



**José Paulo Jesus  
Rainho**

**Titanossilicatos dopados com terras raras:  
síntese, caracterização estrutural e óptica**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, do Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Rui Manuel Amaral de Almeida, Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa.



## **o júri**

presidente

**Doutor José Carlos da Silva Neves**

Professor Catedrático do Departamento de Electrónica e Telecomunicações da Universidade de Aveiro

**Doutor Rui Manuel Amaral de Almeida**

Professor Catedrático do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

**Doutora Maria Filipa Gomes Ribeiro**

Professora Associada do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa

**Doutor João Carlos Matias Celestino Gomes da Rocha**

Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutora Maria Estela Miranda Faustino Malaquias Pereira**

Professora Catedrática do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

**Doutor Luís António Ferreira Martins Dias Carlos**

Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro



## agradecimentos

Desejo expressar os meus mais sinceros agradecimentos ao Professor Doutor João Rocha pela orientação desta tese, bem como pelos seus valiosos ensinamentos e apoio constante que sempre me dispensou ao longo da realização deste trabalho. Louvo o seu sentido crítico, assim como o seu dinamismo recheado de boa disposição com que sempre me presenteou.

Ao Professor Doutor Luís Carlos pela orientação científica, ensinamentos, apoio e amizade prestados ao longo da realização deste trabalho.

Ao Professor Doutor Rui Almeida pela orientação científica, apoio e disponibilidade prestada a todas as minhas solicitações.

Gostaria também de agradecer o contributo fundamental dado a esta tese pelo Doutor Martyn Pillinger na realização das experiências de EXAFS; ao Doutor Sidney Ribeiro pela realização das medidas de tempos de vida do  $\text{Er}^{3+}$ ; ao Doutor Artur Ferreira pela disponibilidade em tentar resolver a estrutura da narsarsukite; ao Doutor Zhi Lin pela síntese de algumas amostras; à Dr<sup>a</sup> Cláudia Morais pela realização das medidas de  $^{23}\text{Na}$  MQ MAS-FAM II; e ao Professor Doutor Celso Gomes pela ajuda e pelo equipamento utilizado na determinação dos índices de refração.

A todos os meus colegas da Física, nomeadamente, Rute, Rui, Sérgio, Ana, Miguel, Barroso e Rosário, agradeço a amizade e o bom ambiente de trabalho que sempre me proporcionaram. De igual modo gostaria também de agradecer a disponibilidade e ajuda sempre prestada pela D<sup>a</sup> Lurdes, D<sup>a</sup> Amélia, Sr. Reis, Sr. Ivo, Sr. Miguel Rocha e Sr. Júlio Gonçalves.

A todos os meus colegas da Química, nomeadamente, Lin, Paula Brandão, Paula Ferreira, Duarte, Luísa Paula, Anabela, Marta, Cláudia e João Madureira, agradeço a amizade e ajuda sempre dispensada.

Gostaria também de agradecer a todo o pessoal técnico, nomeadamente, Doutor Jorge Soares, Sr. Januário, Dr<sup>a</sup> Paula Esculcas, Dr<sup>a</sup> Celeste Azevedo, Sr. Morais, Doutor Augusto Lopes e Doutora Rosário Soares.

Ao INESC de Lisboa e ao Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa a disponibilidade de instalações e equipamentos necessários à realização de algumas sínteses de sol-gel e medidas de espectroscopia de Raman.

Ao Departamento de Física e ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro pelas condições disponibilizadas durante à realização deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a bolsa de doutoramento (PRAXIS/4/4.1/BD/4200).

Por fim, desejo exprimir a minha eterna gratidão à minha família, aos meus Pais, à minha irmã e à minha Sogra, por toda a ajuda e encorajamento.

Dedico esta tese à Sara,  
que esteve sempre ao meu lado,  
e aos meus filhos,  
João Tiago e Nuno Filipe.



## resumo

Esta tese tem como principal objectivo a síntese e a caracterização estrutural e óptica de alguns titanossilicatos dopados com terras raras.

As técnicas de caracterização utilizadas nesta tese foram a difracção de raios-X de pós, a microscopia electrónica de varrimento, a análise térmica diferencial, a análise química elementar, e as espectroscopias de luminescência, ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, reflectância difusa de UV-vis e absorção de raios-X estendida à estrutura fina.

Os titanossilicatos vítreos foram sintetizados pelo processo sol-gel, enquanto que os titanossilicatos cristalinos microporosos foram obtidos por síntese hidrotérmica.

O estudo do comportamento estrutural e vibracional dos titanossilicatos não dopados preparados pelo processo sol-gel permitiu obter informação sobre o tipo de condensação, homogeneidade química, e ambiente local dos átomos de silício. Foi, também, estudada a influência da temperatura de tratamento térmico e do teor em titânio na estrutura destes materiais, nomeadamente, no grau de homocondensação (ligações Si–O–Si e Ti–O–Ti) e heterocondensação (Si–O–Ti).

O estudo em função da temperatura de tratamento térmico do titanossilicato microporoso ETS-10,  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , permitiu identificar as temperaturas às quais ocorrem o colapso estrutural, a cristalização numa fase densa análoga ao mineral narsarsukite  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}]$ , e a fusão.

Foi também desenvolvido um método de preparação de novos materiais luminescentes, i.e., titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e com  $\text{Eu}^{3+}$ . As principais etapas deste método são a síntese do ETS-10, a permuta dos catiões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  residentes nos poros do ETS-10 por  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ , e o tratamento térmico do material dopado.

Os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e com  $\text{Eu}^{3+}$  foram caracterizados estrutural e opticamente (índices de refração, energias de hiato, espectros de emissão, excitação, e tempos de vida). Verificou-se que estes novos fósforos mantêm a integridade estrutural dos titanossilicatos não dopados e que os iões  $\text{Ln}^{3+}$  estão incorporados nas suas estruturas.

A análise por EXAFS dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  sugere que estes iões substituem isomorficamente os iões  $\text{Na}^+$  no ETS-10, e os iões  $\text{Ti}^{4+}$  na narsarsukite sintética. Este estudo também revelou que não existem correlações  $\text{Er}\cdots\text{Er}$  nas amostras estudadas.

As medidas de luminescência dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  permitiram verificar a existência de dois ambientes locais para o ião  $\text{Eu}^{3+}$ . No caso da narsarsukite sintética dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , foi possível obter informação sobre a natureza da ligação  $\text{Eu}\text{--}\text{O}$  para cada um dos dois ambientes.





## abstract

The aim of this thesis is the synthesis and structural and optical characterisation of some rare-earth doped titanosilicates.

The characterisation techniques used in this thesis are powder X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential thermal analysis, elemental chemical analysis, and luminescence, nuclear magnetic resonance, Raman, infrared, diffuse reflectance UV-vis and EXAFS spectroscopies.

Glassy titanosilicates were synthesised by the sol-gel process, while microporous crystalline titanosilicates were obtained by hydrothermal synthesis.

The study of the vibrational and structural behaviour of non-doped titanosilicates prepared by sol-gel process yielded information on the condensation type, chemical homogeneity, and local environment of silicon atoms. The influence of thermal treatment and titanium content on the structure of these materials, namely, in the degree of homocondensation (Si–O–Si e Ti–O–Ti) and heterocondensation (Si–O–Ti) were also studied.

The study with the thermal treatment of the microporous titanosilicate ETS-10 [(Na,K)<sub>2</sub>TiSi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>·4H<sub>2</sub>O], allowed the identification of the temperatures at which the structural collapse, the crystallisation in dense phase analogue of the mineral narsarsukite [(Na,K)<sub>2</sub>TiSi<sub>4</sub>O<sub>11</sub>], and the fusion occur.

A method to prepare new luminescent materials, i.e., Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>-doped titanosilicates was also developed. The main steps of this method are the synthesis of ETS-10, the ion exchange of Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> present in the pores of this material by Er<sup>3+</sup> or Eu<sup>3+</sup>, and the thermal treatment of the doped materials.

Titanosilicates doped with Er<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> were structurally and optically (refraction index, gap energies, emission, excitation and lifetime spectra) characterised. It was found that these new phosphorous keep the structural integrity of the undoped titanosilicates and that the Ln<sup>3+</sup> ions are incorporated in their structures.

The EXAFS analysis of the Er<sup>3+</sup>-doped titanosilicates suggests that the isomorphously Er<sup>3+</sup> ions substitute Na<sup>+</sup> in ETS-10, and Ti<sup>4+</sup> in synthetic narsarsukite. This study also revealed that there is no Er<sup>3+</sup>–Er correlation in all studied samples.

Luminescence measurements performed on all Eu<sup>3+</sup>-doped titanosilicates showed the existence of two local environments for the Eu<sup>3+</sup> ion. In Eu<sup>3+</sup>-doped narsarsukite, it was possible to infer the type of Eu–O bonding to each one of the two environments.



# Índice

<b>Júri</b> .....	iii
<b>Agradecimentos</b> .....	v
<b>Resumo</b> .....	vii
<b>Abstract</b> .....	ix
<b>Índice</b> .....	xi
<b>Lista de Publicações</b> .....	xvii
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	xix
<b>Lista de Figuras</b> .....	xxi
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xxv
<b>Preâmbulo</b> .....	xxvii

## Capítulo 1 – Introdução

1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Titanossilicatos densos dopados com terras raras.....	2
1.3 – Titanossilicatos microporosos dopados com terras raras.....	4
1.3.1– Peneiros moleculares.....	4
1.3.1.1 – Zeólitos.....	7
1.3.1.2 – Titanossilicatos microporosos.....	9
1.3.2 – Materiais microporosos dopados com terras raras.....	15
1.4 – Referências.....	17

## Capítulo 2 – Iões lantanídeos

2.1 – Introdução.....	28
2.2 – Configuração electrónica.....	28
2.3 – Níveis de energia dos iões livres.....	33
2.4 – Níveis de energia dos iões num ambiente químico.....	35

2.5 – Transições intra- $4f^N$ .....	40
2.5.1 – Transições dipolares eléctricas.....	41
2.5.2 – Transições dipolares magnéticas.....	42
2.6 – Leis de decaimento e tempos de vida.....	43
2.7 – Transições radiativas e não radiativas.....	44
2.8 – Referências.....	48

## Capítulo 3 – Técnicas experimentais

3.1 – Introdução.....	52
3.2 – Luminescência.....	52
3.2.1 – Fontes de excitação.....	53
3.2.2 – Monocromadores e espectrómetros.....	55
3.2.3 – Detectores e fotomultiplicadores.....	58
3.2.4 – Condições experimentais.....	59
3.2.4.1 – Fotoluminescência na região do visível.....	60
3.2.4.2 – Fotoluminescência na região do infravermelho.....	63
3.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	65
3.3.1 – Condições experimentais.....	70
3.4 – Espectroscopia de Raman.....	71
3.4.1 – Condições experimentais.....	74
3.5 – Outras técnicas utilizadas.....	74
3.5.1 – Difracção de raios-X de pós.....	74
3.5.2 – Espectroscopia de infravermelho.....	75
3.5.3 – Reflectância difusa de UV-vis.....	75
3.5.4 – Microscopia electrónica de varrimento.....	75
3.5.5 – Análise térmica diferencial.....	75
3.5.6 – Análise química elementar.....	76
3.5.7 – EXAFS.....	76
3.6 – Referências.....	78

## Capítulo 4 – Titanossilicatos vítreos

4.1 – Introdução.....	82
4.2 – Síntese.....	83
4.3 – Tratamento térmico.....	85

4.4 – Caracterização estrutural.....	86
4.4.1 – Difracção de raios-X de pós.....	86
4.4.2 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si.....	89
4.4.3 – Espectroscopia de Raman.....	94
4.4.4 – Espectroscopia de infravermelho.....	97
4.5 – Conclusões.....	100
4.6 – Referências.....	101

## Capítulo 5 – Titanossilicatos cristalinos

5.1 – Introdução.....	104
5.2 – Síntese.....	106
5.3 – Tratamento térmico.....	108
5.4 – Transformação estrutural do ETS-10.....	109
5.4.1 – Estrutura da narsarsukite.....	109
5.4.2 – Caracterização estrutural.....	110
5.4.2.1 – Análise térmica diferencial.....	110
5.4.2.2 – Difracção de raios-X de pós.....	111
5.4.2.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si e <sup>23</sup> Na.....	112
5.4.2.4 – Microscopia electrónica de varrimento.....	115
5.4.2.5 – Espectroscopia de Raman.....	116
5.4.2.6 – Espectroscopia de infravermelho.....	117
5.4.3 – Caracterização óptica sumária.....	119
5.4.3.1 – Índice de refacção.....	119
5.4.3.2 – Reflectância difusa de UV-vis.....	120
5.4.3.3 – Fotoluminescência.....	122
5.4.3.4 – Tempos de vida.....	124
5.5 – Conclusões.....	124
5.6 – Referências.....	126

## Capítulo 6 – Titanossilicatos dopados com érbio

6.1 – Introdução.....	130
6.2 – Novo método de preparação de materiais luminescentes.....	131
6.2.1 – Síntese.....	132
6.2.2 – Permuta iónica.....	133

6.2.3 – Tratamento térmico.....	133
6.3 – Caracterização estrutural.....	134
6.3.1 – Análise térmica diferencial.....	134
6.3.2 – Difracção de raios-X de pós.....	134
6.3.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si.....	136
6.3.4 – Espectroscopia de EXAFS.....	138
6.3.5 – Espectroscopia de Raman.....	147
6.4 – Caracterização óptica.....	149
6.4.1 – Fotoluminescência.....	149
6.4.1.1 – Espectros de excitação.....	149
6.4.1.2 – Espectros de emissão.....	151
6.4.2 – Tempos de vida.....	162
6.5 – Conclusões.....	163
6.6 – Referências.....	166

## **Capítulo 7 – Titanossilicatos dopados com európio**

7.1 – Introdução.....	172
7.2 – Síntese.....	173
7.2.1 – Via hidrotérmica.....	173
7.2.2 – Via sol-gel.....	174
7.3 – Caracterização estrutural.....	174
7.3.1 – Análise térmica diferencial.....	174
7.3.2 – Difracção de raios-X de pós.....	175
7.3.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si.....	176
7.3.4 – Espectroscopia de Raman.....	178
7.4 – Caracterização óptica.....	179
7.4.1 – Fotoluminescência.....	179
7.4.1.1 – Espectros de excitação.....	179
7.4.1.2 – Espectros de emissão.....	182
7.4.2 – Tempos de vida.....	197
7.5 – Conclusões.....	204
7.6 – Referências.....	206

## **Capítulo 8 – Conclusão**

8.1 – Síntese de resultados.....	212
8.2 – Trabalho futuro.....	214

## **Apêndice**

A.1 – Dados suplementares de EXAFS.....	218
-----------------------------------------	-----





# Lista de Publicações

(resultantes da presente dissertação)

- Journal of Luminescence **87-89**, 1083 (2000)  
*New phosphors based on  $\text{Eu}^{3+}$ -doped microporous titanosilicates*  
J. P. Rainho, L. D. Carlos e J. Rocha
- Journal of Materials Chemistry **10**, 1371 (2000)  
*Photoluminescence of new  $\text{Er}^{3+}$ -doped titanosilicate materials*  
J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida
- Journal of Materials Research **16** (8), 2369 (2001)  
 *$^{29}\text{Si}$  nuclear-magnetic-resonance and vibrational spectroscopy studies of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  powders prepared by the sol-gel process*  
J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos e R. M. Almeida
- Journal of Materials Chemistry **12**, 1 (2002)  
*Local  $\text{Er(III)}$  environment in luminescent titanosilicates prepared from microporous precursors*  
J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida e J. Rocha
- Journal of Sol-Gel Science and Technology, em impressão.  
*Synthesis and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped narsarsukite prepared by the sol-gel process*  
J. P. Rainho, Z. Lin, J. Rocha e L. D. Carlos



## Lista de Abreviaturas

CP	Polarização cruzada (do inglês “ <i>cross-polarization</i> ”)
MAS	Rotação segundo o ângulo mágico (do inglês “ <i>magic angle spinning</i> ”)
RMN	Ressonância magnética nuclear
CP/MAS	Polarização cruzada combinada com rotação segundo o ângulo mágico
DRX	Difracção de raios-X
ATD	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier
ICP–AES	Espectroscopia de emissão atômica induzida por plasma (do inglês “ <i>Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i> ”)
ppm	Parte por milhão
MEV	Microscopia electrónica de varrimento
UV	ultra-violeta
FWHM	Largura a meia altura (do inglês “ <i>full width at half maximum</i> ”)
EXAFS	Estrutura fina para além do limiar de absorção de raios-X (do inglês “ <i>extended X-ray absorption fine structure</i> ”)
TMS	Tetrametilssilano
TEOS	Ortossilicato de tetraetilo
TPOT	Isopropóxido de titânio (IV)



# Lista de Figuras

## Capítulo 1

1.1 – Representação esquemática do enquadramento da presente dissertação.	2
1.2 – Projecção da estrutura do Zeólito A.	8
1.3 – Projecção da estrutura da nenadkevichite.	10
1.4 – Projecções das estruturas do ETS-10 e do ETS-4.	11
1.5 – Projecções das estruturas do AM-1, AM-2, AM-3 e AM-4.	14

## Capítulo 2

2.1 – Distribuição radial das orbitais 4f, 5s, 5p, e 5d para o ião livre.	30
2.2 – Diagrama parcial da estrutura energética do ião $\text{Eu}^{3+}$ .	39
2.3 – Níveis de energia dos iões $\text{Ln}^{3+}$ numa matriz $\text{LaF}_3$ .	40
2.4 – Esquema de transições possíveis de ocorrer entre os iões $\text{Ln}^{3+}$ e os seus ligandos.	47

## Capítulo 3

3.1 – Esquema do monocromador.	55
3.2 – Esquema do espectrómetro de emissão.	56
3.3 – Secção transversal de uma rede de difracção.	57
3.4 – Estrutura de um detector de silício.	58
3.5 – Representação esquemática de um fotomultiplicador.	59
3.6 – Esquema da montagem experimental utilizada no registo dos espectros de emissão e excitação na região do visível.	60
3.7 – Esquema da montagem experimental utilizada na aquisição dos espectros de emissão resolvidos no tempo e no dos tempos de vida registados na região do visível.	62
3.8 – Esquema da montagem experimental utilizada no registo dos espectros de emissão na região do infravermelho.	63
3.9 – Rotação do núcleo num campo magnético.	66
3.10 – Representação da magnetização na ausência e na presença de um campo magnético.	67
3.11 – Sequência de impulsos utilizada na técnica de polarização cruzada.	69
3.12 – Representação quântica de alguns processos de difusão da luz.	73

