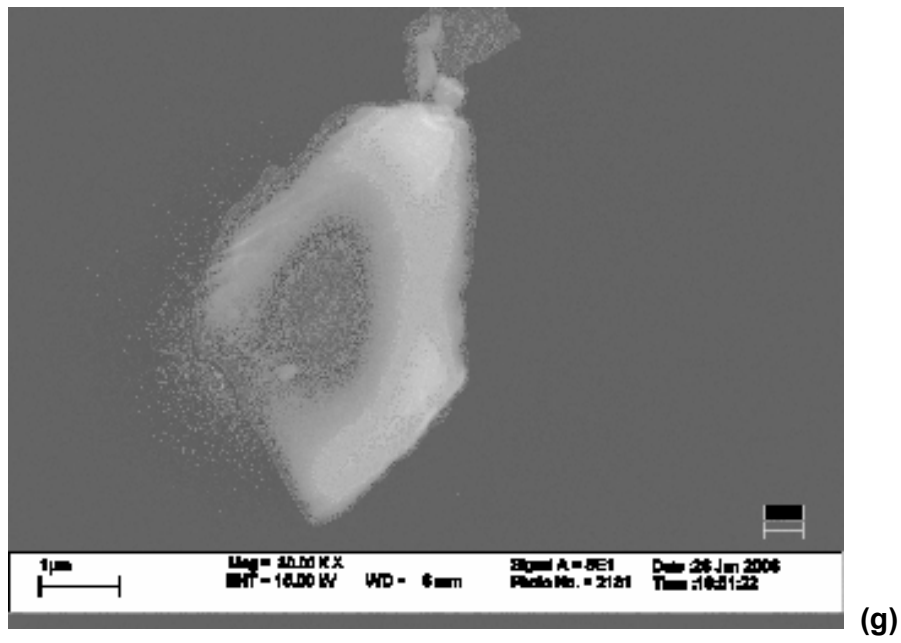
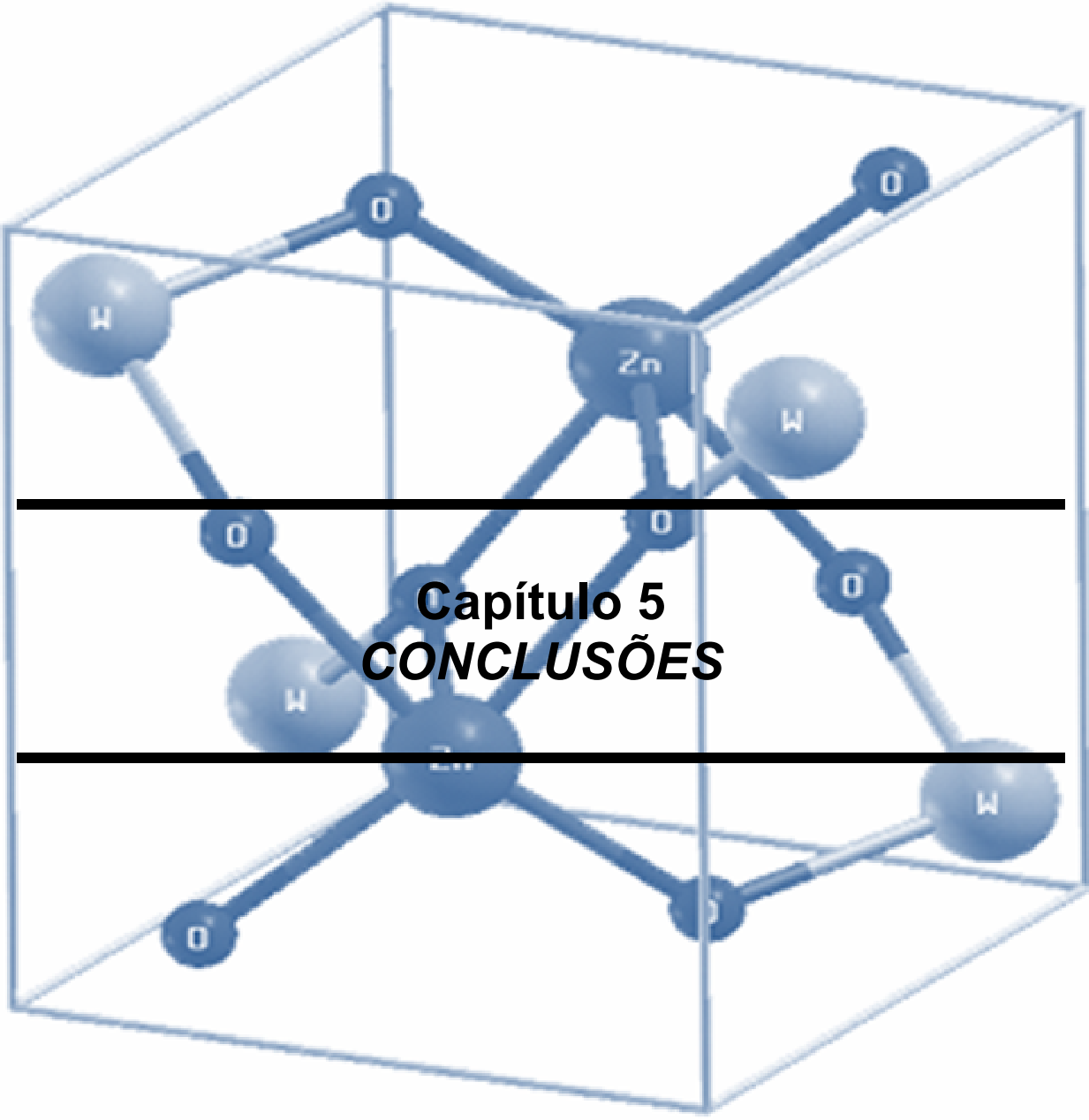


Figura 4.19: Fotomicrografia dos pós, tratados a 700 °C em ar: (g) CoWO₄.



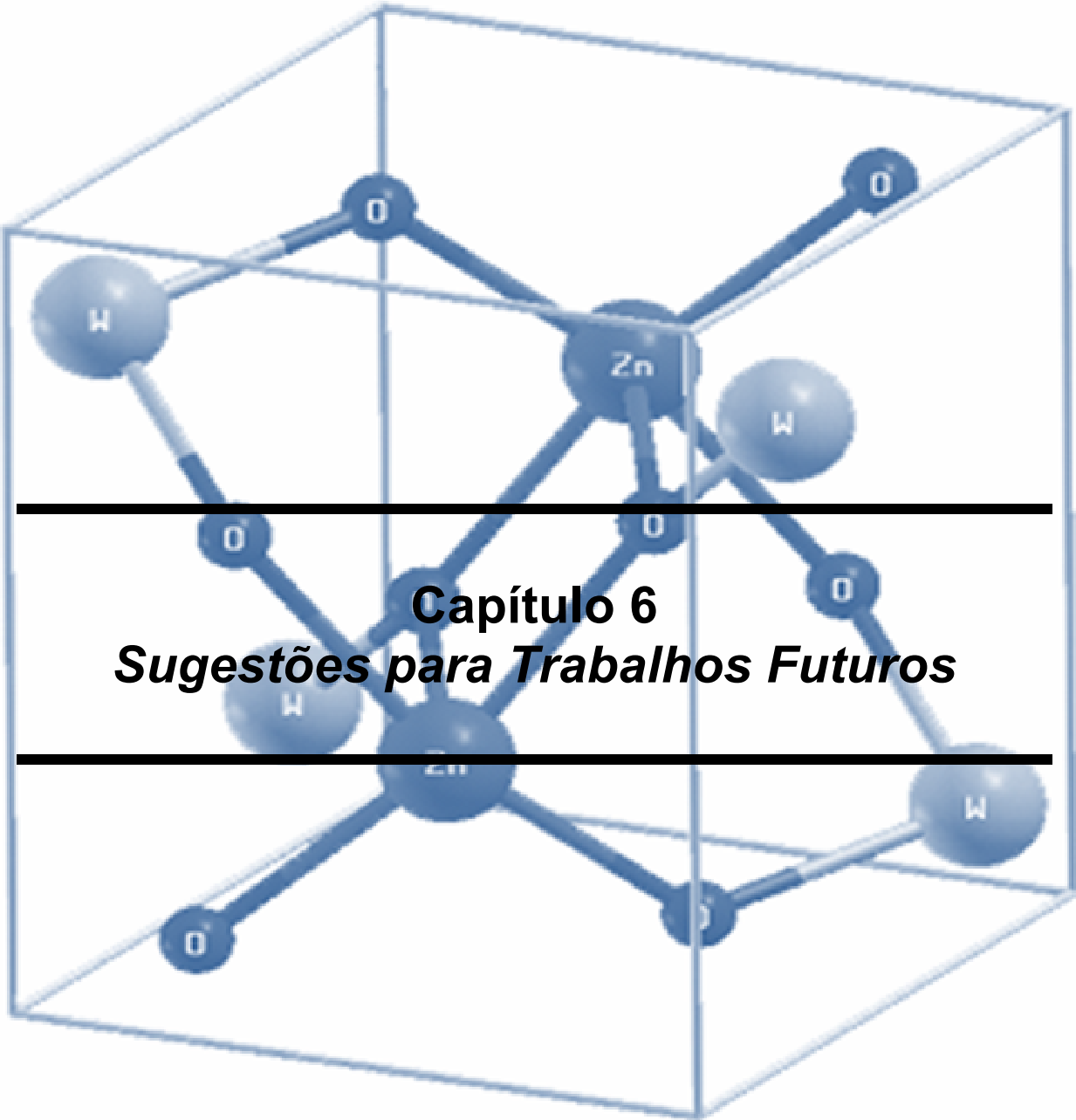
Capítulo 5
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