## Capítulo 4

4.1 – Fluxograma do método utilizado na preparação das soluções.	84
4.2 – Difractogramas de raios-X de pós das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ tratadas a 900 °C.	86
4.3 – Difractogramas de raios-X de pós da amostra $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$ .	86
4.4 – Espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ MAS e CP/MAS da amostra $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$ .	89
4.5 – Espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ MAS das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ tratadas a 25 °C.	90
4.6 – Espectros de RMN $^{29}\text{Si}$ CP/MAS das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ tratadas a 25 °C.	91
4.7 – Desvio químico de $^{29}\text{Si}$ para as diferentes configurações $Q^n$ dos titanossilicatos.	92
4.8 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ CP/MAS das amostras $70\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$ e $90\text{SiO}_2-10\text{TiO}_2$ calcinadas a 600 °C.	93
4.9 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS das amostras $70\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$ e $100\text{SiO}_2$ calcinadas a 900 °C.	94
4.10 – Espectros de Raman da amostra $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$ calcinada às temperaturas indicadas.	95
4.11 – Espectros de Raman das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ calcinadas a 600 °C.	96
4.12 – Espectros de Raman das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ calcinadas a 900 °C.	97
4.13 – Espectros de absorção no infravermelho da amostra $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$ .	98
4.14 – Espectros de absorção no infravermelho das amostras $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$ calcinadas a 900 °C.	99

## Capítulo 5

5.1 – Projecções da estrutura do ETS-10.	105
5.2 – Localização dos catiões na estrutura do ETS-10.	105
5.3 – Fluxograma do processo de síntese do ETS-10.	108
5.4 – Representação da estrutura da narsarsukite.	109
5.5 – Análise térmica diferencial do ETS-10.	110
5.6 – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.	111
5.7 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.	112
5.8 – Modelo da estrutura do ETS-10.	113
5.9 – Modelo da estrutura da narsarsukite.	113
5.10 – Espectros de $^{23}\text{Na}$ MAS da narsarsukite sintética.	114
5.11 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de ETS-10.	115
5.12 – Imagens de microscopia electrónica de varrimento da narsarsukite sintética.	115
5.13 – Espectros de FT-Raman do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.	116
5.14 – Espectros de absorção no infravermelho do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.	118
5.15 – Espectros de reflectância difusa de UV-vis do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.	121
5.16 – Espectros de emissão do ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo.	123

## Capítulo 6

6.1 – Atenuação óptica da sílica.	130
6.2 – Esquema dos níveis de energia do íon $\text{Er}^{3+}$ .	131
6.3 – Esquema representativo do novo método de preparação de materiais luminescentes.	132
6.4 – Análise térmica diferencial do ETS-10 e do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ .	134
6.5 – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	135
6.6 – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com diferentes teores de $\text{Er}^{3+}$ .	136
6.7 – Difractogramas de raios-X de pós da narsarsukite dopada com vários teores de $\text{Er}^{3+}$ .	136
6.8 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	137
6.9 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS do ETS-10 dopado com diferentes teores de $\text{Er}^{3+}$ .	138
6.10 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS da narsarsukite dopada com vários teores de $\text{Er}^{3+}$ .	138
6.11 – Espectro de EXAFS no limiar $L_{\text{III}}$ do $\text{Er}^{3+}$ da amostra de ETS-10 dopada com $\text{Er}^{3+}$ .	140
6.12 – Espectro de EXAFS no limiar $L_{\text{III}}$ do $\text{Er}^{3+}$ da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ .	144
6.13 – Espectro de EXAFS no limiar $L_{\text{III}}$ do $\text{Er}^{3+}$ do titanossilicato vítreo dopado com $\text{Er}^{3+}$ .	146
6.14 – Espectros de FT-Raman da narsarsukite dopada com diferentes teores de $\text{Er}^{3+}$ .	147
6.15 – Espectros de excitação do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ calcinado a várias temperaturas.	149
6.16 – Espectros de emissão (14 K) do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	152
6.17 – Espectros de emissão (300 K) do ETS-10 dopado com $\text{Er}^{3+}$ calcinado a várias temperaturas.	153
6.18 – Espectros de emissão da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ registados a 14 e 300 K.	154
6.19 – Espectros de emissão da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ registados a várias temperaturas.	155
6.20 – Gráfico de Arrhenius da intensidade integrada da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ .	156
6.21 – Espectros de emissão da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ registados a várias temperaturas.	157
6.22 – Espectros de emissão da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ registados a várias temperaturas.	159
6.23 – Variação de $\ln(R_1/1-R_1)$ em função do inverso da temperatura.	159
6.24 – Espectros de emissão (300 K) da narsarsukite dopada com $\text{Er}^{3+}$ excitados com diferentes potências.	160
6.25 – Espectros de emissão (300 K) da narsarsukite dopada com diferentes teores de $\text{Er}^{3+}$ .	161
6.26 – Espectros de emissão do titanossilicato vítreo dopado com $\text{Er}^{3+}$ registados a diferentes temperaturas.	161
6.27 – Dependência da tangente do desvio do ângulo de fase em função da frequência.	162

## Capítulo 7

7.1 – Esquema dos níveis de energia do ião $\text{Eu}^{3+}$ .	172
7.2 – Análise térmica diferencial do ETS-10 dopado com $\text{Eu}^{3+}$ .	175
7.3 – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com $\text{Eu}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	176
7.4 – Difractogramas de raios-X de pós da narsarsukite obtida via ETS-10 e via sol-gel.	176
7.5 – Espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ MAS do ETS-10 dopado com $\text{Eu}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	177
7.6 – Espectros de RMN de $^{23}\text{Na}$ MAS da narsarsukite obtida via ETS-10 e via sol-gel.	178
7.7 – Espectros de FT-Raman da narsarsukite dopada com diferentes teores de $\text{Eu}^{3+}$ .	179
7.8 – Espectros de excitação do ETS-10 dopado com $\text{Eu}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	180
7.9 – Espectros de excitação monitorizados a 612.0 nm e a 593.7 nm da narsarsukite dopada com $\text{Eu}^{3+}$ preparada via sol-gel.	182
7.10 – Espectros de emissão (300 K) do ETS-10 dopado com $\text{Eu}^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	183
7.11 – Espectros de emissão das amostras ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com $\text{Eu}^{3+}$ .	186
7.12 – Espectros de emissão (14 K) normalizados à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ das amostras ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com $\text{Eu}^{3+}$ .	191
7.13 – Espectros de emissão (14 K) normalizados à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ das amostras ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com $\text{Eu}^{3+}$ .	191
7.14 – Espectros de emissão (14 K) da narsarsukite dopada com $\text{Eu}^{3+}$ preparada via sol-gel e excitada com diferentes comprimentos de onda.	195
7.15 – Espectros de emissão (300 K) da narsarsukite dopada com diferentes teores de $\text{Eu}^{3+}$ .	196
7.16 – Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ (300 K) das várias amostras de ETS-10 dopadas com $\text{Eu}^{3+}$ calcinadas a diferentes temperaturas.	199
7.17 – Tempos de vida do estado $^5\text{D}_0$ (300 K) em função da temperatura de calcinação.	200
7.18 – Espectros de emissão (14 K) resolvidos no tempo da amostra narsarsukite dopada com $\text{Eu}^{3+}$ registados com diferentes tempos de atraso.	201
7.19 – Curvas de decaimento do estado $^5\text{D}_0$ da narsarsukite dopada com $\text{Eu}^{3+}$ .	202
7.20 – Espectros de emissão resolvidos no tempo da narsarsukite dopada com $\text{Eu}^{3+}$ registados com diferentes tempos de atraso.	203

## Capítulo 8

8.1 – Espectros de excitação (300 K) das amostras AM-2 e AM-3 dopadas com $\text{Eu}^{3+}$ .	216
----------------------------------------------------------------------------------------------	-----



# Lista de Tabelas

## Capítulo 1

- 1.1 – Classificação de peneiros moleculares. 5

## Capítulo 2

- 2.1 – Configurações electrónicas e termos espectroscópicos dos átomos e iões lantanídeos. 29
- 2.2 – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria. 38
- 2.3 – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J semi-inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria. 38

## Capítulo 3

- 3.1 – Vários tipos de luminescência. 52

## Capítulo 4

- 4.1 – Quantidades volumétricas nominais utilizadas na preparação das soluções obtidas pelo processo sol-gel. 84
- 4.2 – Amostras preparadas pelo processo sol-gel. 85
- 4.3 - Tamanho médio das cristalites de anatase na amostra  $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$  calcinada a diferentes temperaturas durante 3 horas. 88

## Capítulo 5

- 5.1 – Características dos reagentes e quantidades utilizadas na preparação do ETS-10. 107
- 5.2 – Índices de refração do ETS-10 e do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas. 120
- 5.3 – Tempos de vida (14 K) determinados para as amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo. 124

## Capítulo 6

- 6.1 – Parâmetros estruturais obtidos dos dados de EXAFS no limiar  $L_{\text{III}}$  do  $\text{Er}^{3+}$  da amostra de ETS-10 dopada com  $\text{Er}^{3+}$ . 142

<b>6.2</b> – Parâmetros estruturais obtidos dos dados de EXAFS no limiar $L_{III}$ do $Er^{3+}$ da amostra de ETS-10 dopada com $Er^{3+}$ e calcinada a diferentes temperaturas.	143
<b>6.3</b> – Tempos de vida (300 K) das amostras de ETS-10 dopadas com $Er^{3+}$ calcinadas a diferentes temperaturas.	163

## Capítulo 7

<b>7.1</b> – Energia ( $cm^{-1}$ ) / Intensidade relativa das transições observadas nos espectros de excitação (300 K) do ETS-10 dopado com $Eu^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	181
<b>7.2</b> – Parâmetros $R_{02}$ determinados nos espectros de emissão (300 K) dos titanossilicatos dopados com $Eu^{3+}$ calcinados a diferentes temperaturas.	184
<b>7.3</b> – Intensidades relativas (I. R.), intensidades integradas (I. I.) e centros de gravidade (C. G.) das transições observadas nos espectros de emissão (300 K) do ETS-10 dopado com $Eu^{3+}$ calcinado a diferentes temperaturas.	185
<b>7.4</b> – Número de componentes de Stark detectadas nos espectros de emissão (14 K) das diferentes fases dos titanossilicatos dopados com $Eu^{3+}$ .	189
<b>7.5</b> – Parâmetros $\Delta E(^7F_1)$ determinados nos espectros de emissão (300 K) dos titanossilicatos dopados com $Eu^{3+}$ calcinados a diferentes temperaturas.	194
<b>7.6</b> – Valores calculados para a componente rápida $\tau_R$ (ms) e lenta $\tau_L$ (ms) do tempo de vida do estado $^5D_0$ detectado na componente mais intensa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dos titanossilicatos dopados com $Eu^{3+}$ calcinados a diferentes temperaturas.	198

# Preâmbulo

Este trabalho descreve a síntese e a caracterização estrutural e óptica de titanossilicatos dopados com terras raras, tendo sido realizado nos Departamentos de Física e de Química da Universidade de Aveiro.

No primeiro capítulo desta tese apresenta-se, resumidamente, uma revisão bibliográfica sobre titanossilicatos densos dopados com terras raras. Também se faz o enquadramento do presente trabalho, bem como uma revisão das principais características dos peneiros moleculares. Por último, são revistos alguns dos principais trabalhos sobre os vários materiais microporosos dopados com terras raras.

No segundo capítulo são apresentados alguns dos aspectos teóricos mais importantes relacionados com os iões lantanídeos e necessários à interpretação dos resultados experimentais apresentados nos capítulos subsequentes.

No terceiro capítulo discutem-se, brevemente, os princípios teóricos das principais técnicas de caracterização utilizadas na realização deste trabalho, nomeadamente a luminescência, a ressonância magnética nuclear e a espectroscopia de Raman.

No quarto capítulo apresenta-se o estudo realizado aos titanossilicatos vítreos em pó sintetizados pelo processo de sol-gel. Analisa-se, também, a sua estrutura local e o seu comportamento vibracional em função da temperatura de tratamento térmico e do teor em titânio.

No quinto capítulo descreve-se a transformação estrutural do titanossilicato microporoso ETS-10, sintetizado hidrotermicamente, em função da temperatura de tratamento térmico. Os dois novos titanossilicatos densos obtidos fruto desta transformação, a narsarsukite sintética e um titanossilicato vítreo, também são caracterizados estruturalmente. Apresenta-se, ainda, a caracterização preliminar das propriedades da luminescência do ETS-10, da narsarsukite e do titanossilicato vítreo.

No sexto capítulo descreve-se um novo método de preparação de materiais luminescentes. Foram preparados por este método novos emissores de luz infravermelha, i.e., narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$ . A caracterização estrutural e óptica dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  também é relatada. A estrutura local dos iões  $\text{Er}^{3+}$  em todas as fases dos titanossilicatos foi determinada por EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , sendo aqui descrita em detalhe.

No sétimo capítulo relata-se a síntese e a caracterização estrutural dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . A luminescência, assim como os tempos de vida, permitiram estudar e inferir o tipo de ambiente local do ião  $\text{Eu}^{3+}$  em todas as fases de titanossilicatos. Um estudo óptico mais aprofundado da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  permitiu também verificar que nesta fase existem dois ambientes locais para o  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo possível inferir, com base nos resultados de EXAFS, a sua posição estrutural.

No oitavo e último capítulo resumem-se os principais resultados obtidos nesta dissertação. Sugerem-se ainda algumas áreas de investigação futura.



# Capítulo 1 – Introdução

## Índice

1.1 – Introdução.....	2
1.2 – Titanossilicatos densos dopados com terras raras.....	2
1.3 – Titanossilicatos microporosos dopados com terras raras.....	4
1.3.1 – Peneiros moleculares.....	4
1.3.1.1 – Zeólitos.....	7
1.3.1.2 – Titanossilicatos microporosos.....	9
1.3.2 – Materiais microporosos dopados com terras raras.....	15
1.4 – Referências.....	17

## 1.1 – Introdução

O objectivo principal deste capítulo é relatar, de um modo sintético, alguns dos principais trabalhos científicos publicados sobre a luminescência de titanossilicatos dopados com terras raras.

A Figura 1.1 apresenta de um modo esquemático o enquadramento desta tese, que relata a síntese e a caracterização estrutural e óptica de titanossilicatos microporosos, dopados com terras raras, como precursores de novos materiais luminescentes. De um modo geral, as amostras produzidas nesta tese reúnem as excelentes propriedades físicas e ópticas dos titanossilicatos, e as vantagens estruturais que um material microporoso pode oferecer como matriz hospedeira.

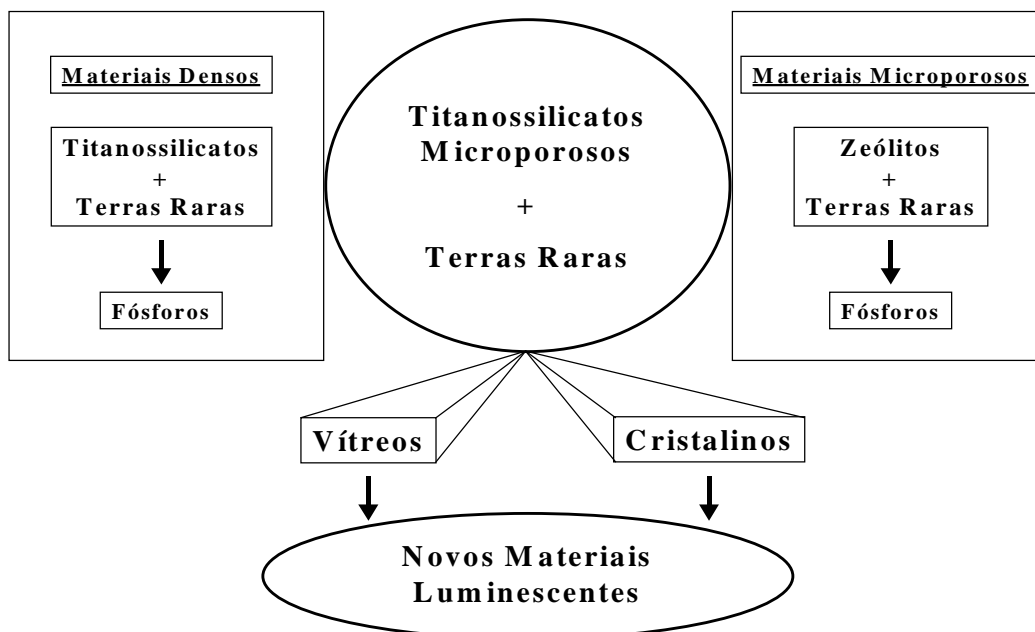


Figura 1.1 – Representação esquemática do enquadramento da presente dissertação.

## 1.2 – Titanossilicatos densos dopados com terras raras

Os titanossilicatos vítreos têm sido utilizados em diversas aplicações ópticas, nomeadamente, redes de difracção [1], células solares [2], revestimentos ópticos [3], filtros

de interferência [4], lasers [5] e guias de onda [6]. Quando estes materiais são dopados com íons lantanídeos as suas aplicações ópticas podem ser alargadas à área das telecomunicações como, por exemplo, em amplificadores ópticos e em guias de onda planares activos [7, 8]. A dopagem dos titanossilicatos com terras raras pode também permitir uma melhor caracterização da sua estrutura, i.e., o íon terra rara funciona como uma sonda estrutural.

Simkin e colaboradores publicaram na década de oitenta do século passado, os primeiros trabalhos que relatam o estudo da coordenação local do íon  $\text{Eu}^{3+}$  num titanossilicato cristalino [9] e num titanossilicato vítreo [10]. Nestes estudos, os autores recorreram à excitação selectiva da banda de absorção  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$  o que lhes permitiu, após a desconvolução dos espectros de emissão, determinar os parâmetros de campo cristalino  $B_q^k$  e inferir que na fase cristalina existem pelo menos dois ambientes locais para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que no vidro os íons  $\text{Eu}^{3+}$  comportam-se como formadores de rede ou formam complexos quasi-moleculares.

Em 1994, Almeida e colaboradores apresentaram o primeiro estudo sobre filmes finos de titanossilicatos vítreos dopados com terras raras [11]. Desde então, um grande número de trabalhos sobre titanossilicatos densos dopados com terras raras têm sido publicados por este grupo de investigação. Entre os vários trabalhos sobre filmes finos de titanossilicatos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ , refiram-se, por exemplo, alguns dos estudos feitos sobre a síntese [12], o crescimento de filmes [13], a co-dopagem [14], medidas de XPS e NEXAFS [15, 16], e medidas de EXAFS [17, 18]. Vários são também os trabalhos relatados por este grupo de investigação sobre a luminescência e tempos de vida dos titanossilicatos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$  [11, 14, 15, 19],  $\text{Er}^{3+}$  [7, 8, 14, 19] e  $\text{Yb}^{3+}$  [7, 8]. De um modo geral, estes trabalhos visam encontrar a melhor composição (o teor em terra rara e em co-dopantes) que maximiza a amplificação do sinal e reduz as perdas ópticas do sistema. Recentemente, Almeida e colaboradores [20] observaram uma melhoria do desempenho óptico (ganhos elevados e larguras de banda reduzidas) deste sistema quando introduziram nanocristais (contendo terras raras) na matriz vítrea, permitindo assim a utilização de maiores teores em  $\text{Ln}^{3+}$  e evitando a formação de agregados  $\text{Ln}\cdots\text{Ln}$ . De facto, a precipitação de nanocristalites de  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  (ETO) e de  $\text{ErPO}_4$  (EPO) na matriz vítrea originou um aumento no tempo de vida do estado  ${}^4\text{I}_{13/2}$  superior a 200 % [20].

Semelhante estudo foi também realizado por Langlet e colaboradores em titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  preparados pelo processo aerosol-gel [21].

### 1.3 – Titanossilicatos microporosos dopados com terras raras

Uma vez que todos os trabalhos publicados sobre a luminescência de titanossilicatos microporosos dopados com terras raras são relatados nos capítulos seguintes desta dissertação, apresenta-se seguidamente o campo de investigação onde estes materiais se inserem, assim como uma breve revisão de outros trabalhos que relatam estudos sobre a luminescência de materiais microporosos dopados com terras raras.

#### 1.3.1 – Peneiros moleculares

Os peneiros moleculares são sólidos cristalinos e microporosos, estruturalmente formados por uma rede tridimensional integrando unidades que podem ser, tetraédricas ( $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{PO}_4$ ,  $\text{GaO}_4$ ,  $\text{TiO}_4$ ), octaédricas ( $\text{TiO}_6$ ,  $\text{MoO}_6$ ,  $\text{MnO}_6$ ,  $\text{BiS}_6$ ,  $\text{VO}_6$ ), e pentaédricas [22, 23]. Estes materiais encontram aplicação em catálise, permuta iónica e separação de gases.

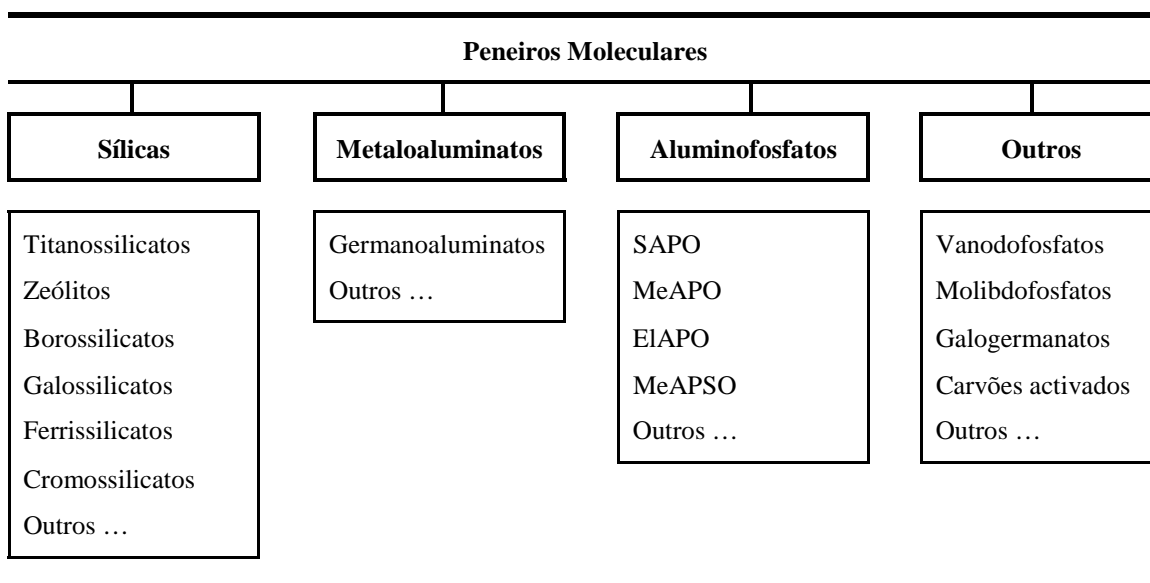
A primeira experiência bem sucedida de separação de gases onde se utiliza um zeólito desidratado (chabazite) como peneiro molecular remonta a 1945 [24]. Em 1954, os zeólitos começam a ser produzidos em larga escala, dando início ao desenvolvimento da tecnologia de peneiros moleculares. Na década de oitenta desenvolveram-se na companhia *Union Carbide* vários processos de síntese que permitiram descobrir novos tipos de materiais microporosos, nomeadamente, aluminofosfatos ( $\text{AlPO}_4$ ) [25], silicoaluminofosfatos (SAPO) [26] e metalaluminofosfatos (MeAPO) [27]. A procura constante de peneiros moleculares com tamanhos de poros superiores, levou à descoberta em 1990 de novos materiais com anéis de catorze,  $\text{AlPO}_4\text{-8}$  [28]; dezoito, VPI-5 [29]; e vinte lados, cloverite [30]. Em 1992, investigadores da *Mobil Oil Corporation* produziram uma nova classe de materiais inorgânicos mesoporosos denominados MCM-41 [31], com diâmetros de poros compreendidos entre 20 e 100 Å.



A indústria de peneiros moleculares tem encontrado inúmeras aplicações para os seus produtos, nomeadamente, como catalisadores com selectividade de forma, como adsorventes com capacidade separadora e purificadora de gases, e ainda como permutadores iónicos [22, 23, 32]. Refira-se que a procura de catalisadores mais activos, mais selectivos e menos poluentes tem originado o desenvolvimento de novos materiais e a descoberta de novas estruturas cristalinas microporosas. Exemplos disso são os titanossilicatos microporosos (ETS's) (*Engelhard TitaniumSilicate*) [33–37], os molibdofosfatos (MoPO's) [38], e os óxidos de manganésio (OMS's) [39].

A elevada quantidade de materiais, minerais ou sintéticos, que foram descobertos ao longo do tempo, exibindo propriedades de permuta iónica e/ou de adsorção, exigiu a sua classificação. Assim, as diferentes classes de peneiros moleculares foram classificadas por Szostak [22] de acordo com o diagrama apresentado na Tabela 1.1. Esta classificação foi efectuada com base na composição química dos materiais e não no seu tipo de estrutura.

**Tabela 1.1** – Classificação de peneiros moleculares [22].



Como se pode observar na Tabela 1.1, os aluminossilicatos (zeólitos) e os titanossilicatos também fazem parte da grande família de materiais designados como peneiros moleculares. Estas duas classes de peneiros moleculares serão especificamente

abordadas nas secções seguintes, devido ao facto de estarem relacionadas com o campo de investigação da presente dissertação.

Os peneiros moleculares também podem ser classificados de acordo com o número de átomos em coordenação tetraédrica, T (Si, Al, P, Ga, Ge, B, Be, etc.) que definem as janelas dos seus canais. Este é, também, o número de átomos de oxigénio que constituem essa janela. Assim, normalmente, e por comodidade, a cada vértice da janela faz-se corresponder um átomo T. Em termos de aplicações industriais utilizam-se basicamente peneiros com três tipos de janelas, i.e., peneiros moleculares de poros pequenos (janelas de 8 lados), peneiros moleculares de poros médios (janelas de 10 lados) e peneiros moleculares de poros largos (janelas de 12 lados). Quando estes materiais apresentam janelas superiores a 12 lados são denominados por peneiros moleculares de poros extra-largos. Para mais detalhes sobre a classificação, nomenclatura e características de peneiros moleculares e zeólitos existem diversas obras importantes, nomeadamente as patrocinadas pela Comissão de Estruturas da Associação Internacional de Zeólitos (*IZA-International Zeolites Association*) – “*Atlas of Zeolite Structure Types*” [40, 41].

Nos últimos anos o desenvolvimento de novos peneiros moleculares tem incidido essencialmente em duas novas áreas: (i) uma delas desenvolve métodos de incorporação de iões metálicos em quantidades não estequiométricas nas redes dos peneiros moleculares; a outra (ii) baseia-se na síntese de peneiros moleculares contendo quantidades estequiométricas de elementos inorgânicos com número de coordenação superior à quatro.

(i) Um dos exemplos mais representativos deste tipo de materiais é o TS-1 (Titanium Silicalite). O TS-1 resulta da incorporação de pequenas quantidades de Ti(IV) (entre 0.1 a 2.5%) em coordenação tetraédrica na silicalite [42]. A enorme importância científica e tecnológica do TS-1 deve-se às suas excelentes propriedades catalíticas no campo da oxidação de compostos orgânicos com peróxido de hidrogénio [43]. Estas propriedades catalíticas resultam da grande dispersão do titânio na rede cristalina do TS-1 e da hidrofobicidade deste material, o que permite a utilização do peróxido de hidrogénio como agente oxidante [44]. A síntese do TS-1 e a descoberta das suas propriedades catalíticas motivaram a incorporação de Ti(IV) em outros peneiros moleculares. Vários foram os materiais onde essa incorporação foi realizada, nomeadamente ZSM-11 [45], ZSM-12 [46], zeólito  $\beta$  [47], diversos SAPO's [48], diversos AIPO's [49], e materiais mesoporosos do tipo M41S [50]. Em todos estes materiais, o titânio encontra-se em coordenação

tetraédrica. Para além do titânio existem referências na literatura sobre a incorporação em peneiros moleculares de outros metais de transição com propriedades redox como o ferro [51], o vanádio [52] e o cobalto [53].

(ii) Relativamente aos peneiros moleculares possuindo quantidades estequiométricas de metais com um número de coordenação superior a quatro, vários têm sido os materiais desenvolvidos, por exemplo, os materiais OMS (*Octahedral Molecular Sieves*) [39, 54]. Estes peneiros moleculares são constituídos por octaedros  $\text{MnO}_6$  que se interligam compartilhando vértices e lados, formando um sistema de canais unidimensional. As diferentes formas de ligação destes octaedros geram estruturas análogas às dos minerais todorokite (OMS-1) e hollandite (OMS-2). Outro exemplo, é o caso dos molibdofosfatos que são constituídos por octaedros  $\text{MoO}_6$  e por tetraedros  $\text{PO}_4$  [38, 55]. Nestes peneiros moleculares o molibdénio encontra-se num estado de oxidação menor do que +6 e o fósforo num estado de oxidação +5. Uma outra classe de peneiros moleculares interessante, é a dos vanadofosfatos. Nestes, para além de estruturas tridimensionais formadas por octaedros ( $\text{VO}_6$ ) e tetraedros ( $\text{PO}_4$ ) [56], também se obtêm estruturas constituídas por pirâmides de base quadrada ( $\text{VO}_5$ ) e tetraedros ( $\text{PO}_4$ ) [57], bem como por octaedros ( $\text{VO}_6$ ), pirâmides quadradas ( $\text{VO}_5$ ) e tetraedros ( $\text{PO}_4$ ) [58]. Existem ainda outros peneiros moleculares, designados por metalossilicatos, que contêm na sua estrutura elementos em diferentes coordenações. Entre estes materiais contam-se, por exemplo, os zirconossilicatos (AV-3 [59–61] e AV-4 [59, 62, 63]), niobiossilicatos (AM-11 [64]), estanhossilicatos (Sn-A e Sn-B [65, 66]) e vanadossilicatos (canvasite [67, 68] e AM-6 [69]).

### 1.3.1.1– Zeólitos

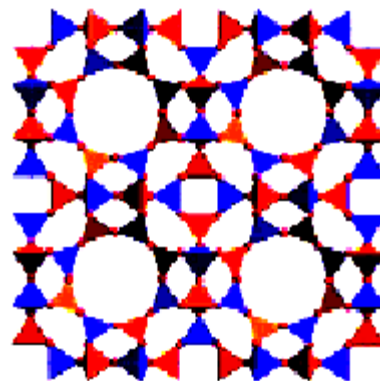
A enorme importância dos zeólitos no sector industrial explica por que razão estes materiais constituem uma das classes de peneiros moleculares mais estudadas até ao momento.

O termo zeólito, deriva do grego (“zeo” – ferver, e “lithos” – pedra) e foi introduzido por Cronstedt em 1756 para definir os minerais que apresentam o comportamento de, quando aquecidos, libertarem grandes quantidades de vapor de água

[70]. Desde então, já se descobriram cerca de 40 minerais com idêntico comportamento [71]. Em 1858, descobriram-se as propriedades de permuta iónica reversível dos zeólitos chabazite e natrolite [72]. Entretanto, assistiram-se a várias tentativas de síntese de zeólitos que procuravam simular as condições geológicas em que estes minerais se formam. Contudo, só no início da década de quarenta do século passado é que Milton e colaboradores desenvolveram a síntese hidrotérmica. Este importante passo deu origem ao estudo sistemático da síntese de zeólitos, tendo sido sintetizado em 1948 o primeiro zeólito sem análogo mineral [73]. Desde então, foram sintetizados centenas de zeólitos, com e sem análogos minerais, que podem ser agrupados conforme a sua topologia de rede, em cerca de 75 famílias [40].

As aplicações comerciais e industriais dos zeólitos são muitas, nomeadamente, no tratamento de águas residuais radioactivas, na purificação de água, em detergentes com baixo conteúdo em fosfatos, na indústria petrolífera, etc. Refira-se que actualmente, praticamente toda a gasolina e gasóleo de consumo passa, em pelo menos uma das etapas da sua produção, pelo interior das cavidades dos zeólitos. Um outro exemplo da utilização maciça destes materiais está patente na indústria de detergentes. Por ano, o consumo do zeólito A (Figura 1.2) na produção de detergentes ultrapassa as 250.000 toneladas.

Os termos zeólito e peneiro molecular têm sido utilizados de uma forma abusiva para designar diversos materiais que exibem propriedades de permuta iónica e/ou de adsorção, independentemente da sua constituição química. Por tal motivo, seguidamente será relembrada a definição de zeólito. Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, com estruturas formadas por redes tridimensionais constituídas por tetraedros  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigénio (Figura 1.2) [22, 23, 40].



**Figura 1.2** – Zeólito A. Os tetraedros  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  representam-se, respectivamente, a cor de laranja e azul. A vermelho representam-se os átomos de oxigénio.

Estas unidades tetraédricas são formadas por um catião  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  ligado a 4 átomos de oxigénio. Nos aluminossilicatos o ião  $\text{Al}^{3+}$  está, em geral, presente em geometria tetraédrica [74]. O número de tetraedros  $\text{AlO}_4$  no esqueleto determina a sua carga, sendo esta compensada por catiões que ocupam posições extra-rede. A estrutura porosa dos zeólitos contém canais e cavidades de dimensão bem determinada, onde se encontram os referidos catiões e as moléculas de água.

Nos zeólitos minerais os catiões podem ser metais alcalinos ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ), alcalino-terrosos ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) e  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Os zeólitos sintéticos, para além dos referidos, podem também possuir outros catiões inorgânicos ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ln}^{3+}$ ), orgânicos (amónio quaternário) e  $\text{NH}_4^+$ . Ambos, os catiões e as moléculas de água, podem mover-se no interior das cavidades conferindo a estes materiais propriedades de permuta iónica e desidratação reversível [75]. Dependendo da estrutura, a abertura dos poros situa-se normalmente entre 3 e 8 Å.

De uma forma geral os zeólitos podem ser representados pela seguinte fórmula empírica:

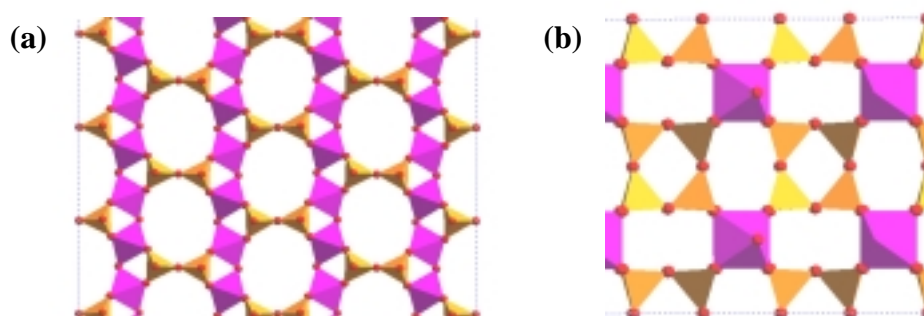


onde M representa um catião de valência n, e x é superior ou igual a dois porque, de acordo com a regra de Loewenstein [76], o  $\text{Al}^{3+}$  não pode ocupar os centros de dois tetraedros adjacentes.

### 1.3.1.2 – Titanossilicatos microporosos

A síntese e caracterização de peneiros moleculares baseados em óxidos inorgânicos de metais com diversas geometrias de coordenação, é uma das áreas que tem despertado mais interesse, e uma das que tem apresentado maiores desenvolvimentos no campo da investigação de peneiros moleculares [77]. Um exemplo concreto desse desenvolvimento está patente na síntese de novos titanossilicatos microporosos, onde normalmente o titânio adota uma coordenação octaédrica e o silício uma coordenação tetraédrica.