- Os pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ e 1.0) foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos com sucesso. Todas as amostras após a calcinação apresentaram-se cristalinas, monofásicas, com estrutura monoclínica do tipo wolframita.
- Os tungstatos obtidos em diferentes temperaturas apresentaram emissão fotoluminescente à temperatura ambiente, a máxima intensidade $500\text{ }^\circ\text{C}$ e depois diminui. O sistema $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ apresenta dois mecanismos que governam a fotoluminescência. Amostras ricas em zinco ($X = 0,0; 0,2; 0,4$) tem sua fotoluminescência em função da temperatura de tratamento que estabelece uma ordem/desordem “ideal” envolvendo grupos WO_6/ WO_4 criando níveis intermediários na região do “gap”. Para as amostras ricas em cobalto a fotoluminescência se deve aos defeitos Co^{3+} na banda de condução e W^{5+} na banda de valência na região do “gap”, induzidos pela oxidação do Co^{2+} .
- Na substituição do zinco por cobalto no sistema $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ há um deslocamento das bandas de emissão fotoluminescente para regiões de menor energia.
- A composição $Zn_{0.6}Co_{0.4}WO_4$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$) apresentou emissão fotoluminescente azul, verde, amarelo e vermelho, entretanto a literatura relata emissões fotoluminescente para tungstatos tipo wolframita apenas na região do azul e verde. Esse resultado foi evidenciado em função do aumento da concentração de cobalto. Contudo para valores de $X > 0,4$ ($500\text{ }^\circ\text{C}$) observou-se diminuição e

até desaparecimento das emissões azul, verde e amarelo e aumento das emissões no vermelho.

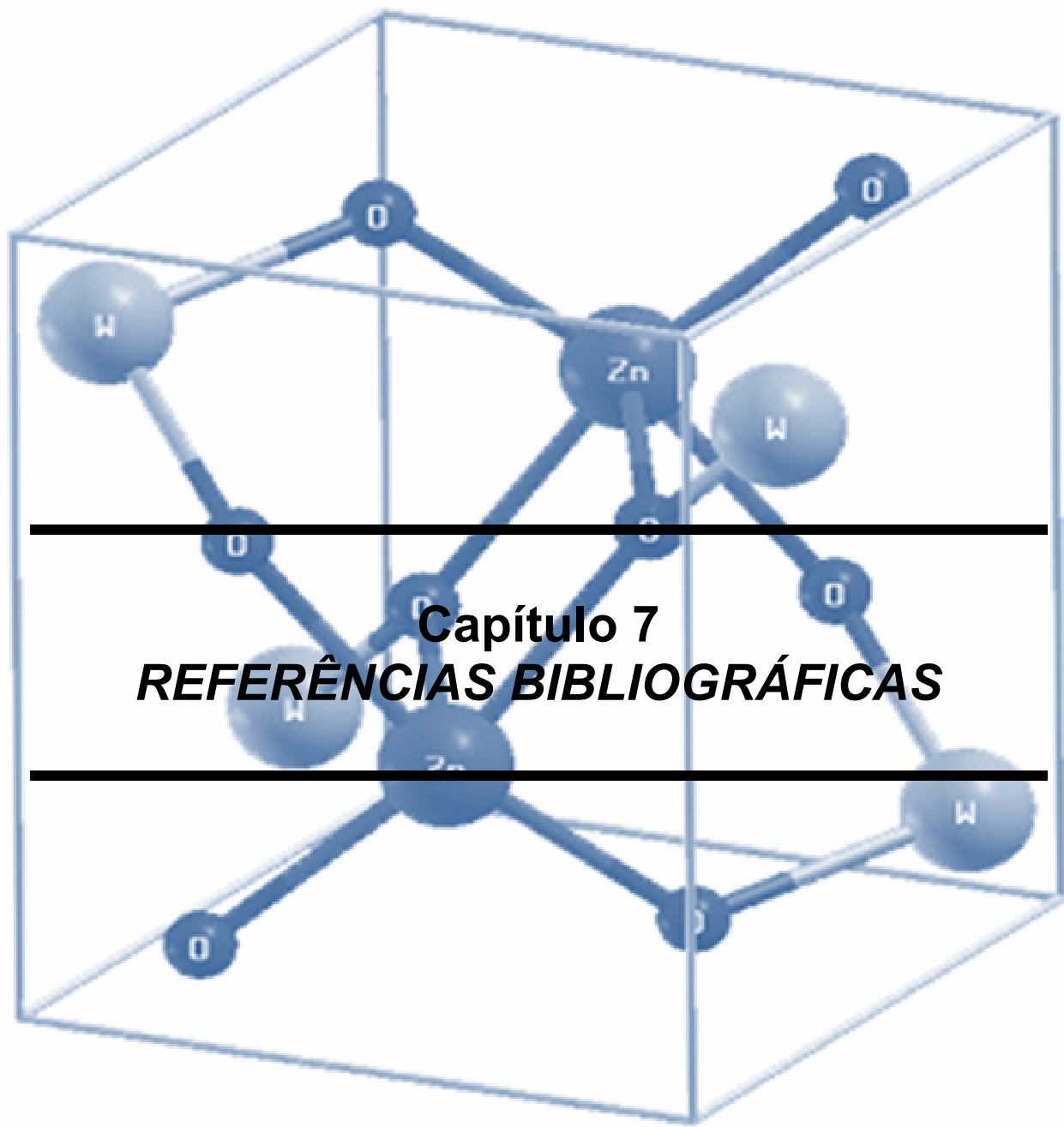
- Com a evolução do tratamento térmico o cobalto organiza o sistema a médio e longo alcance, contudo mesmo assim as amostras que contém cobalto têm maior fotoluminescência talvez pelo cobalto provocar e formar defeitos estruturais do tipo Co^{3+} e W^{5+} , na região do “gap”.
- A adição de cobalto ao sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{WO}_4$ ajuda a eliminação da fase orgânica, facilita o processo de coalescência e sinterização, modifica a morfologia, aumenta o tamanho das partículas e organiza o sistema a médio e alcance.



6. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para uma melhor compreensão do comportamento do sistema estudado no presente trabalho, sugere-se que sejam realizados alguns estudos posteriores.

- ❖ Realização de cálculo de Rietveld e mecânico quântico das amostras de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$.
- ❖ Avaliar a propriedade fotoluminescente dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ para as seguintes quantidades de cobalto $X = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e $1,00$. E temperaturas com intervalos menores de calcinação $400, 450, 500, 550, 600, 650$ e 700 °C.
- ❖ Estudar a propriedade fotoluminescente dos pós de $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados termicamente em atmosfera de oxigênio com diferentes tempos de moagem.
- ❖ Avaliar o efeito da dopagem com terra rara na fotoluminescência dos pós desordenados e cristalinos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ ($X = 0,0$ e $1,0$).
- ❖ Estudo das propriedades elétricas, por exemplo, a semi-condutividade dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$ tratados termicamente em atmosfera de oxigênio.
- ❖ Estudo da estabilidade fotoquímica dos pós $Zn_{1-x}Co_xWO_4$.



7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. LEITE, E.R.; CARRENÕ, N.L.V.; SANTOS, L.P.S.; RANGEL, J.H.; SOLEDADE, L.E.B.; LONGO, E.; VARELA, J.A.; LANCIOTTI, F.; CAMPOS, C.E.M.; PIZANI, P.S., Photoluminescence in amorphous TiO₂-PbO systems, *Appl. Phys. A.*, **73: 1, 2001**.
2. MURAKAMI, S.; HERREN, M.; RAU, D.; SAKURAY, T.; MORITA, M., Low-Temperature Luminescence and Energy Transfer Processes in Eu³⁺, Nd³⁺ and Cr-Doped Sol-Gel PLZT Ceramics, *Journal of Luminescence*, **83-84: 215, 1999**.
3. NASSAU, K. *The Physics and Chemistry of Color – The Fifteen Causes of Color*. New York: John Wiley & Sons, 1983.
4. PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; PONTES, F.M.; PARIS, E.C.; RANGEL, J.H.; LEE, E.J.H.; LONGO, E.; DELEGA, P.; VARELA, J.A., Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites, *Appl. Phys. Lett.*, **77: 824, 2000**.
5. SKOOG, D.A.; LEARY, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4th ed. Orlando: Saunders Colleg Publishing, 1992.
6. RACK, P.D.; HOLLOWAY, P.H., The structure, device physics, and material properties of thin film electroluminescent displays, *Mat. Sci. Eng.*, **R21: 171-219, 1998**.
7. CHO, W.S.; YOSHIMURA, M., Structural evolution and crystallized luminescent Sr_{1-x}Ca_xWO₄ solid-solution films prepared by an electrochemical method at room temperature, *J. Appl. Phys.*, **83: 518-523, 1998**.
8. GOLDBERG, P., *Luminescence of Inorganic Solids*, New York: Academic Press Inc., 1966.

9. KUZMIN, A.; PURANS, J., Local atomic and electronic structure of tungsten ions in AWO_4 crystals of scheelite and wolframite types, *Radiation Measurements*, **33: 583-586, 2001.**
10. KRÖGER, F.A. *Some Aspects of the Luminescence of Solids*. New York: Elsevier, 1948.
11. BLASSE, G. *Struct. Bondin.* Berlim: Springer- Verlag, 1980. V. 42.
12. RYABTSEV, N.G. *Materials of Quantum Electronics*. Moscou: Sovetskoe Radio, 1972.
13. ISHI, M.; KOBAYASHI, M., Single crystals for radiation detectors, *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* **23: 245, 1992.**
14. LAKE, B.; COWLEY, R.A.; TENNANT, D.A., A dimer theory of the magnetic excitations in the ordered phase of the alternating-chain compound CuWO_4 , *J. Phys. Condens. Matter.*, **49: 10951, 1997.**
15. MATHEW, T.; BATRA, N.M.; ARORA, S.K., Electrical conduction in CuWO_4 crystals, *J. Mater. Sci.*, **27: 4003, 1992.**
16. LEE, J.D. *Química Inorgânica não tão Concisa*. 4. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher LTDA, 1996.
17. *International Tables for Crystallography*, (Reidel, Boston), Edited by T. Hahn, 1987. Vol. A.
18. YE, X.; SHI, C.; GUO, C.; YANG, X.; GUO, L., The electronic energy states of PbWO crystals in the UV–VIS region, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **101-103: 637, 1999.**
19. ZHANG, Y.; HOLZWARTH, N.A.W.; WILLIAMS, R.T., Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 , *Phys. Rev. B*, **57: 12738-12750, 1998.**
20. BONANNI, M.; SPANHEL, L.; LERCH, M.; FÜGLEIN, E.; Müller, G., Conversion of Colloidal ZnO-WO_3 Heteroaggregates into Strongly Blue Luminescing ZnWO_4 Xerogels and Films, *Chem. Mater*, **10: 304, 1998.**

21. FORSYTH, J.B.; WILKINSON, C., The spatial distribution of magnetization in cobalt tungstate, CoWO_4 , J. Phys. Condens. Matter, **6**: 3073-3080, 1994.
22. GALLUCCI, E.; GOUTAUDIER, C.; BOURGEOIS, F.; BOULON, G.; COHEN-ADAD, M.T., Comprehensive study of third-order nonlinear tungstates: relationship between structural and vibrational properties in raman shifters, J. of Solid State Chemistry, **163**: 506-512, 2002.
23. HAZEN, R.M.; FINGER, L.W.; MARIATHASAN, J.W.E., High-pressure crystalchemistry of scheelite-type tungstates and molybdates, J. Phys. Chem. Solids, **46**: 253, 1985.
24. BLASSE, G.; SCHIPPER, W.J., Low-temperature photoluminescence of strontium and barium tungstate, Phys. Status Solidi A, **25**: K163, 1974.
25. GLASSER, R.; POMPE, W.; SCHARMANN, A., Defect luminescence in tungstates, J. Lumin., **40/41**: 343, 1988.
26. COLSON, D.; WONG, K.N., Overtone spectra of crystalline CaWO_4 : vibrational exciton density-of-states functions, Chem. Phys., **69**: 223, 1982.
27. BLASSE, G.; BOKKERS, G., Low-temperature decay-time measurements on the luminescence of calcium tungstate (CaWO_4), J. Solid State Chem., **49**: 126, 1983.
28. MÜRK, V.; NIKL, M.; MIHOKOVA, E.; NITSCH, K., A study of electron excitations in CaWO_4 and PbWO_4 single crystals, J. Phys. Condens. Matter, **9**: 249, 1997.
29. BLASSE, G., New Luminescent Materials, Chem. Mater., **1**: 294, 1989.
30. MAURERA, M.A. *Preparação de tungstatos cerâmicos do tipo scheelita com propriedades luminescentes*. Natal-RN, Programa de Pós-Graduação em Química, UFRN, 2002. Tese de doutorado, 120p
31. CHO, W.S.; YASHIMA, M.; KAKIHANA, M.; KUDO, A.; SAKATA, T.; YOSHIMURA, M.; Room-temperature preparation of the crystallized luminescent CaWO_4 films by electrochemical method, Appl. Phys. Lett., **66**: 1027-1029, 1995.