De um modo geral, pode dizer-se que a natureza presenteou-nos com mais titanossilicatos densos do que microporosos. Existem vários titanossilicatos densos minerais, como por exemplo, lorenzenite ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ ) [78], fresnoite ( $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ ) [79], benitoite ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ) [80], narsarsukite ( $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ ) [81], titanite ou sphene ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) [82], e natisite ( $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ) [83] entre outros. Por outro lado, o número de minerais que apresentam estruturas formadas por redes tridimensionais abertas, e com propriedades de peneiros moleculares é reduzido. A zorite é um excelente exemplo deste tipo de materiais. De facto, trata-se de um titanossilicato alcalino com fórmula química  $\text{Na}_6[\text{Ti}(\text{Ti}_{0.9}\text{Nb}_{0.1})_4(\text{Si}_6\text{O}_{17})_2(\text{O},\text{OH})_5]\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ , descoberto na Rússia em 1973 [84, 85]. A estrutura da zorite pode ser descrita por uma rede tridimensional, muito desordenada, constituída por unidades tetraédricas de  $\text{SiO}_4$ , octaédricas de  $\text{TiO}_6$  e semi-octaédricas (ou piramidais quadradas) de  $\text{TiO}_5$ . Outros titanossilicatos microporosos classificados como peneiros moleculares de poros pequenos são os minerais penkviksite ( $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) [86, 87], vinogradovite ( $\text{Na}_8[\text{Ti}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{52}]$ ) [88] e nenadkevichite ( $(\text{Na},\text{Ca})[(\text{Nb}_{1-x},\text{Ti}_x)\text{Si}_2\text{O}_7]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Figura 1.3) [89]. Este último, embora tenha sido descoberto na Rússia (Lovozero) [90], também foi encontrado noutros lugares apresentando variações no teor em titânio e nióbio, ocorrendo mesmo situações em que o mineral não tem nióbio, como acontece com o titanossilicato microporoso labuntsovite ( $\text{Na},\text{K},\text{Ba})\text{TiSi}_2\text{O}_7\cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  [91].

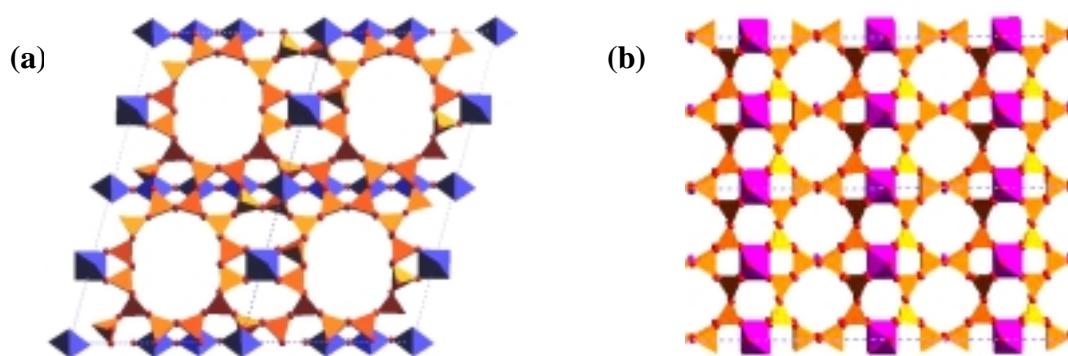


**Figura 1.3** – Projecção da estrutura da nenadkevichite ao longo da direcção (a) [001] e (b) [100]. A roxo representam-se os octaedros de Ti e/ou Nb, a laranja os tetraedros de Si e a vermelho os oxigénios.

Como se pode observar na Figura 1.3 este mineral possui uma estrutura tridimensional formada a partir de unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  e octaédricas  $\text{NbO}_6$  e  $\text{TiO}_6$ , que se interligam através dos oxigénios dos vértices. Esta rede possui anéis de 8 ( $4\text{SiO}_4$  e  $4\text{TiO}_6$ ),

6 ( $4\text{SiO}_4$  e  $2\text{TiO}_6$ ),  $4(4\text{SiO}_4)$  e  $3(1\text{SiO}_4$  e  $2\text{TiO}_6$ ) lados. Cada octaedro está ligado a 4 tetraedros e a 2 octaedros. Estes últimos formam cadeias infinitas do tipo  $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$  no caso da labuntsovite, ou  $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Nb}-\text{O}-$  no caso da nenadkevichite. Os análogos sintéticos destes minerais foram sintetizados e caracterizados pela primeira vez por Rocha e colaboradores em 1996 [92, 93].

Os primeiros peneiros moleculares sintéticos que incorporam uma quantidade substancial de titânio nas suas estruturas foram sintetizados no final da década de oitenta do século passado por Kuznicki [33–37]. Numa destas patentes, descreve-se a síntese de um titanossilicato microporoso, denominado ETS-10 [ $(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] (Figura 1.4), que apresenta propriedades de permuta iónica e de adsorção características de um peneiro molecular de poros largos [35]. Noutra patente [33], apresenta-se a síntese de outro titanossilicato, denominado ETS-4 [ $(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_{2.5}\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] (Figura 1.4), que também possui capacidade de permuta iónica e de adsorção, mas com uma dimensão de poros inferior, sendo posteriormente classificado como peneiro molecular de poros pequenos [94]. Refira-se que tanto no ETS-4 como no ETS-10 o titânio encontra-se coordenado octaédricamente e o silício tetraédricamente. Presentemente, o ETS-10 é comercializado como agente desidratador em aparelhos de ar condicionado “verdes” isentos de clorofluorcarbonos [95]. Também tem sido sugerida a sua utilização noutras aplicações, nomeadamente, como catalisador para a desidratação de álcoois [96], como agente adsorvente para a remoção de compostos orgânicos voláteis [97], ou ainda como suporte de ruténio [98] e de cobalto [99].



**Figura 1.4** – Projecções das estruturas (a) do polimorfo B do ETS-10 segundo a direcção [110] e (b) do ETS-4 segundo a direcção [010]. A azul e a roxo representam-se os octaedros de Ti, a laranja o tetraedros de Si e a vermelho os oxigénios.

No início da década de noventa do século passado, Rocha e colaboradores relataram a síntese e a estrutura do ETS-10 [100]. Embora Kuznicki e colaboradores [94] tenham sugerido algumas hipóteses para a estrutura do ETS-10, somente Rocha e colaboradores [100, 101] relataram a sua resolução correcta. Desde então, têm surgido inúmeras publicações (*ca.* 122) sobre o ETS-10 que relatam estudos de: síntese [102–105]; localização dos catiões [106–108]; refinamento estrutural por difracção de raios-X de cristal único [109]; espectroscopia de absorção de raios-X estendida à estrutura fina (EXAFS) [110]; espectroscopia vibracional [111, 112]; estrutura electrónica [113]; confinamento quântico [114, 115]; catálise [116–120]; adsorção [121]; permuta iónica [122]; e fotoluminescência [123–125].

De igual modo, Anderson e colaboradores também apresentaram um estudo detalhado sobre a estrutura do ETS-4 em 1996 [126, 127]. No mesmo ano Mintova e colaboradores apresentam um estudo comparativo entre a zorite e o ETS-4 [128]. Em 1998, Cruciani e colaboradores refinam a estrutura do ETS-4 utilizando o método de Rietveld, e sugerem que a sua estrutura é a mesma do mineral zorite [129]. Recentemente, Kuznicki e colaboradores apresentaram um estudo que mostra que o ETS-4 pode ser utilizado como peneiro molecular cujo tamanho de poros pode ser continuamente ajustado [130].

Também na década de noventa do século passado, Kuznicki e colaboradores realizaram novas sínteses de titanossilicatos cristalinos microporosos com estruturas análogas ao ETS-10. Estes novos materiais são obtidos pela substituição isomórfica do silício por alumínio, gálio, ferro, e fósforo, ou então, pela substituição do titânio por nióbio, zircónio, cromo e cério [131–134]. Embora estes novos materiais possuam uma estrutura semelhante ao ETS-10, o facto de conterem outros átomos na sua rede vai provocar nesta uma alteração de carga. Tal efeito tem como consequência uma alteração das suas propriedades resultando em novas aplicações para estes materiais, como por exemplo, a utilização do ETAS-10 (*Engelhard TitaniumAluminiumSilicates*) para a remoção de metais pesados da água [122]. Entretanto, Rocha e colaboradores também sintetizaram e caracterizaram vários materiais com estruturas análogas ao ETS-10, nomeadamente, ETAS-10, ETGS-10, ETBS-10, ETVS-10, ETNbS-10 e ETCrS-10 [135–139].



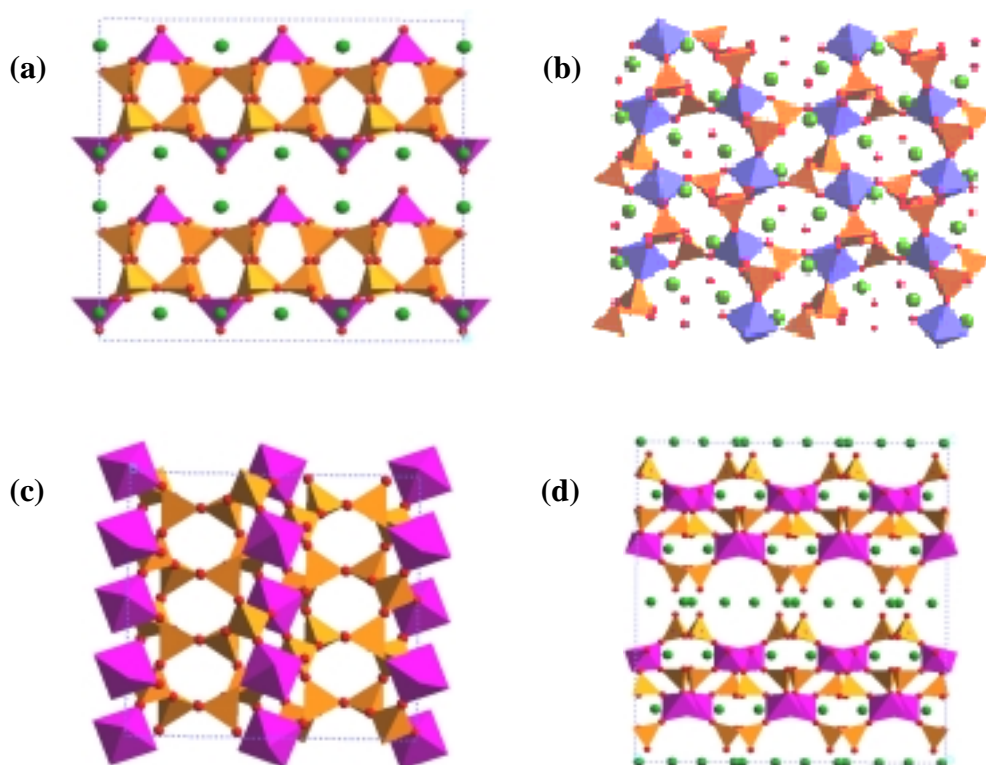
Entretanto, foram sintetizados novos titanossilicatos microporosos, com e sem análogos naturais. Como exemplo, refira-se o caso da síntese de dois peneiros moleculares de poros pequenos com estruturas análogas aos minerais vinogradovite e pharmacosiderite [140, 141], ou ainda, a síntese de dois novos titanossilicatos de sódio de composição química ideal  $\text{Na}_2[\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Na}_4[\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (denominado JDF-L1) que apresentam, respectivamente, estruturas constituídas por redes tridimensionais e bidimensionais [142, 143].

A colaboração entre as Universidades de Aveiro e de Manchester resultou na síntese e caracterização de quatro novos titanossilicatos designados por AM-n, com  $n=1-4$  (Figura 1.5) [59, 139, 144, 145].

O AM-1,  $\text{Na}_2[\text{TiSi}_4\text{O}_{11}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , possui a mesma composição química e a mesma estrutura que o composto JDF-L1. Este titanossilicato de sódio apresenta uma estrutura lamelar (rede bidimensional) constituída por tetraedros  $\text{SiO}_4$  e pirâmides de base quadrada  $\text{TiO}_5$ . Como se pode observar na Figura 1.5, cada vértice da base desta pirâmide é compartilhado com um tetraedro de  $\text{SiO}_4$  [ $\text{TiO}_4(\text{SiO}_3)$ ] de maneira a formar uma folha contínua. Entre estas folhas, zona interlamelar, encontram-se os catiões de sódio hexacoordenados a quatro oxigénios da rede e a duas moléculas de água. Neste titanossilicato só existem ligações  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  e  $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ , não existindo ligações  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$  como no caso do ETS-10.

O AM-2 é um titanossilicato de potássio,  $\text{K}_2[\text{TiSi}_3\text{O}_9]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , que apresenta uma estrutura análoga ao mineral umbite,  $\text{K}_2[\text{ZrSi}_3\text{O}_9]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , um raro zirconossilicato de potássio descoberto no maciço alcalino de Khibiny (Rússia) [146]. A sua estrutura (Figura 1.5) é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e octaedros  $\text{TiO}_6$ , sendo a razão entre o número de tetraedros e de octaedros igual a três. Cada oxigénio dos vértices dos octaedros  $\text{TiO}_6$  é compartilhado pelos tetraedros  $\text{SiO}_4$ , o que implica que não existem ligações  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ , mas só  $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ . Por sua vez, cada tetraedro  $\text{SiO}_4$  está ligado, através dos oxigénios dos vértices, a dois octaedros  $\text{TiO}_6$  e a dois outros tetraedros  $\text{SiO}_4$ . As ligações  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  formam uma cadeia infinita segundo a direcção [100], com uma unidade periódica [ $\text{Si}_3\text{O}_9$ ] formada por três tetraedros. As moléculas de água e os catiões  $\text{K}^+$  estão localizados nos espaços livres definidos pela rede 3D. As estruturas da umbite e a de um outro material sintético conhecido como UND-1,  $\text{Na}_{2.7}\text{K}_{5.3}\text{Ti}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  são também muito semelhantes [147].

O AM-3 é um titanossilicato de sódio,  $\text{Na}_4[\text{TiSi}_4\text{O}_{11}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , com uma estrutura semelhante ao mineral penkvilksite, descoberto na Rússia (maciço alcalino de Lovozero e península de Kola) e no Canadá (Mont Saint-Hilaire) [86, 87]. Deste mineral conhecem-se duas formas polimórficas: a ortorrômbica (penkvilksite 2*O*) e a monoclínica (penkvilksite 1*M*) [87]. A estrutura do AM-3 (Figura 1.5), idêntica à da penkvilksite-2*O*, é constituída por uma rede tridimensional formada a partir de tetraedros  $\text{SiO}_4$  e octaedros  $\text{TiO}_6$ , sendo a razão entre o número de tetraedros e de octaedros igual a quatro. Cada oxigénio dos vértices dos octaedros  $\text{TiO}_6$  é compartilhado pelos tetraedros  $\text{SiO}_4$ , o que implica que não existem ligações  $\text{Ti-O-Ti}$ , mas só  $\text{Ti-O-Si}$ . Existem também ligações  $\text{Si-O-Si-O}$  que formam uma cadeia infinita em espiral segundo a direcção [100], com uma unidade periódica constituída por seis tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Refira-se que a síntese do polimorfo monoclínico (penkvilksite 1*M*) foi posteriormente relatada [148, 149].



**Figura 1.5** – Projecções das estruturas (a) AM-1 segundo a direcção [010], (b) AM-2 segundo a direcção [001], (c) AM-3 segundo a direcção [010] e (d) AM-4 segundo a direcção [100]. A azul e a roxo representam-se os octaedros de Ti, a laranja o tetraedros de Si, a verde os catiões de Na e a vermelho os oxigénios.

---

O AM-4,  $\text{Na}_3(\text{Na,H})\text{Ti}_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , é outro titanossilicato de sódio com estrutura lamelar constituída por tetraedros  $\text{SiO}_4$  e octaedros  $\text{TiO}_6$  (Figura 1.5). As principais características da sua estrutura são as cadeias do tipo piroxena  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty$ , formadas pelos tetraedros  $\text{SiO}_4$ , e as cadeias em zig-zag, formadas pelos octaedros  $\text{TiO}_6$ . Estes ligam-se uns aos outros compartilhando as arestas, em contraste com o ETS-10, no qual as ligações entre os octaedros  $\text{TiO}_6$  se efectuam através dos vértices. No mesmo período, Clearfield e colaboradores publicaram também a síntese de um titanossilicato lamelar que apresenta muitas semelhanças com o AM-4 [150].

### 1.3.2 – Materiais microporosos dopados com terras raras

Os primeiros estudos que relatam a luminescência de materiais microporosos dopados com terras raras foram publicados por Arakawa e colaboradores em 1979 [151, 152]. Nestes trabalhos, os autores doparam o zeólito Y com  $\text{Eu}^{3+}$  (via permuta iónica) e verificaram que o material dopado apresenta transições radiativas associadas ao ião  $\text{Eu}^{3+}$ . Quando desidrataram o material a  $300^\circ\text{C}$  observaram uma emissão centrada a *ca.* 445 nm, devida ao ião  $\text{Eu}^{2+}$ . Estas observações permitiram inferir que quando este material é desidratado há libertação de oxigénio, e quando é re-hidratado há libertação de hidrogénio. Posteriormente, vários foram os trabalhos publicados sobre zeólitos dopados com terras raras, com especial incidência no zeólito Y. De facto, o zeólito Y dopado com terras raras também foi caracterizado por outras técnicas de análise, nomeadamente, difracção de raios-X [153], e espectroscopias de EXAFS [154–156], XANES [157], infravermelho (FTIR) [158] e ressonância magnética nuclear (RMN) [159, 160]. Vários têm sido os artigos que relatam a luminescência do zeólito Y dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  [161–165]. De um modo geral, em todos estes artigos o ião  $\text{Eu}^{3+}$  é utilizado como sonda estrutural, possibilitando a monitorização da posição final ocupada pelo ião terra rara nas cavidades zeolíticas. Recentemente, têm surgido outros trabalhos [166–168] que relatam a incorporação de outras terras raras (como por exemplo o  $\text{Tb}^{3+}$ ) no zeólito Y, o que potencia a sua utilização, por exemplo, em dispositivos emissores de luz branca conforme o relatado por Chen e colaboradores [168].

O zeólito X dopado com terras raras foi utilizado pela primeira vez como precursor de novos materiais luminescentes em 1997 por Fujimoto e colaboradores [169]. Neste trabalho é apresentado um novo método que permite obter uma dispersão homogênea de terras raras em sílica vítrea, utilizando para tal o zeólito X dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ . O facto dos iões  $\text{Nd}^{3+}$  ocuparem uma posição bem definida quando o zeólito X é desidratado, permite que a distância entre dois iões  $\text{Nd}^{3+}$  não contribua para a diminuição da intensidade de luminescência quando aumenta a sua concentração, uma vez que não são favorecidas as condições para a existência de agregados  $\text{Nd}\cdots\text{Nd}$ . Este novo método permitiu um aumento no rendimento quântico de *ca.* 43%. O zeólito X também tem sido dopado com outras terras raras, nomeadamente,  $\text{Eu}^{3+}$  [170, 171],  $\text{La}^{3+}$  [172],  $\text{Ce}^{3+}$  [173] e  $\text{Ce}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  [174].

Entretanto outros zeólitos têm sido dopados com terras raras, nomeadamente, mordenite, ZSM-5, zeólito A, chabazite, ZK-4, EMC-2, e rho [175–179]. Nestes estudos, a técnica da luminescência tem permitido obter valiosas informações à cerca da coordenação local e do estado de oxidação da terra rara nos zeólitos. Para além disso, esta técnica também permite estudar o efeito do tratamento térmico na posição ocupada pelos iões terra rara.

A procura de novos materiais luminescentes, o baixo custo de produção dos zeólitos, e o desempenho óptico apresentado por alguns materiais microporosos dopados com terras raras, são algumas das razões que motivaram os investigadores da *Philips Research Laboratories* a sugerirem estes materiais como precursores de futuros fósforos comerciais [180, 181].

Recentemente, foram sintetizados novos materiais microporosos que contêm no seu esqueleto (em vez das cavidades) iões terra rara, i.e.,  $\text{Tb}_2(\text{BDC})_3$  [182],  $\text{CeAV-5}$  [183], e  $\text{EuAV-9}$  e  $\text{TbAV-9}$  [184]. Estes materiais apresentam interessantes propriedades luminescentes e continuam a preservar as características inerentes a um material microporoso. Tal evidência pode permitir a curto prazo o desenvolvimento de novos materiais luminescentes que contenham na sua estrutura mais do que um tipo de terra rara (por exemplo,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  no esqueleto e  $\text{Tm}^{3+}$  nos poros) possibilitando por exemplo, a sua aplicação em dispositivos tricolores.

---

## 1.4 – Referências

- [1] – W. Lukosz e K. Tiefenthaler, *Optics Lett.* **8** (10), 537 (1983).
- [2] – C. J. Brinker e M. S. Harrington, *Solar Energy Materials* **5**, 159 (1981).
- [3] – H. Schroeder em *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*, editado por G. Hass e R. E. Thun (Academic Press, New York, 1969).
- [4] – B. D. Fabes, D. P. Birnie III e B. J. J. Zelinski, *Thin Solids Films* **254**, 175 (1995).
- [5] – B. E. Yoldas e D. P. Partlow, *Thin Solid Films* **129**, 1 (1985).
- [6] – Y. Sorek, R. Reisfeld, I. Finkelstein e S. Ruschin, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3256 (1993).
- [7] – R. M. Almeida, X. M. Du, D. Barbier e X. Orignac, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **14**, 209 (1999).
- [8] – X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy e E. Yeatman, *Optical Materials* **12**, 1 (1999).
- [9] – J. A. Capobianco, T. F. Belliveau, G. Lord, D. J. Simkin, J. Tait e P. J. Hayward, *Phys. Rev. B* **34** (6), 4204 (1986).
- [10] – T. F. Belliveau e D. J. Simkin, *J. Non-Cryst. Solids* **110**, 127 (1989).
- [11] – R. M. Almeida, X. Orignac e D. Barbier, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2**, 465 (1994).
- [12] – X. Orignac, H. C. Vasconcelos, X. M. Du e R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 243 (1997).
- [13] – X. M. Du, X. Orignac e R. M. Almeida, *J. Am. Ceram. Soc.* **78** (8), 2254 (1995).
- [14] – D. Barbier, X. Orignac, X. M. Du e R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **8**, 1013 (1997).
- [15] – X. Orignac e R. M. Almeida, *IEE Proc.-Optoelectron.* **143** (5), 287 (1996).
- [16] – R. M. Almeida, H. C. Vasconcelos, M. C. Gonçalves e L. F. Santos, *J. Non-Cryst. Solids* **232-234**, 65 (1998).
- [17] – F. d’Acapito, S. Mobilio, P. Gastaldo, D. Barbier, L. F. Santos, O. Martins e R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **293-295**, 118 (2001).
- [18] – F. d’Acapito, S. Mobilio, L. F. Santos e R. M. Almeida, *Appl. Phys. Lett.* **78** (18), 2676 (2001).
- [19] – X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du e R. M. Almeida, *Appl. Phys. Lett.* **69** (7), 895 (1996).

- [20] – C. Strohhofer, J. Fick, H. C. Vasconcelos e R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 182 (1998).
- [21] – C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet e M. Langlet, *Thin Solid Films* **372**, 177 (2000).
- [22] – R. Szostak, *Molecular Sieves Principles of Synthesis and Identification* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1989).
- [23] – D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves* (Krieger Publishing Company, Florida, 1984).
- [24] – R. M. Barrer, *J. Soc. Chem. Ind.* **64**, 130 (1945).
- [25] – S. T. Wilson, S. Oak, B. M. Lok, E. M. Flanigen e W. Plains, US Patent 4310440 (1982).
- [26] – B. M. Lok, C. A. Mesina, R. T. Gajek, T. R. Cannan e E. M. Flanigen, US patent 4440871 (1984).
- [27] – S. T. Wilson, S. Oak e E. M. Flanigen, US Patent 4567029 (1986).
- [28] – R. M. Dessau, J. L. Schlenker e J. B. Higgins, *Zeolites* **10**, 552 (1990).
- [29] – M. E. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces e C. Crowder, *Nature* **331**, 698 (1988).
- [30] – M. Estermann, L. B. McCusker, Ch. Baerlocher, A. Merrouche e H. Kessler, *Nature* **352**, 320 (1991).
- [31] – C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, J. C. Vartuli e J. S. Beck, *Nature* **359**, 710 (1992).
- [32] – J. L. Figueiredo e F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989).
- [33] – S. M. Kuznicki, Eur. Patent Appl. 0372132A1 (1988).
- [34] – S. M. Kuznicki, US Patent 4938989 (1990).
- [35] – S. M. Kuznicki, US Patent 4853202 (1989).
- [36] – S. M. Kuznicki, US Patent 5011591 (1991).
- [37] – P. W. Blosser e S. M. Kuznicki, US Patent 5453263 (1995).
- [38] – R. C. Haushalter e L. A. Mundi, *Chem. Mater.* **4**, 31 (1992).
- [39] – Y. F. Shen, R. P. Zerger, R. N. DeGuzman, S. L. Suib, L. McCurdy, D. I. Potter e C. L. O'Young, *Science* **260**, 511 (1993).
- [40] – W. M. Meier, D. H. Olson e Ch. Baerlocher, *Zeolites* **17** (1/2), (1996).

- 
- [41] – <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [42] – M. Taramasso, G. Perego e B. Notari, US Patent 4410501 (1983).
- [43] – P. B. Venuto, *Micropor. Mater.* **2**, 297 (1994).
- [44] – B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37**, 413 (1987).
- [45] – J. S. Reddy, R. Kumar e P. Ratnasamy, *Appl. Catal.* **58**, L1 (1990).
- [46] – A. Tuel, *Zeolites* **15**, 236 (1995).
- [47] – T. Blasco, M. Cambor, A. Corma e J. Pérez-Pariente, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11806 (1993).
- [48] – B. Lok, B. Marcus e E. Flanigen, *Eur. Patent Appl.* 0161488 (1985).
- [49] – B. Lok, B. Marcus e E. Flanigen, *Eur. Patent Appl.* 0121232 (1984).
- [50] – P. Tanev, M. Chibwe e T. Pinnavaia, *Nature* **368**, 321 (1994).
- [51] – P. Ratnasamy e R. Kumar, *Catal. Today* **6**, 329 (1991).
- [52] – N. Venkatathri, S. G. Hedge e S. Sivasanker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 151 (1995).
- [53] – J. Chen, R. H. Jones, S. Natarajan, M. Hurshouse e J. M. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33** (6), 639 (1994).
- [54] – Y. G. Yin, W. Q. Xu e S. L. Suib, *Inorg. Chem.* **34**, 4187 (1995).
- [55] – L. A. Meyer e R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **32**, 1579 (1993).
- [56] – M. I. Khan, R. C. Haushalter, C. J. O'Connor, C. Tao e J. Zubieta, *Chem. Mater.* **7**, 593 (1995).
- [57] – M. I. Khan, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, A. L. Schweitzer, J. Zubieta e J. L. Dye, *Chem. Mater.* **8**, 43 (1996).
- [58] – V. Soghomonian, Q. Chen, R. Haushalter, J. Zubieta e J. O'Connor, *Science* **259**, 1596 (1993).
- [59] – Z. Lin, J. Rocha, P. Ferreira, A. Thursfield, J. R. Agger e M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **103**, 957 (1999).
- [60] – S. Ghose, C. Wan e G. Y. Chao, *Can. Mineral.* **18**, 503 (1980).
- [61] – J. Rocha, P. Ferreira, Z. Lin, J. R. Agger e M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 1269 (1998).
- [62] – S. R. Jale, A. Ojo e F. R. Fitch, *Chem. Commun.* 411 (1999).
- [63] – A. I. Bortun, L. N. Bortun e A. Clearfield, *Chem. Mater.* **9**, 1854 (1997).

- [64] – J. Rocha, P. Brandão, A. Philippou e M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 2687 (1998).
- [65] – E. W. Corcoran Jr. e D. E. W. Vaughan, *Solid State Ionics* **32-33**, 423 (1989).
- [66] – E. W. Corcoran Jr., J. M. Newsam, H. E. King Jr. e D. E. Vaughan, *ACS Symp. Ser.* **398**, 603 (1989).
- [67] – H. T. Evans Jr., *Amer. Mineral., Sect. B* **58**, 412 (1973).
- [68] – R. Rinaldi, J. J. Pluth e J. V. Smith, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 1598 (1975).
- [69] – J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, M. W. Anderson, V. Alfredsson e O. Terasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 100 (1997).
- [70] – A. F. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm* **17**, 120 (1756).
- [71] – M. E. Davis e R. F. Lobo, *Chem. Mater.* **4** (4), 756 (1992).
- [72] – H. Eichhorn, *Ann. Phys. Chem. Poggendorff* **105**, 126 (1858).
- [73] – R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.* 127 (1948).
- [74] – P. B. Moore e J. Shen, *Nature* **306**, 356 (1983).
- [75] – J. V. Smith, *Chem. Rev.* **88**, 149 (1988).
- [76] – W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **39**, 92 (1954).
- [77] – S. I. Zones e M. E. Davis, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1**, 107 (1996).
- [78] – M. R. Sundberg, M. Lehtinen e R. Kivekäs, *Amer. Min.* **72**, 173 (1987).
- [79] – P. B. Moore e J. Louisnathan, *Science* **156**, 1361 (1967).
- [80] – K. Fischer, *Z. Kristallogr.* **129**, 222 (1969).
- [81] – Y. A. Pyatenko e Z. V. Pudovkina, *Kristallografiya* **5**, 563 (1960).
- [82] – J. S. Alexander e G. V. Gibbs, *Am. Mineral.* **61**, 238 (1976).
- [83] – H. Nyman e M. O. O'Keefe, *Acta Crystallogr. B* **34**, 905 (1978).
- [84] – A. N. Mer'kov, A. P. I. V. Bussen, E. A. Goiko, E. A. Kul'chitskaya, Y. P. Men'shikov e A. P. Nedorezova, *Zap. Vses. Mineralog. O-va* **102**, 54 (1973).
- [85] – N. V. Belov e P. A. Sandomirskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24** (6), 686 (1979).
- [86] – I. V. Bussen, Y. P. Men'shikov, A. N. Mer'kov, A. P. Nedorezova, Y. I. Uspenskays e A. P. Khomyakov, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **217**, 126 (1974).
- [87] – S. Merlino, M. Pasero, G. Artioli e A. P. Khomyakov, *Amer. Min.* **79**, 1185 (1994).
- [88] – R. K. Rastsvetaeva e V. I. Andrianov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 403 (1984).



- 
- [89] – P. G. Perrault, C. Boucher, J. Vicat, E. Cannillo e G. Rossi, *Acta Cryst. Sect. B* **29**, 1432 (1973).
- [90] – M. V. Kouzmenko e M. E. Kazakova, *Dokla. Akad. Nauk SSSR* **100**, 1159 (1955).
- [91] – E. I. Semenov, *Trudy IMGRE Akad. Nauk SSSR* **2**, 102 (1959).
- [92] – J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. Kharlamov e M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 669 (1996).
- [93] – J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin, A. P. Esculcas, A. Ferreira e M. W. Anderson, *J. Phys. Chem.* **100**, 14978 (1996).
- [94] – S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst e M. Mansour em *Synthesis of Microporous Material, Vol. I –Molecular Sieves*, editado por M. L. Occelli e H. Robson (Van Nostrand Reinhold, 1992).
- [95] – S. M. Kuznicki, K. A. Thrush e H. M. Garfinkel, *W. O. Patente* 93/00152 (1993).
- [96] – M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira e J. Rocha, *UK Patent application* n° 9619336 (1996).
- [97] – S. M. Kuznicki, D. Dang e K. A. Thrush, *US Patent* 5346535 (1994).
- [98] – R. Carli, C. L. Bianchi e V. Ragaini, *Catal. Lett.* **33**, 49 (1995).
- [99] – C. L. Bianchi, R. Carli, S. Merlotti e V. Ragaini, *Catal. Lett.* **41** (1/2), 79 (1996).
- [100] – M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha e S. Lidin, *Nature* **367**, 347 (1994).
- [101] – M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha e S. Lidin, *Philos. Mag. B* **71**, 813 (1995).
- [102] – T. K. Das, A. J. Chandwadkar A. P. Budhkar, A. A. Belhekar e S. Sivasanker, *Micropor. Mater.* **4**, 195 (1995).
- [103] – X. Liu e J. K. Thomas, *Chem. Commun.* 1435 (1996).
- [104] – J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin e M. W. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mater.* **23**, 1253 (1998).
- [105] – X. Yang, J.-L. Paillaud, H. F. W. J. an Breukelen, H. Kessler e E. Duprey, *Micropor. Mesopor. Mater.* **46**, 1 (2001).
- [106] – M. E. Grillo e J. Carrazza, *J. Phys. Chem.* **100**, 12261 (1996).
- [107] – S. Ganapathy, T. K. Das, R. Vetrivel, S. S. Ray, T. Sen, S. Sivasanker, L. Delevoye, C. Fernandez e J. P. Amoureux, *J. Amer. Chem. Soc.* **120**, 4752 (1998).

- [108] – M. W. Anderson, J. R. Agger, D.-P. Luigi, A. K. Baggaley e J. Rocha, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2287 (1999).
- [109] – X. Wang e A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* 973 (1999).
- [110] – G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright e J. Rocha, *J. Phys. Chem.* **100**, 449 (1996).
- [111] – B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova e L. Konstantinov, *Zeolites* **16**, 22 (1996).
- [112] – S. Ashtekar, A. M. Prakash, L. Kevan e L. F. Gladden, *Chem. Commun.* 91 (1998).
- [113] – Y.-N. Xu, W. Y. Ching e Z.-Q. Gu, *Ferroelectrics* **194**, 219 (1997).
- [114] – E. Borello, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina e C. O. Areán, *Appl. Phys. Lett.* **71** (16), 2319 (1997).
- [115] – C. Lamberti, *Micropor. Mesopor. Mater.* **30**, 155 (1999).
- [116] – C. L. Bianchi, S. Vitali e V. Ragaini, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **119**, 167 (1998).
- [117] – A. Philippou, M. Naderi, N. Pervaiz, J. Rocha e M. W. Anderson, *J. Catal.* **178**, 174 (1998).
- [118] – S. B. Waughmode, T. K. Das, R. Vetrivel e S. Sivasanker, *J. Catal.* **185**, 265 (1999).
- [119] – A. Philippou, J. Rocha e M. W. Anderson, *Catal. Lett.* **57**, 151 (1999).
- [120] – A. Philippou e M. W. Anderson, *J. Catalysis* **189**, 395 (2000).
- [121] – A. Zecchina, C. O. Arean, G. T. Palomino, F. Geobaldo, C. Lamberti, G. Spoto e S. Bordiga, *PCCP* **1**, 1649 (1999).
- [122] – S. M. Kuznicki e K. A. Thrush, US Patent 4994191 (1991).
- [123] – J. P. Rainho, L. D. Carlos e J. Rocha, *J. Lumin.* **87-89**, 1083 (2000).
- [124] – J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [125] – J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida e J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 1 (2002).
- [126] – A. Philippou e M. W. Anderson, *Zeolites* **16**, 98 (1996).
- [127] – M. Naderi e M. W. Anderson, *Zeolites* **17**, 437 (1996).
- [128] – V. Valtchev, S. Mintova, B. Mihailova e L. Konstantinov, *Mater. Res. Bulletin* **31** (2), 163 (1996).

- 
- [129] – G. Cruciani, P. De Luca, A. Nastro e P. Pattison, *Micropor. Mesopor. Mater.* **21**, 143 (1998).
- [130] – S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacubinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby e M. Tsapatsis, *Nature* **412**, 720 (2001).
- [131] – S. M. Kuznicki, R. J. Madon, G. S. Koermer e A. K. Thrush, *Eur. Patent Appl.* 0405978A1 (1990).
- [132] – S. M. Kuznicki e K. A. Thrush, *US Patent* 5244650 (1993).
- [133] – S. M. Kuznicki, *WO Patent* 91/18833 (1991).
- [134] – S. M. Kuznicki, *US Patent* 5208006 (1993).
- [135] – M. W. Anderson, A. Philippou, Z. Lin, A. Ferreira e J. Rocha, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1003 (1995).
- [136] – M. W. Anderson, J. Rocha, Z. Lin, A. Philippou, I. Orion e A. Ferreira, *Micropor. Mater.* **6**, 195 (1996).
- [137] – J. Rocha, Z. Lin, A. Ferreira e M. W. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 867 (1995).
- [138] – J. Rocha, P. Brandão, Z. Lin e M. W. Anderson, *Angew. Chem.* **36**, 100 (1997).
- [139] – Z. Lin, J. Rocha, P. Brandão, A. Ferreira, A. P. Esculcas, J. D. Pedrosa de Jesus, A. Philippou e M. W. Anderson, *J. Phys. Chem. B* **101**, 7114 (1997).
- [140] – D. M. Chapman e A. L. Roe, *Zeolites* **10**, 730 (1990).
- [141] – D. M. Chapman, *US Patent* 5015453 (1991).
- [142] – D. M. Poojary, R. A. Cahill e A. Clearfield, *Chem. Mater.* **6** (12), 2364 (1994).
- [143] – M. A. Roberts, G. Sankar, J. M. Thomas, R. H. Jones, H. Du, J. Shen, W. Pang e R. Xu, *Nature*, **381**, 401 (1996).
- [144] – M. S. Dadachov, J. Rocha, A. Ferreira e M. W. Anderson, *Chem. Commun.* 2371 (1997).
- [145] – J. Rocha e M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* 801 (2000).
- [146] – G. D. Ilyushin, *Inorg. Mater.* **29**, 853 (1993).
- [147] – X. Liu, M. Shang e J. K. Thomas, *Micropor. Mater.* **10**, 273 (1997).
- [148] – Y. Liu, H. Du, F. Zhou e W. Pang, *Chem. Commun.* 1467 (1997).
- [149] – Y. Liu, H. Du, Y. Xu, H. Ding, W. Pang e Y. Yue, *Micropor. Mesopor. Mater.* **28**, 511 (1999).