32. SAITO, S.; KUDO, A.; SAKATA, T., Synthesis of Tungstate Thin Films and Their Optical Properties, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**: 1241-1245, 1996.
33. BLISTANOV, A.A.; ZADNEPROVSKII, B.I.; IVANOV, M.A.; KOCHURIKHIN, V.V.; PETRAKOV, V.S.; YAKIMOVA, I.O., Luminescence of Crystals of Divalent Tungstates, *Phys. Properties of Crystals*, **50**: **319-325**, 2005.
34. HIZHNYI, Y.A.; NEDILKO, S.G.; NIKOLAENKO, T.N., Theoretical investigation of the luminescence centres in PbWO_4 and CdWO_4 crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **537**: **36-39** 2005.
35. YANLIN, H.; WENLIANG, Z.; XIQI, F., The effects of sequential annealing in air atmosphere on luminescence properties of PbWO_4 single crystal, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **133**: **39-45** 2003.
36. CANHAM, L.T.; HOULTON, M.R.; LEONG, W.Y.; PICKERING, C.; KEEN, J.M., Atmospheric impregnation of porous silicon at room temperature, *J. Appl. Phys.*, **70**: **422**, 1991.
37. CIACO, F.R.C.; PONTES, F.M.; PINHEIRO, C.D.; LEITE, E.R.; LAZARRO, R.S.; VARELA, J.A.; PASKOCIMAS, C.A.; SOUZA, A.G.; ELSON, L., O papel dos modificadores de rede na produção da fotoluminescência do CaWO_4 , *Cerâmica*, **50**: **43-49**, 2004.
38. ORHAN, E.; VARELA, J.A.; MAURERA, M.A.M.A.; SOUZA, A.G.; SANTOS, M.A.; PONTES, F.M.; LONGO, E.; MACHADO, M.A.C.; PIZANI, P.S.; ANDRÈS, J.; BÈLTRAN, A., Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis, *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: **1284-1291**, 2005.

39. ANICETE-SANTOS, M.; ORHAN, E.; MAURERA, M.A.M.A.; SIMÕES, L.P.G.; SOUZA, A.G.; PIZANI, P.S.; LEITE, E.R.; VARELA, J.A.; ANDRÉS, J.; BELTRÁN, A.; LONGO, E., Contribution of structural order-disorder to the green photoluminescence of PbWO_4 , *Physical Review A*, **75: 165105, 2007.**
40. PINHEIRO, C.D. *Estudo mecânico quântico de compostos com propriedades luminescentes*. São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 88p
41. LOU, Z.; HAO, J.; COCIVERA, M., Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 thin films prepared by spray pyrolysis, *Journal of Luminescence*, **99: 349–354, 2002.**
42. BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
43. KOTLOV, A. ; JÖNSSON, L.; KIRMC, M.; LUSHCHIK, A.; NAGIRNYI, V.; RIVKIN, E.; WATTERICH, A; ZADNEPROVSKIE, B. I., Luminescence study of self-trapped holes in pure and Fe- or Mo-doped ZnWO_4 crystals, *Radiation Measurements*, **38: 715 – 718, 2004.**
44. JIA, R.P.; ZHANG, G.X.; WU, Q.S.; DING, Y.P., ZnWO_4 - TiO_2 composite nanofilms: Preparation, morphology, structure and photoluminescent enhancement, *Materials Letters*, **61: 1793–1797, 2007.**
45. MIKHAILIK, V.B.; KRAUS, H.; MILLER, G.; MYKHAYLYK, M.S.; WAHL, D.; Luminescence of CaWO_4 , CaMoO_4 , and ZnWO_4 scintillating crystals under different excitations, *J. Appl. Phys.*, **97: 083523, 2005.**
46. DAFINOVA, R.; PAPAZOVA, K.; BOJINOVA, A., The influence of sulphate, chloride and iodide ions of the zinc tungstate blue emission band, *Journal of Materials Science Letters*, **17: 237-239, 1998.**
47. DATURI, M.; BUSCA, G.; BOREL, M.M.; LECLAIRE, A.; PIAGGIO, P.; Vibrational and XRD Study of the System CdWO_4 - CdMoO_4 , *J. Phys. Chem. B*, **101: 4358-4369, 1997.**