- [150] – A. Clearfield, A. I. Bortun, L. N. Bortun e R. A. Cahill, *Solvent Extr. Ion Exch.* **15**, 285 (1997).
- [151] – T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi e J. Shiokawa, *J. Lumin.* **20**, 325 (1979).
- [152] – T. Arakawa, T. Takata, G.-Y. Adachi e J. Shiokawa, *J. C. S. Chem. Comm.* 453 (1979).
- [153] – J. G. Nery, M. V. Giotto, Y. P. Mascarenhas, D. Cardoso, F. M. Z. Zotin e E. F. S. Aguiar, *Micropor. Mesopor. Mater.* **41**, 281 (2000).
- [154] – F. J. Berry, M. Carbuicchio, A. Chiari, C. Johnson, E. A. Moore, M. Mortimer e F. F. F. Vetel, *J. Mater. Chem.* **10**, 2131 (2000).
- [155] – F. J. Berry, J. F. Marco e A. T. Steel, *J. Alloys Compounds* **194**, 167 (1993).
- [156] – S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison e G. K. Shenoy, *J. Chem. Phys.* **80** (5), 2203 (1984).
- [157] – F. J. Berry, J. F. Marco e A. T. Steel, *Zeolites* **14**, 344 (1994).
- [158] – E. F. S. Aguiar, V. L. D. Camorin, F. M. Z. Zotin e R. L. C. Santos, *Micropor. Mesopor. Mater.* **25**, 25 (1998).
- [159] – H. Winkler, K.-H. Steinberg e G. Kapphahn, *J. Colloid Interface Sci.* **98** (1), 144 (1984).
- [160] – I. Bresinska e K. J. Balkus, Jr., *J. Phys. Chem.* **98**, 12989 (1994).
- [161] – M. D. Baker, M. M. Olken e G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 5709 (1988).
- [162] – M. W. Anderson, M. L. Ocelli e S. L. Suib, *J. Catalysis* **118**, 31 (1989).
- [163] – I. L. V. Rosa, O. A. Serra e E. J. Nassar, *J. Lumin.* **72-74**, 532 (1997).
- [164] – S. Lee, H. Hwang, P. Kim e D.-J. Jang, *Catalysis Lett.* **57**, 221 (1999).
- [165] – G. L. Baugis, H. F. Brito, W. Oliveira, F. R. Castro e E. F. S. Aguiar, *Micropor. Mesopor. Mater.* **49**, 179 (2001).
- [166] – S. B. Hong, J. S. Seo, C. H. Pyun, C. H. Kim e Y. S. Uh, *Catalysis Lett.* **30** (1-4), 87 (1995).
- [167] – S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon e Y. S. Uh, *Reaction Kinetics Catalysis Lett.* **57** (2), 291 (1996).
- [168] – W. Chen, R. Sammynaiken e Y. Huang, *J. Applied Phys.* **88** (3), 1424 (2000).
- [169] – Y. Fujimoto e M. Nakatsuka, *J. Non-Cryst. Solids* **215**, 182 (1997).

- 
- [170] – C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, U. Kynast e F. Schüth, Proc. 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference 2241 (1999).
- [171] – C. Borgmann, J. Sauer, T. Jüstel, U. Kynast e F. Schüth, Adv. Mater. **11** (1), 45 (1999).
- [172] – J. G. Dexpert, C. Picard e A. Taurines, J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem. **39** (3-4), 261 (2001).
- [173] – U. Kynast e V. Weiler, Adv. Mater. **6** (12), 937 (1994).
- [174] – T. Jüstel, D. U. Wiechert, C. Lau, D. Sendor e U. Kynast, Adv. Funct. Mater. **11**, 105 (2001).
- [175] – S. B. Hong, J. Phys. Chem. B **105**, 11961 (2001).
- [176] – M. Alvaro, V. Fornés, S. García, H. García e J. C. Scaiano, J. Phys. Chem. B **102**, 8744 (1998).
- [177] – S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon, C.-H. Pyun, C.-H. Kim e Y. S. Uh, J. Phys. Chem. **99**, 12274 (1995).
- [178] – O. A. Serra, E. J. Nassar, G. Zapparolli e I. L. V. Rosa, J. Alloys Compounds **225**, 63 (1995).
- [179] – S. B. Hong, E. W. Shin, S. H. Moon, C.-H. Pyun, C.-H. Kim e Y. S. Uh, J. Phys. Chem. **99**, 12278 (1995).
- [180] – T. Jüstel, H. Nikol e C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 3084 (1998).
- [181] – M. Bredol, U. Kynast e C. Ronda, Adv. Mater. **3** (7/8), 361 (1991).
- [182] – T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley e O. M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc. **121**, 1651 (1999).
- [183] – J. Rocha, P. Ferreira, L. D. Carlos e A. Ferreira, Angew. Chem. **112** (8), 3414 (2000).
- [184] – D. Ananias, A. Ferreira, J. Rocha, P. Ferreira, J. P. Rainho, C. Morais e L. D. Carlos, J. Am. Chem. Soc. **123** (24), 5735 (2001).



# Capítulo 2 – Iões lantanídeos

## Índice

2.1 – Introdução.....	28
2.2 – Configuração electrónica.....	28
2.3 – Níveis de energia dos iões livres.....	33
2.4 – Níveis de energia dos iões num ambiente químico.....	35
2.5 – Transições intra- $4f^N$ .....	40
2.5.1 – Transições dipolares eléctricas.....	41
2.5.2 – Transições dipolares magnéticas.....	42
2.6 – Leis de decaimento e tempos de vida.....	43
2.7 – Transições radiativas e não radiativas.....	44
2.8 – Referências.....	48

### 2.1 – Introdução

A descoberta do elemento ítrio por Johan Gadolin, em 1794, marcou o início da história das terras raras e dos elementos lantanídeos [1]. Outros cientistas de renome tiveram também um papel fundamental na descoberta dos novos elementos, nomeadamente, Jöns Berzelius (cério), Carl Mosander (lantânio, térbio, érbio), Carl Welsbach (neodímio, praseodímio), Jean Marignac (itérbio, gadolínio), Per Cleve (escândio, túlio, hólmio), Paul Boisbaudran (samário, disprosio), Georges Urbain (lutécio), Eugène Demarçay (európio) e J. A. Marinsky (promécio) [1].

Os primeiros espectros de emissão e de excitação de compostos contendo iões lantanídeos triplamente ionizados foram observados por Becquerel em 1908 [2]. No entanto, só na década de sessenta é que começaram a surgir as primeiras aplicações importantes para os elementos lantanídeos como, por exemplo, em écrans de televisão a cores, lâmpadas fluorescentes e lasers [3]. Desde então, têm sido várias as aplicações das terras raras, nomeadamente na indústria metalúrgica, petrolífera, cerâmica, vidreira, de plásticos e de tintas [4].

Presentemente, o comportamento da maioria dos iões lantanídeos está razoavelmente bem compreendido pela comunidade científica, tendo sido discutido e apresentado em um grande número de monografias [5–11], artigos de revisão [12–16] e artigos de investigação [17–23].

Dada a abundância de literatura disponível, o objectivo deste capítulo não é descrever em detalhe toda a teoria subjacente às terras raras, mas antes apresentar conceitos básicos e necessários para a compreensão de alguns processos inerentes à luminescência dos iões lantanídeos, apresentados nos restantes capítulos desta tese.

### 2.2 – Configuração electrónica

A IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) recomenda o uso da expressão “metais terras raras” para os elementos Sc, Y, La e todos os elementos da série dos lantanídeos (do Ce com  $Z=58$  ao Lu com  $Z=71$ ). O escândio, o ítrio e o lantânio pertencem ao bloco *d* da tabela periódica, enquanto que os lantanídeos e os actinídeos



constituem o bloco *f*. Os lantanídeos têm uma estrutura electrónica de base comum à do elemento xénon [Xe],  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ , e apresentam no estado fundamental a configuração electrónica [Xe]  $4f^{n-1} 5d^1 6s^2$  para os átomos Ce, Gd, e Lu e [Xe]  $4f^n 6s^2$  para os restantes elementos da série, sendo *n* o número de electrões na orbital *f* (Tabela 2.1). Refira-se que os elementos lantanídeos são caracterizados pelo preenchimento progressivo das orbitais 4*f* à medida que aumenta o seu número atómico *Z*.

**Tabela 2.1** – Configurações electrónicas e termos espectroscópicos dos átomos e iões lantanídeos.

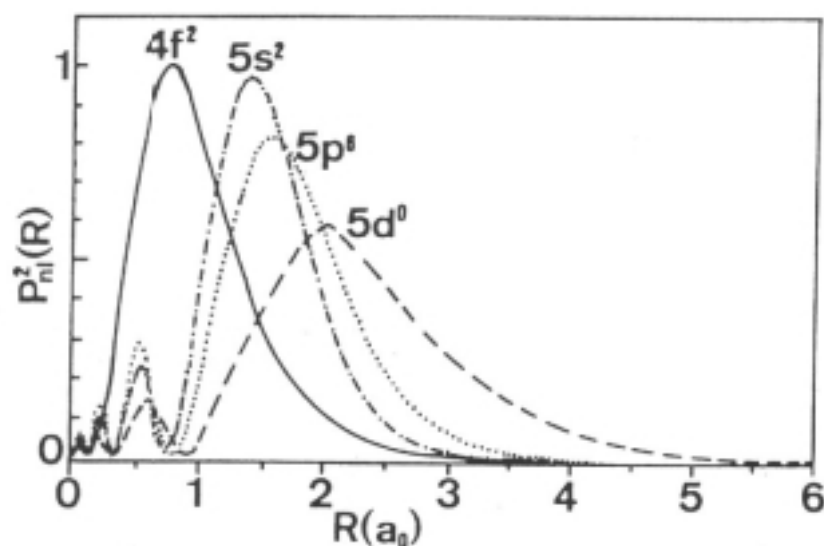
Ln	Ln <sup>0</sup>	Ln <sup>+</sup>	Ln <sup>2+</sup>	Ln <sup>3+</sup>
Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$ ( <sup>1</sup> G <sub>4</sub> )	$4f^1 5d^1 6s^1$ ( <sup>2</sup> G <sub>7/2</sub> )	$4f^2$ ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )	$4f^1$ ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )
Pr	$4f^3 6s^2$ ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	$4f^3 6s^1$ ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	$4f^3$ ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )	$4f^2$ ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )
Nd	$4f^4 6s^2$ ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	$4f^4 6s^1$ ( <sup>6</sup> I <sub>7/2</sub> )	$4f^4$ ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )	$4f^3$ ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )
Pm	$4f^5 6s^2$ ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )	$4f^5 6s^1$ ( <sup>7</sup> H <sub>2</sub> )	$4f^5$ ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )	$4f^4$ ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )
Sm	$4f^6 6s^2$ ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	$4f^6 6s^1$ ( <sup>8</sup> F <sub>1/2</sub> )	$4f^6$ ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )	$4f^5$ ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )
Eu	$4f^7 6s^2$ ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	$4f^7 6s^1$ ( <sup>9</sup> S <sub>4</sub> )	$4f^7$ ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )	$4f^6$ ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )
Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$ ( <sup>9</sup> D <sub>2</sub> )	$4f^7 5d^1 6s^1$ ( <sup>10</sup> D <sub>5/2</sub> )	$4f^7 5d^1$ ( <sup>9</sup> D <sub>2</sub> )	$4f^7$ ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )
Tb	$4f^9 6s^2$ ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	$4f^9 6s^1$ ( <sup>7</sup> H <sub>8</sub> )	$4f^9$ ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )	$4f^8$ ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )
Dy	$4f^{10} 6s^2$ ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	$4f^{10} 6s^1$ ( <sup>6</sup> I <sub>17/2</sub> )	$4f^{10}$ ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	$4f^9$ ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )
Ho	$4f^{11} 6s^2$ ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	$4f^{11} 6s^1$ ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )	$4f^{11}$ ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )	$4f^{10}$ ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )
Er	$4f^{12} 6s^2$ ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )	$4f^{12} 6s^1$ ( <sup>4</sup> H <sub>13/2</sub> )	$4f^{12}$ ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )	$4f^{11}$ ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )
Tm	$4f^{13} 6s^2$ ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	$4f^{13} 6s^1$ ( <sup>3</sup> F <sub>4</sub> )	$4f^{13}$ ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )	$4f^{12}$ ( <sup>3</sup> H <sub>6/2</sub> )
Yb	$4f^{14} 6s^2$ ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	$4f^{14} 6s^1$ ( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	$4f^{14}$ ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	$4f^{13}$ ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )
Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$ ( <sup>2</sup> D <sub>3/2</sub> )	$4f^{14} 6s^2$ ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )	$4f^{14} 6s^1$ ( <sup>2</sup> S <sub>1/2</sub> )	$4f^{14}$ ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )

Os lantanídeos podem ser ionizados pela remoção sucessiva de electrões. O primeiro estado de ionização (Ln<sup>+</sup>) resulta da remoção de um electrão 6*s*, sendo o lutécio a única excepção. O segundo estado (Ln<sup>2+</sup>) corresponde à remoção de um outro electrão 6*s*. Finalmente, o terceiro estado de ionização (Ln<sup>3+</sup>), que é o estado mais vulgar destes elementos, corresponde à remoção de todos os electrões 6*s* e 5*d*, e frequentemente também um electrão 4*f*. Esta estrutura electrónica faz com que as transições observadas nos espectros de emissão dos iões triplamente ionizados correspondam maioritariamente a transições entre estados da configuração  $4f^N$ , onde *N* representa o número de electrões de valência (Tabela 2.1). Um dos principais factores que distingue os iões lantanídeos de outros iões metálicos é o facto dos seus electrões de valência pertencerem às orbitais 4*f* [5].

Para cada átomo consecutivo da série dos elementos lantanídeos a carga nuclear aumenta uma unidade, sendo acompanhada por um correspondente aumento do número de

electrões presentes nas orbitais 4f que rodeiam o núcleo. A blindagem imperfeita que um electrão 4f exerce sobre outro electrão 4f, resulta num aumento da carga nuclear efectiva e numa conseqüente redução do raio com o aumento do número atómico. Como consequência, verifica-se que ao longo da série dos lantanídeos o aumento da carga nuclear provoca uma contracção do raio do ião triplamente ionizado de aproximadamente 21 % (de 0.1061 no  $\text{La}^{3+}$  até 0.0848 no  $\text{Lu}^{3+}$ ). Este efeito designa-se por contracção dos lantanídeos [24] e induz normalmente diferenças significativas nas suas propriedades, nomeadamente a diminuição do número de coordenação, o aumento do carácter ácido, a diminuição na temperatura de decomposição e a diminuição do carácter iónico [5].

A maioria dos materiais dopados com iões lantanídeos triplamente ionizados ( $\text{Ln}^{3+}$ ) apresentam nos seus espectros de emissão e de absorção linhas estreitas e bem definidas que se encontram, em alguns casos, separadas por energias da ordem dos  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Estas linhas, comparáveis às linhas espectrais de átomos e moléculas livres, são resultantes do desdobramento dos níveis de energia da configuração  $4f^N$  por acção do campo electrostático gerado pela rede envolvente. Esta natureza quase-atómica dos espectros sugere que a interacção entre o ião e a rede é pequena. Refira-se que este facto é consistente com a deslocalização da orbital 4f para o interior das orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$  [25], conforme se pode observar na Figura 2.1.



**Figura 2.1** – Funções de distribuição radial das orbitais 4f, 5s, 5p, e 5d para o ião livre  $\text{Pr}^{3+}$ , calculadas pelo método de Hartree-Fock [26].

Assim, os electrões 4f sofrem uma acção de blindagem por parte destas orbitais exteriores, de tal modo que a interacção destes com o campo electrostático da rede é fraca. É esta a razão pela qual a energia dos estados electrónicos para a configuração  $4f^N$  permanece praticamente invariante para um dado ião lantanídeo em diferentes ambientes locais [27, 28], permitindo também correlacionar a energia dos estados com a do respectivo ião livre. É este efeito de blindagem que permite tratar a interacção de campo local como uma perturbação dos níveis de energia atómicos da orbital 4f.

Os iões lantanídeos absorvem e/ou emitem radiações electromagnéticas em uma região espectral alargada que se estende do ultravioleta próximo até ao infravermelho. As transições que ocorrem nesta gama espectral, devido às orbitais 4f incompletas, devem-se principalmente a transições internas  $4f \rightarrow 4f$ , sendo os respectivos espectros constituídos por linhas finas ou picos. No entanto, a sua origem também pode estar associada a transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  ou a processos de transferência de carga. As transições  $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$  ocorrem, por exemplo, no ultravioleta próximo para os iões  $Ce^{3+}$  e  $Tb^{3+}$  porque estes possuem, respectivamente, um electrão a mais do que a orbital 4f vazia e semi-preenchida. Refira-se que estas transições não são permitidas por paridade e originam bandas largas ( $FWHM=1000 \text{ cm}^{-1}$ ) de emissão. As bandas de transferência de carga ocorrem, por exemplo, em sistemas onde os iões lantanídeos se apresentam no estado de oxidação divalente ( $Sm^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Tm^{2+}$  e  $Yb^{2+}$ ) ou tetravalente ( $Ce^{4+}$ ) e os ligandos sejam facilmente oxidáveis [5, 6, 13].

O número total de estados ou níveis de uma dada configuração com N electrões equivalentes é definido como o número total de combinações possíveis que podem formar-se relativamente aos números quânticos  $m_l$  e  $s$  e ao princípio de exclusão de Pauli, ou seja:

$$\frac{[2(2l+1)]!}{N![2(2l+1)-N]!} \quad (2.1)$$

Deste modo, por exemplo, para a configuração do  $Eu^{3+} 4f^6$  ( $l=3$ ,  $N=6$ ) o número de estados a enumerar deverá ser igual a 3003, enquanto que para o  $Er^{3+} 4f^{11}$  ( $l=3$ ,  $N=11$ ) o número de estados deverá ser 364.