48. CHEN, S.J.; ZHOU, J.H.; CHEN, X.T.; LI, J.; LI, L.H.; HONG, J.M.; XUE, Z.; YOU, X.Z., Fabrication of nanocrystalline $ZnWO_4$ with different morphologies and sizes via hydrothermal route, *Chemical Physics Letters*, **375: 185–190, 2003.**
49. SUNDARAM, R.; NAGARAJA, K.S., Electrical and humidity sensing properties of lead(II) tungstate–tungsten(VI) oxide and zinc(II) tungstate–tungsten(VI) oxide composites, *Materials Research Bulletin*, **39: 581–590, 2004.**
50. SHANG, H.; WANG, Y.; MILBRATH, B.; BLISS, M.; CAO, G., Doping effects in nanostructured cadmium tungstate scintillation films, *Journal of Luminescence*, **121: 527–534, 2006.**
51. OLIVEIRA, A.L.M.; FERREIRA, J.M.; SILVA, M.R.S.; BRAGA, G.S.; SOLEDADE, L.E.B.; MAURERA, M.A.; PASKOCIMAS, C.A.; LIMA, S.J.G.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G., Yellow $Zn_xNi_{1-x}WO_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method, *Dyes and Pigments*, **xx: 1 e 7, 2007. doi:10.1016/j.dyepig.2007.05.004.**
52. PECHINI, M.. US Patent No 3.660.697 (1967).
53. BERNARDI, M.I.B. *Desenvolvimento de filmes de SnO_2* . São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2001. Tese de doutorado
54. TAI, L.W; LESSING, P.A., Modified Resin Intermediate Processing of Perovskite Powders .1. Optimization of Polymeric Precursors, *J. Mat. Res.*, **7: 502, 1992.**
55. LESSING, P.A., Mixed Oxide Power Via Polymeric Precursors, *Ceramic Bulletin*, **68: 1002, 1989.**
56. CULLITY, B. D., *Elements of X ray diffraction*, 3^a Ed., New York, AW Publish, **1967.**

57. PAIVA-SANTOS, C.O.; MASCARENHAS, Y.P.; EIRAS, J.A., Influência da adição de La e Sr nos parâmetros estruturais do PbTiO_3 , *Cerâmica*, **35: 153, 1989.**
58. WOOD, D.L.; TAUC, J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, **5: 3144, 1972.**
59. GOUVEIA, D.S.; ROSENHAIM, R.; LIMA, S.J.G.; LONGO, E.; SOUZA, A.G.; SANTOS, I.M.G., The Characterization of $\text{Co}_x\text{Zn}_{7-x}\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ Spinel Obtained by the Pechini Method. *Materials Research*, **8(2): 213-219, 2005.**
60. SANTOS, C.C.L. *Efeito do Teor de Cobalto na Cor de Espinélios $\text{Zn}_{2-x}\text{Co}_x\text{TiO}_4$* . João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2008. Dissertação de mestrado, 81p
61. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 6ª Edição. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2000.
62. NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York: John Wiley & Sons, 1986.
63. NYQUIST, R.A.; KAGEL, R.O. *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, London: Academic Press, Inc., 1971.
64. HANUZA, J.; MACZKA, M.; VAN DER MASS, J.H., Vibrational Properties of Double Tungstates of the $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{WO}_4)_2$ Family ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Bi, Cr}$). *Journal of Solid State Chemistry*, **117:177-188, 1995.**
65. PÔRTO, S.L. *Influência dos Modificadores de Rede nas Propriedades Estruturais e Ópticas no Sistema $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$* . João Pessoa-PB, Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB, 2004. Tese de doutorado, 95p
66. ZHANG, G.; JIA, R.; WU, Q., Preparation, structural and optical properties of AWO_4 ($\text{A} = \text{Ca, Ba, Sr}$) nanofilms, *Materials Science and Engineering B*, **128: 254–259, 2006.**

67. JIA, P.Y.; LIU, X.M.; LI, G.Z.; YU, M.; Fang, J.; Lin, J., Sol-gel synthesis and characterization of $\text{SiO}_2@ \text{CaWO}_4$, $\text{SiO}_2@ \text{CaWO}_4:\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ core-shell structured spherical particles, *Nanotechnology*, **17**: 734–742, 2006.
68. BANERJEE, S.; KIM, D.I.; ROBINSON, R.D.; HERMAN, I.P., Observation of Fano asymmetry in Raman spectra of SrTiO_3 and $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ perovskite nanocubes. *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 223130, 2006.
69. KLOPROGGE, J.T.; WEIER, M.L.; DUONG, L.V.; FROST, R.L., Microwave-assisted synthesis and characterisation of divalent metal tungstate nanocrystalline minerals: ferberite, hübnerite, sanmartinite, scheelite and stolzite, *Materials Chemistry and Physics*, **88**: 438–443, 2004.
70. FOMICHEV, V.V.; KONDRATOV, O.I., Vibrational spectra of compounds with the wolframite structure, *Spectrochim. Acta A*, **50A**: 1113, 1994.
71. LESNE, J.P.; CAILLET, P., Theoretical and experimental Study of vibrations of compounds with wolframite structure, *Ann. Chim. (Paris)*, **9**: 57, 1974.
72. KINGERY, W.D; BIRNIE, D; CHIANG, Y.M. *Physical Ceramics*. United States of America: John Wiley & Sons, Inc., 1997.
73. PEREIRA, L.G.; SOLEDADE, L.E.B.; FERREIRA, J.M.; LIMA, S.J.G.; FERNANDES JR. V.J.; ARAÚJO, A.S.; PASKOCIMAS, C.A.; LONGO, E.; SANTOS, M.R.C.; SOUZA, A.G.; SANTOS I.M.G., Influence of doping on the preferential growth of $\alpha\text{-MoO}_3$, *Journal of Alloys and Compounds*, **xxx** (2007) xxx–xxx. doi:10.1016/j.jallcom.2007.04.267.
74. LENGLET, M., Iono-covalent character of the metal-oxygen bonds in oxides: a comparison of experimental and theoretical data, *Active and Passive Elec. Comp.*, **27**: 1–60, 2004.
75. REY, J. F. Q.; MUCCILLO, E. N. S., Parâmetros de Rede Em Condutores De Íons Oxigênio Com Estrutura Fluorita: Estudo Da Solução Sólida Céria-Ítria, *Cerâmica*, **48**: 307, 2002.

76. LUCENA, P. R.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LONGO, E.; PIZANI, P. S.; LAZARO S. R.; SOUZA, A. G. e SANTOS, I. M. G., Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, *Cerâmica*, **50: 138-144, 2004.**
77. SOLEDADE, L.E.B. *Fotoluminescência de SrTiO₃ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb*, São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de doutorado, 129p
78. YANG, F.; WANG, H.; WEI, Y.; LU, X., Optical and thermal properties of Co²⁺:ZnWO₄ crystal, *Journal of Applied Physics*, **100: 103514, 2006.**
79. KUSHIDA, K.; KURIYAMA, K., Narrowing of the Co-3d band related to the order–disorder phase transition in LiCoO₂, *Solid State Communications*, **123: 349–352, 2002.**
80. KIM, K.J.; KIM, H.K.; PARK, Y.R.; AHN, G.Y.; KIM, C.S.; PARK, J.Y., Mössbauer and optical investigation of Co_{3-x}Fe_xO₄ thin films grown by sol–gel process, *Hyperfine Interact*, **169:1363–1369, (2006).** DOI: **10.1007/s10751-006-9452-9.**
81. VELU, S.; SUZUKI, K.; HASHIMOTO, S.; SATOH, N.; OHASHI F.; TOMURA, S., The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. *Journal Materials Chemistry*, **11: 2049-2060, 2001.**
82. ROSS-MEDGAARDEN, E.I.; WACHS, I.E., Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **111: 15089-15099, 2007.**
83. CERRI, J.A. *Efeito do CoO e MnO₂ na sinterização do SnO₂*. São Carlos-SP, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, UFSCar, 1997. Dissertação de mestrado, 92p

84. GAO, R.; DAI, W.L.; YANG, X.; LI, H.; FAN, K., Highly efficient tungsten trioxide containing mesocellular silica foam catalyst in the O-heterocyclization of cycloocta-1,5-diene with aqueous H₂O₂, *Applied Catalysis A: General*, **332**: 138–145, 2007.
85. LIN, B.Z.; LI, Z.; XU, B.H.; HE, L.W.; LIU, X.Z.; DING, C., First Strandberg-type polyoxotungstate compound: Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid (H₂en)(Hen)₂[H₂P₂W₅O₂₃]₅.42H₂O, *Journal of Molecular Structure*, **825**: 87–92, 2006.
86. LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LEE, E. J. H.; AGUIAR, R.; LONGO, E.; PONTES, D. S. L.; NUNES, M. S. J.; MACEDO, R.; PIZANI, P. S.; LANCIOTTI Jr., F.; BOSCHI, T. M.; VARELA, J. A.; PASKOCIMAS, C. A., A Novel approach for the development of photoluminescent material, *Applied Physics A*, **74**: 529-532, 2002.