A determinação dos termos de energia ou multipletos de electrões equivalentes de uma dada configuração, pode ser feita recorrendo a um método simples chamado partição de spin total [29]. Neste método os termos, que podem incluir vários níveis ou estados, são apresentados na notação de Russell-Saunders (R-S).

A notação de Russell-Saunders (R-S), na qual intervêm os números quânticos L, S, e J, permite escrever a partir da estrutura electrónica dos iões lantanídeos os seus níveis de energia, i.e.,  $^{2S+1}L_J$  [5–7]. Sabendo que os momentos angulares das orbitais completas são nulos, nos iões lantanídeos apenas vão intervir os electrões 4f. Na notação de Russell-Saunders, os níveis energéticos são representados por letras maiúsculas através da seguinte relação:

L =	0,	1,	2,	3,	4,	5,	6,	7,	8,	9,	10
	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

sendo  $\vec{L}$ , o momento angular orbital total:

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad (2.2)$$

e  $\vec{S}$ , o momento angular de spin total:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i. \quad (2.3)$$

O acoplamento destes dois momentos resulta num momento angular total J dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad \text{com} \quad J = \begin{cases} |S+L|, \dots, S-L \Rightarrow S > L \\ L+S, \dots, L-S \Rightarrow S \leq L \end{cases} \quad (2.4)$$

Nesta notação, os números L e S definem um dos  $(2S+1)(2L+1)$  termos (ou multipletos) da configuração, genericamente representados por  $^{2S+1}L_J$ , onde  $2S+1$  representa a multiplicidade de spin.

### 2.3 – Níveis de energia dos iões livres

Os níveis de energia de um ião  $Ln^{3+}$  livre são usualmente descritos considerando apenas as interacções entre os próprios electrões  $4f$ , visto que as restantes orbitais electrónicas estão completamente preenchidas e têm simetria esférica, não contribuindo de forma significativa para a posição relativa dos respectivos níveis [6]. Sendo assim, e considerando desprezáveis outras contribuições, como por exemplo as interacções hiperfinas e spin-spin, o Hamiltoniano de ião livre ( $H_F$ ) que descreve a energia dos níveis da configuração  $4f^N$  pode ser expresso por:

$$H_F = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i}}_{H_{conf}} + \underbrace{\sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}}}_{H_C} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i}_{H_{so}} \quad (2.5)$$

onde  $Ze^2$  representa a carga efectiva de cada núcleo,  $r_i$  e  $r_{ij}$  são respectivamente as distâncias de cada electrão ao núcleo e entre os electrões  $i$  e  $j$ ,  $\vec{s}_i$  e  $\vec{l}_i$  são os momentos angulares de spin e orbital de cada electrão, e  $\xi(r_i)$  é a função do acoplamento spin-órbita definida por:

$$\xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{2m^2 c^2 r_i} \frac{dU(r_i)}{dr_i} \quad (2.6)$$

onde  $U(r_i)$  é o potencial onde se move o electrão  $i$ . Os dois primeiros termos do Hamiltoniano de ião livre ( $H_F$ ) definem o Hamiltoniano configuracional ( $H_{conf}$ ) que estabelece a energia das diferentes configurações electrónicas possíveis para cada ião. Como se pode verificar, o primeiro termo do  $H_{conf}$  representa a energia cinética dos  $N$

electrões e o segundo termo a sua interacção Coulombiana com cada núcleo. Estes termos são desprezáveis para o levantamento da degenerescência de uma dada configuração, visto serem puramente radiais e contribuírem equitativamente para todos os níveis energéticos, não alterando as energias relativas entre os vários estados da referida configuração [5–7]. Como estamos interessados na estrutura energética de uma única configuração, não os vamos considerar na discussão subsequente. O terceiro termo do Hamiltoniano de ião livre ( $H_F$ ) representa a interacção Coulombiana repulsiva entre os  $N$  electrões 4f, podendo ser expressa pelo operador  $H_C$ . Este termo de repulsão interelectrónica ( $H_C$ ) desdobra as configurações em  $(2S+1)(2L+1)$  termos  $^{2S+1}L$ . O quarto termo resulta da interacção de dois dipolos, um magnético originado pelo momento angular intrínseco do electrão (spin), e outro eléctrico provocado pelo movimento orbital do electrão. Esta interacção, definida por interacção spin-órbita, é representada pelo operador  $H_{SO}$ , e desdobra os  $^{2S+1}L$  termos em  $(L+S, \dots, L-S)$  níveis. Sendo assim, a posição dos  $^{2S+1}L_J$  níveis de energia pode ser modelada por um Hamiltoniano que, em primeira aproximação, contenha um termo da repulsão Coulombiana ( $H_C$ ) entre os  $N$  electrões da configuração e um termo de interacção spin-órbita ( $H_{SO}$ ). Deste modo, o Hamiltoniano de ião livre ( $H_F$ ) pode ser escrito da seguinte forma:

$$H_F = H_C + H_{SO} = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (2.7)$$

Para os lantanídeos, assim como para todos os átomos de número atómico elevado, estas duas interacções possuem sensivelmente a mesma ordem de grandeza e devem ser consideradas em simultâneo. Estamos, então, perante uma situação denominada acoplamento intermédio [5–8, 30], que se situa entre os dois acoplamentos limites da teoria atómica, que são respectivamente, o acoplamento de Russell-Saunders (R-S) e o acoplamento j-j. No acoplamento de Russell-Saunders (R-S) a interacção Coulombiana é muito superior à interacção spin-órbita, enquanto que no acoplamento j-j ocorre precisamente o contrário, i.e., o termo do Hamiltoniano da interacção Coulombiana é tratado como uma perturbação do termo de interacção spin-órbita [5–8, 30–33].

## 2.4 – Níveis de energia dos iões num ambiente químico

Quando o ião  $\text{Ln}^{3+}$  é inserido num determinado ambiente químico (cristal, vidro, ou solução), a simetria esférica do ião livre é destruída e cada nível espectroscópico desdobra-se pela influência do campo eléctrico assimétrico produzido por este ambiente. Este efeito é designado por efeito de Stark [13, 30]. Deste modo, o Hamiltoniano do sistema total,  $H_T$ , pode ser escrito como a soma de dois termos,

$$H_T = H_F + H_{CL} \quad (2.8)$$

onde  $H_F$  representa o Hamiltoniano de ião livre, anteriormente apresentado, e  $H_{CL}$  o Hamiltoniano de campo local. Este último operador representa o potencial de interacção entre o ião e os seus vizinhos mais próximos, sendo responsável pela destruição da simetria esférica do ião livre e pelo consequente desdobramento dos seus níveis energéticos num dado número de componentes  $J_z$ . O operador  $H_{CL}$  é tratado como uma perturbação do Hamiltoniano  $H_F$  como consequência directa do efeito de blindagem das camadas  $5s^2$  e  $5p^6$  sobre a camada  $4f$ . Esta deslocalização da orbital  $4f$  para o interior das referidas orbitais, faz com que o ião seja pouco afectado pelo campo gerado pela rede que o envolve. Assim, o potencial da rede passa a constituir uma pequena perturbação aos níveis atómicos de energia do ião livre, cuja degenerescência será levantada num máximo de  $(2J+1)$  subníveis (ou níveis de Stark) se  $J$  for inteiro (ou para iões com um número par de electrões), ou  $(J+1/2)$  se  $J$  for semi-inteiro (ou para iões com um número impar de electrões) [7].

O potencial de interacção entre o ião e os seus vizinhos próximos pode ser descrito em primeira aproximação por um modelo de carga pontual, onde a rede é considerada como um conjunto de cargas pontuais distribuídas pelas posições dos respectivos iões [34]. Os pressupostos deste modelo são os seguintes:

- (i) – As interacções electrostáticas entre os electrões  $4f$  de diferentes iões não são consideradas;
- (ii) – As correlações electrónicas entre os electrões não são tomadas em consideração;

- (iii) – As vibrações da rede não afectam os níveis de energia dos iões porque estes assumem uma posição estática na matriz;
- (iv) – O complexo consiste numa sobreposição da orbital 4f com as distribuições de carga dos iões ligandos vizinhos, de tal modo que os efeitos de transferência de carga entre os electrões 4f e os electrões dos ligandos contribuem para a interacção de campo local.

Assim sendo, este modelo dá-nos apenas informação de carácter qualitativo. Para uma aproximação quantitativa ter-se-ia de abordar o conceito de orbital molecular e considerar a sobreposição das orbitais dos electrões 4f com as orbitais da rede [5, 6].

Considerando então estes pressupostos, e admitindo que a rede possui uma densidade de carga  $\rho(\vec{R})$  e que o raio orbital dos electrões 4f é  $\vec{r}_i$ , a energia potencial de cada electrão na rede num elemento de volume  $d\tau$ , segundo o formalismo desenvolvido por Wybourne [5], é dada por:

$$H_{CL} = - \sum_i \int \frac{e_i \rho(\vec{R})}{|\vec{R} - \vec{r}_i|} d\tau, \quad \text{para } \vec{R} > \vec{r}_i \quad (2.9)$$

$H_{CL}$  pode ser expandido em termos das funções harmónicas esféricas se a interacção entre pares de dois electrões  $i, j$  for reescrita em função dos polinómios de Legendre  $P_k(\cos \omega_{ij})$  [35], onde  $\omega_{ij}$  é o ângulo formado entre os raios vectores de dois electrões  $i, j$ . Deste modo, é possível separar as variáveis angulares das variáveis radiais através da fórmula de Poisson:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{(r_i^2 + r_j^2 - 2r_i r_j \cos \omega_{ij})^{1/2}} = \sum_{r_>} \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_k(\cos \omega_{ij}) \quad (2.10)$$

$r_<$  e  $r_>$  referem-se, respectivamente, ao menor e ao maior valor de  $r_i$ , i.e.,  $r_<$  é a distância do núcleo ao electrão mais próximo e  $r_>$  é a distância do núcleo ao electrão mais afastado. Recorrendo ao teorema da adição de funções harmónicas esféricas,  $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$  [35], os polinómios de Legendre podem ser escritos do seguinte modo:



$$P_k(\cos \omega_{ij}) = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_q Y_q^{*k}(\vartheta_i, \varphi_i) Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (2.11)$$

Reunindo as expressões (2.10) e (2.11), podemos finalmente expandir  $H_{CL}$  em termos das funções harmónicas esféricas:

$$H_{CL} = - \sum e_i \int \rho(\vec{R}) P_k(\cos \omega_{ij}) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \quad (2.12)$$

As funções harmónicas esféricas  $Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i)$  de ordem  $k$ , tal que  $-k < q < k$  e onde as coordenadas esféricas  $(r_i, \vartheta_i, \varphi_i)$  definem a posição do electrão  $i$ , podem ser escritas na forma de operadores tensoriais  $C_q^k$ , definidos por [12]:

$$C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) = \left( \frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (2.13)$$

Sabendo que  $C_q^k$  é um operador tensorial hermítico [5–8] tal que:

$$C_q^{*k}(\vec{r}) = (-1)^q C_{-q}^k(\vec{r}) \quad (2.14)$$

a interacção do campo local [6, 13, 30], pode ser representada por:

$$\begin{aligned} H_{CL} &= - \sum_{k,q,i} e_i \int \rho(\vec{R}) \frac{4\pi}{2k+1} (-1)^q Y_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) Y_{-q}^k(\vartheta_i, \varphi_i) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \\ &= - \sum_{k,q,i} e_i \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) C_{-q}^k(\vartheta_i, \varphi_i) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \\ &= \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \end{aligned} \quad (2.15)$$

com:

$$B_q^k = -e \int (-1)^q \rho(\vec{R}) C_{-q}^k(\vartheta, \varphi) \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} d\tau \quad (2.16)$$

Os parâmetros  $B_q^k$  são parâmetros fenomenológicos de campo local que dependem do ambiente químico em estudo. O número de parâmetros  $B_q^k$  não nulos depende do grupo pontual de simetria em torno do ião na rede, e quanto mais baixa for a simetria maior será o número de parâmetros.

Refira-se que o número máximo de subníveis ou componentes de Stark depende do grupo pontual de simetria do ião na rede, conforme se pode verificar nas tabelas 2.2 e 2.3 [5–7].

**Tabela 2.2** – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria <sup>(a)</sup>.

Sistema Cristalográfico	J								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbico	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal e Trigonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Triclínico, Monoclínico e Ortorrômico	1	3	5	7	9	11	13	15	17

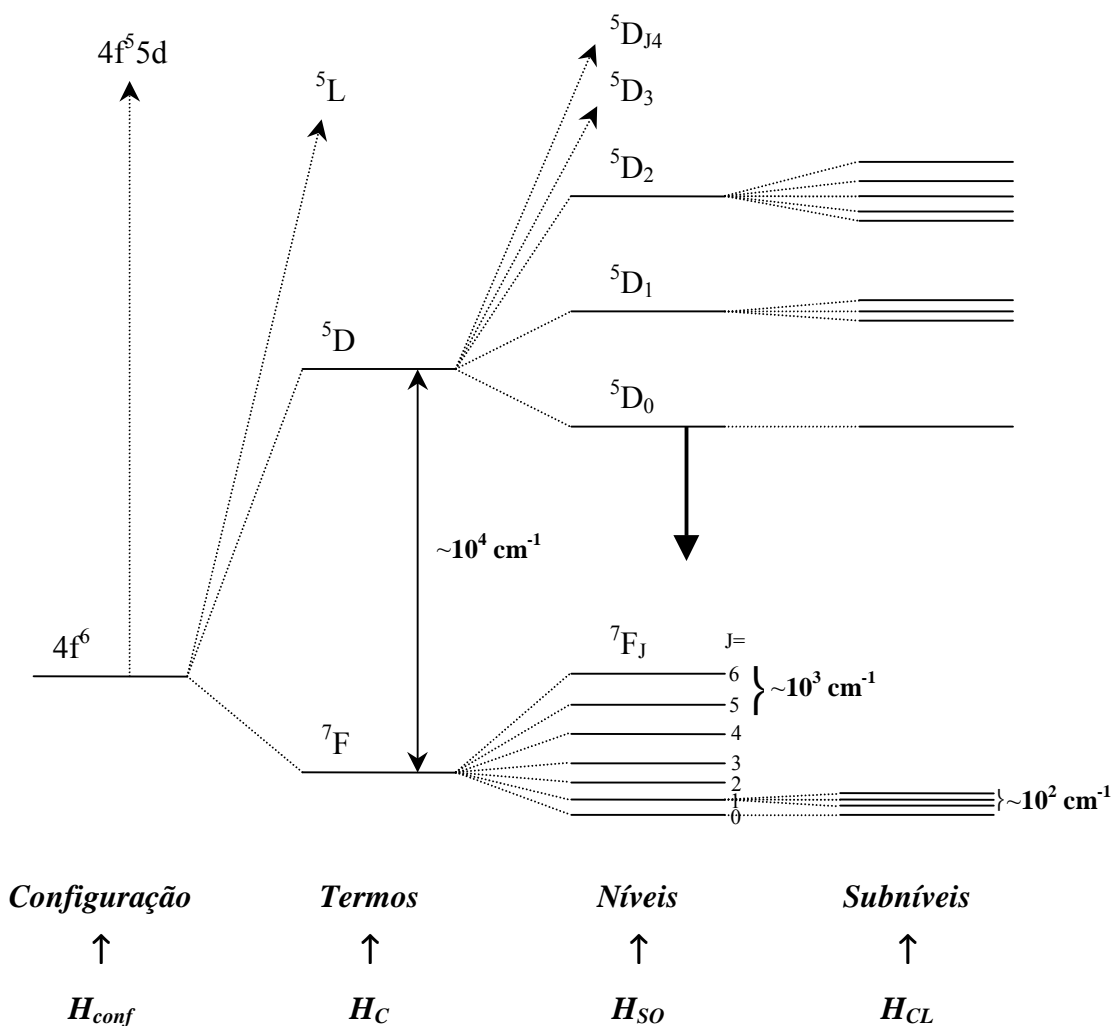
**Tabela 2.3** – Desdobramentos observados em cada um dos níveis J (J semi-inteiros) para os 32 grupos pontuais de simetria <sup>(a)</sup>.

Sistema Cristalográfico	J							
	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Cúbico	1	1	2	3	3	4	5	5
Todas as outras simetrias	1	2	3	4	5	6	7	8

<sup>(a)</sup> Sistema Cúbico:  $O_h$ ,  $O$ ,  $T_d$ ,  $T_h$ , e  $T$ ; Sistema Hexagonal:  $D_{6h}$ ,  $D_6$ ,  $C_{6v}$ ,  $C_{6h}$ ,  $C_6$ ,  $D_{3h}$  e  $C_{3h}$ ; Sistema Tetragonal:  $D_{4h}$ ,  $D_4$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{4h}$ ,  $C_4$ ,  $D_{2d}$  e  $S_4$ ; Sistema Trigonal:  $D_{3d}$ ,  $D_3$ ,  $C_{3v}$ ,  $S_6$  e  $C_3$ ; Sistema Ortorrômico:  $D_{2h}$ ,  $D_2$  e  $C_{2v}$ ; Sistema Monoclínico:  $C_{2h}$ ,  $C_2$  e  $C_s$  (ou  $C_{1h}$ ) e Sistema Triclínico:  $S_2$  (ou  $C_i$ ) e  $C_1$ .

Da análise das Tabelas 2.2 e 2.3 verifica-se que o número de componentes desdobradas aumenta com a diminuição do grau de simetria do ião na rede. Tal acontece porque a diminuição do grau de simetria traduz-se numa diminuição do número de direcções equivalentes, ou seja, a distribuição de carga em torno do ião afasta-se da simetria esférica (característica do ião livre). Como consequência, a interacção entre o ião e a distribuição de cargas que o envolve vai provocar o desdobramento dos níveis degenerados de ião livre.

A Figura 2.2 apresenta um esquema ilustrativo que mostra a ordem de grandeza das energias envolvidas no desdobramento de uma dada configuração, neste caso a  $4f^6$  do ião  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 2.2** – Diagrama parcial da estrutura energética do ião  $\text{Eu}^{3+}$ , apresentando valores aproximados das energias associadas aos diferentes Hamiltonianos que actuam na configuração  $4f^6$  [13].

A Figura 2.3 apresenta os níveis dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  quando estes são inseridos numa determinada rede cristalina, neste caso  $\text{LaF}_3$ .

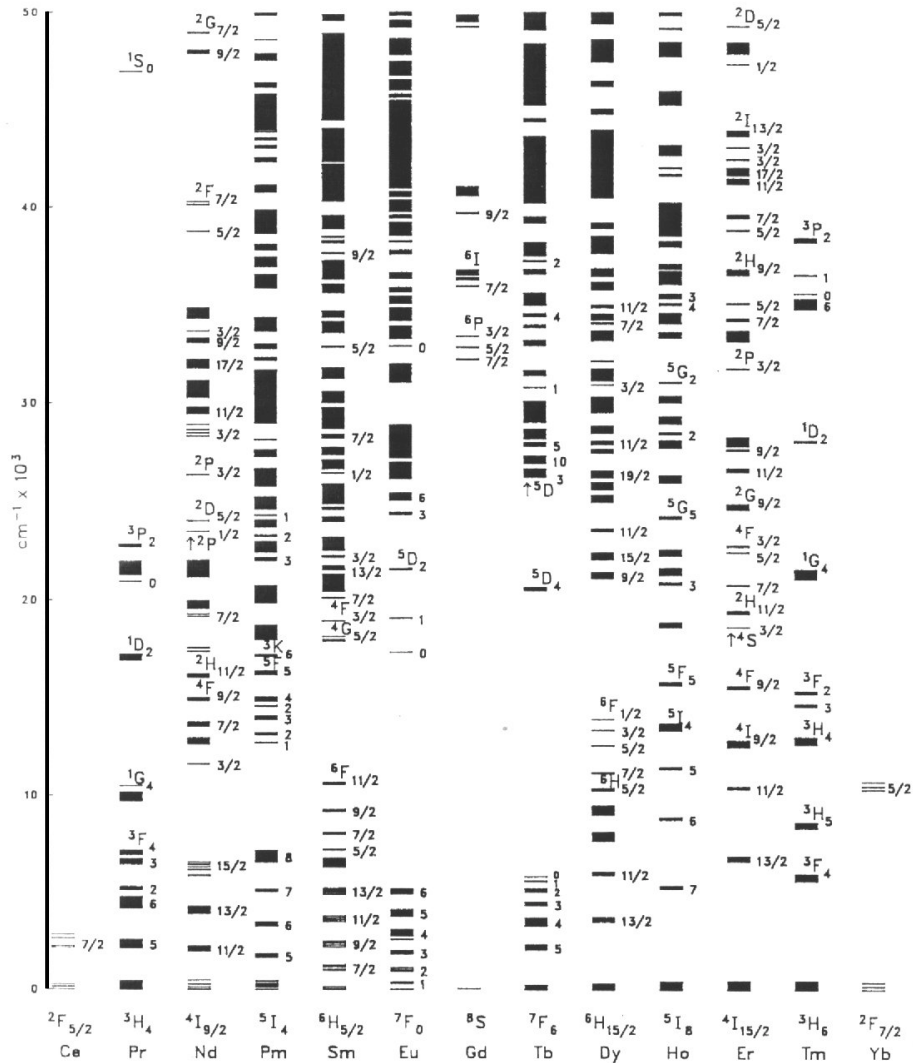


Figura 2.3 – Níveis de energia dos iões  $\text{Ln}^{3+}$  numa matriz  $\text{LaF}_3$  [19].

### 2.5 – Transições intra- $4f^N$

Quando os iões lantanídeos triplamente ionizados são introduzidos em redes sólidas, verifica-se que as transições ópticas observadas nos seus espectros correspondem a transições entre os estados da configuração  $4f^N$ . Estas transições podem ser de natureza dipolar eléctrica (DE) ou dipolar magnética (DM).

### 2.5.1 – Transições dipolares eléctricas

Como as transições dipolares eléctricas só podem ocorrer se os estados envolvidos tiverem paridades opostas (regra de selecção de Laporte) [6] elas são estritamente proibidas entre estados da mesma configuração. Então como se explica a presença destas transições? Esta foi uma das questões mais controversas da luminescência dos iões lantanídeos até ao trabalho publicado por van Vleck em 1937 [36].

A probabilidade de ocorrer uma transição dipolar eléctrica entre dois estados A e B é proporcional ao quadrado dos elementos de matriz do operador dipólo eléctrico  $\vec{P}$  entre esses estados. O operador dipólo eléctrico  $\vec{P}$  é definido em coordenadas esféricas da seguinte forma:

$$\vec{P} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (2.17)$$

Relembre-se que uma função de onda possui paridade ímpar quando troca de sinal segundo uma transformação de inversão, e possui paridade par quando tal não acontece [8]. Como as componentes do operador dipólo eléctrico  $\vec{P}$  trocam de sinal perante uma transformação de inversão, conclui-se então que este possui paridade ímpar [5–8]. Visto que o operador dipólo eléctrico  $\vec{P}$  tem paridade ímpar, verifica-se então que a probabilidade de transição entre os estados A e B só não é nula se estes estados tiverem paridades opostas. Relembre-se também, que se as funções que caracterizam os estados tiverem a mesma paridade (par ou ímpar), do seu produto resulta uma função de paridade par que, associada à paridade ímpar do operador dipólo eléctrico, origina uma função ímpar. Como o integral, estendido a todo o espaço, de uma função ímpar é nulo, as transições só têm uma probabilidade não nula de acontecerem se os estados entre os quais vai ocorrer a transição tiverem paridades opostas. Apenas nesta situação, resulta uma função com paridade par que torna não nula a probabilidade de uma transição se observar. Somente neste caso, tal como foi proposto por van Vleck [36], é que as transições dipolares eléctricas forçadas são observadas no seio da configuração  $4f^N$ . Tal observação deve-se ao facto de os estados desta configuração possuírem contribuições de estados de outras configurações com paridade oposta à dos estados da configuração  $4f^N$

(particularmente da configuração  $4f^{N-1}5d$ ) [36]. Esta mistura de estados de paridade oposta é provocada pela acção de duas interacções de paridade ímpar. De facto, quando o ião está inserido numa determinada rede ou cristal existem dois mecanismos que podem produzir esta mistura, nomeadamente as interacções com o campo local (ião – ligando) ou com os estados vibracionais da rede [6].

As regras de selecção para as transições dipolares eléctricas forçadas [5, 13] são, obviamente, diferentes das aplicáveis ao ião livre, podendo ser expressas da seguinte forma:  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta S = 0$  não é aplicável por causa da interacção spin-órbita;  $\Delta L \leq 6$  é válida até J ser um “bom” número quântico, i.e., até conseguir distinguir inequivocamente todos os estados; e  $\Delta J \leq 6$  com a transição  $J=0 \rightarrow J'=0$  proibida e  $\Delta J=2, 4, 6$  se o estado inicial tiver  $J=0$ .

### 2.5.2 – Transições dipolares magnéticas

As transições dipolares magnéticas (DM) podem ocorrer entre estados da mesma configuração visto que, pelas razões anteriormente mencionadas o operador dipolo magnético  $\vec{M}$  tem paridade par [5–8]. Este pode ser assim representado:

$$\vec{M} = -\left(\frac{e\hbar}{2mc}\right)(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.18)$$

As regras de selecção para as transições dipolares magnéticas [5, 13] são então definidas por  $\Delta l = 0$ ,  $\Delta S = 0$  e  $\Delta L \leq 0$ , válidas até J ser considerado um “bom” número quântico, e  $\Delta J \leq 0, \pm 1$  com a transição  $J=0 \rightarrow J'=0$  proibida.

Refira-se, ainda, que as transições dipolares magnéticas são relativamente insensíveis ao ambiente local em que o ião lantanídeo triplamente ionizado está inserido, devido ao facto de estas transições serem permitidas entre estados da mesma configuração. Tal comportamento permite o seu uso como padrão interno, evitando assim as dificuldades experimentais inerentes à medição das intensidades absolutas (exemplo típico, é a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  que ocorre em compostos com  $\text{Eu}^{3+}$ ).

Podemos então resumir as quatro fontes dominantes e necessárias para a ocorrência das transições ópticas nos iões lantanídeos:

- (i) transições dipolares eléctricas induzidas pelos termos ímpares do campo cristalino;
- (ii) transições dipolares eléctricas induzidas pelas vibrações da rede;
- (iii) transições dipolares magnéticas permitidas;
- (iv) transições quadrupolares eléctricas permitidas (não discutidas aqui).

## 2.6 – Leis de decaimento e tempos de vida

Qualquer elemento quando se encontra no estado excitado tende a relaxar até ao estado fundamental por processos radiativos (emissão de fotões) e/ou não radiativos (relaxação via multifonão, transferência de energia, etc.). Assim, a intensidade da luminescência,  $I$ , associada ao decaimento de cada um dos  $N$  iões, que se encontram no estado excitado, para o estado fundamental pode ser escrita da seguinte forma:

$$I(t) = k_r N(t) \quad (2.19)$$

onde  $k_r$  representa a probabilidade de emissão radiativa, sendo  $N(t)$  dado por:

$$N(t) = N_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.20)$$

onde  $N_0$  representa o número de iões excitados em  $t=0$  e  $\tau$  o tempo de vida do estado excitado. Então a intensidade da luminescência é dada por:

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.21)$$

Quando se lineariza a expressão 2.21 obtém-se imediatamente a partir do declive da curva o tempo de vida do estado excitado, ou seja, o tempo necessário para que a população do

estado excitado decaia  $1/e$  da população inicial. Num sentido mais geral, podemos definir o tempo de vida de um estado excitado como o tempo médio que uma substância permanece no estado excitado até voltar ao estado fundamental. Refira-se que a expressão 2.21 só é válida se o estado excitado tiver sido populado durante um período de tempo bastante inferior ao seu tempo de decaimento [37], ou se a intensidade do sinal detectado abranger, pelo menos, três ordens de grandeza [38]. No entanto, conforme já foi referido, o tempo de vida medido experimentalmente ( $\tau_{\text{exp}}$ ) corresponde não só a processos radiativos, associados à emissão, mas também a processos não radiativos, podendo-se escrever da seguinte forma:

$$\frac{1}{\tau_{\text{exp}}} = k_r + k_{nr} = \frac{1}{\tau_r} + k_{nr} \quad (2.22)$$

onde  $k_r$  e  $k_{nr}$  são, respectivamente, as probabilidades radiativa e não radiativa. Pode então definir-se a eficiência quântica,  $\eta$ , de um determinado estado da seguinte maneira:

$$\eta = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (2.23)$$

### 2.7 – Transições radiativas e não radiativas

A intensidade de emissão de uma transição radiativa entre um estado de maior energia  $|i\rangle$  e um de menor energia (ou estado fundamental)  $|f\rangle$ , é proporcional ao coeficiente de emissão espontânea de Einstein, ou seja:

$$I_{if} = h\omega_{if} A_{if} N\eta_i \quad (2.24)$$

sendo  $\omega_{if}$  a frequência angular da transição,  $N$  o número de emissores,  $\eta_i$  a população normalizada do nível emissor e  $A_{if}$  o coeficiente de emissão espontânea de Einstein dado por [39]:



$$A_{if} = \frac{4e^2\omega^3}{3\hbar c^3} \left[ \frac{n(n^2+2)^2}{9} S_{de} + n^3 S_{dm} \right] \quad (2.25)$$

onde  $S_{de}$  e  $S_{dm}$  representam, respectivamente, as forças do oscilador dipólo eléctrico e dipólo magnético sendo apresentadas em unidades de  $e^2$  nas seguintes expressões:

$$S_{de} = \frac{1}{(2J+1)} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle^2 \quad (2.26)$$

e

$$S_{dm} = \frac{\hbar}{4m_e c^2} \langle \alpha' J' \| L + 2S \| \alpha J \rangle^2 \frac{1}{(2J+1)} \quad (2.27)$$

Como nos iões lantanídeos as transições dipolares eléctricas e dipolares magnéticas são praticamente puras, então a única força do oscilador que contribui para o coeficiente de emissão espontânea de Einstein é, respectivamente,  $S_{de}$  e  $S_{dm}$ . Na equação 2.25,  $\omega$  representa a frequência da transição  $i \rightarrow f$  igual a  $2\pi c\sigma$ , sendo  $\sigma$  a energia da transição em números de onda e  $n$  o índice de refração do meio. Na equação 2.26,  $\Omega_{\lambda}$  representa os parâmetros de intensidade da transição  $i \rightarrow f$  e  $\langle \alpha' J' \| U^{(\lambda)} \| \alpha J \rangle$  são os elementos de matriz reduzidos dos operadores tensoriais irredutíveis unitários  $U^{(\lambda)}$ . Na equação 2.27,  $m_e$  representa a massa do electrão,  $L$  e  $S$  vêm dados em unidades de  $\hbar$ , e  $\alpha' J'$  e  $\alpha J$  representam todos os números quânticos necessários para descrever inequivocamente um determinado estado.

Refira-se que a probabilidade de ocorrência de uma transição radiativa é normalmente independente da temperatura, não se verificando o mesmo para as transições não radiativas. De facto, a probabilidade de ocorrência de uma transição não radiativa via multifonão  $k_{nr}^{MF}$ , devido ao acoplamento vibracional do estado excitado electrónico com os modos vibracionais da rede, pode ser expressa por [40]:

$$k_{nr}^{MF} = C e^{\alpha|\Delta E|} \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}} \right)^{\frac{|\Delta E|}{\hbar\omega}} \quad (2.28)$$

onde  $\hbar\omega$  é a energia do fonão gerado pelo referido acoplamento,  $|\Delta E|$  o espaçamento energético entre o nível inicial e final e  $T$  a temperatura. Os parâmetros  $C$  e  $\alpha$  são característicos da vizinhança em torno do íon lantanídeo.

Embora as transições não radiativas via multifonão sejam muito frequentes, existem outras vias que contribuem também para a desactivação de um estado excitado. Podemos então definir uma probabilidade de transição não radiativa total  $k_{nr}^T$ , que contém diferentes contribuições [9, 41–43], da seguinte maneira:

$$k_{nr}^T = k_{nr}^{MF} + k_{nr}^{CIS} + k_{nr}^{RC} + k_{nr}^{TCLM} + k_{nr}^{RT} \quad (2.29)$$

onde:

$k_{nr}^{MF}$  – representa a probabilidade de transição não radiativa via multifonão, ou seja, o decaimento processa-se para um estado imediatamente inferior através da criação de fonões;

$k_{nr}^{CIS}$  – representa a probabilidade de transição não radiativa via cruzamento intersistema, ou seja, o decaimento processa-se de um estado excitado da configuração  $4f^n$  para um outro estado da configuração  $4f^{n-1}5d$ ;

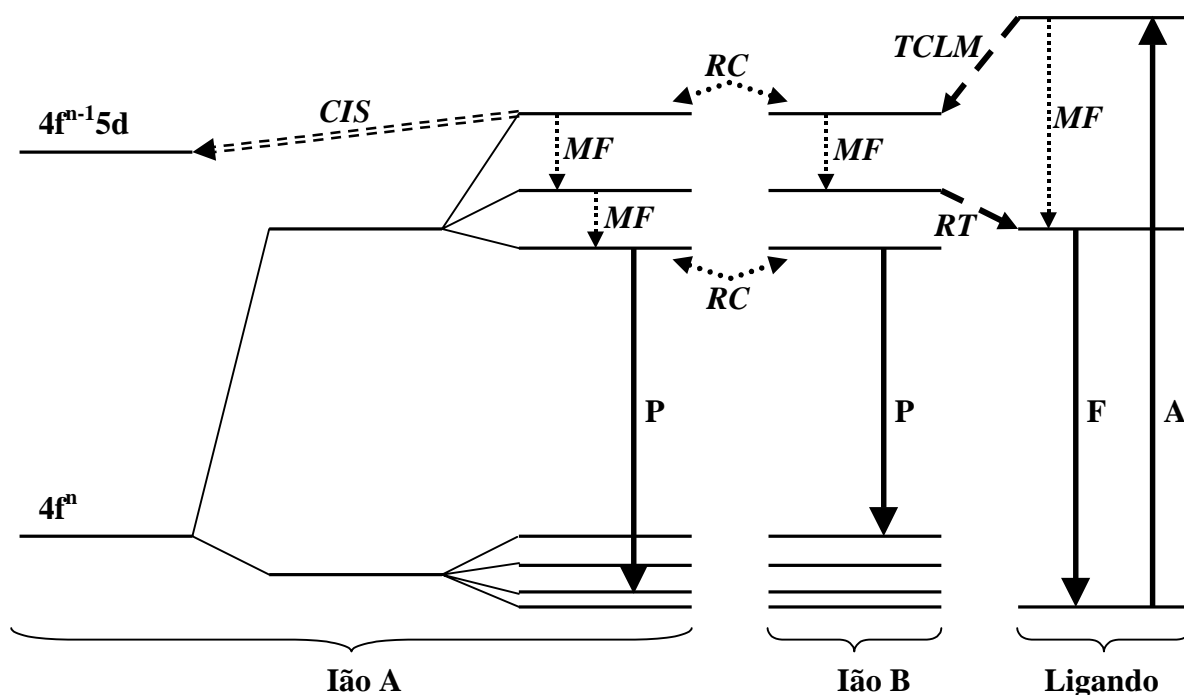
$k_{nr}^{RC}$  – representa a probabilidade de transição não radiativa via relaxação cruzada, ou seja, o decaimento processa-se entre os estados electrónicos de pares de íões  $\text{Ln}^{3+}$ , sendo normalmente responsável pela diminuição da luminescência com o aumento da concentração;

$k_{nr}^{TCLM}$  – representa a probabilidade de transição não radiativa via transferência de carga ligando metal, ou seja, o decaimento resulta da transferência de energia do estado excitado do ligando para o íon  $\text{Ln}^{3+}$ .

$k_{nr}^{RT}$  – representa a probabilidade de transição não radiativa via retro-transferência, ou seja, o decaimento resulta da transferência de energia do estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$  para o ligando.

Refira-se ainda que no caso dos iões lantanídeos, a probabilidade de ocorrência de transições não radiativas entre os diferentes termos é muito baixa. Tal facto, deve-se ao hiato energético entre os vários termos de uma dada configuração ser *ca.*  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 2.3), diminuindo assim a probabilidade de gerar fonões de elevada energia designados por fonões ópticos. No entanto, a probabilidade de ocorrência de transições não radiativas entre os diferentes níveis J de um dado termo  $^{2S+1}L_J$  é alta. Estas transições são mediadas por fonões acústicos, e originam com que a emissão de um dado termo seja predominantemente observada no seu nível J de menor energia.

Podemos então resumir de um modo esquemático (Figura 2.4) as transições radiativas e não radiativas que podem ocorrer entre os iões lantanídeos e a sua vizinhança.



**Figura 2.4** – Esquema representativo de algumas transições possíveis de ocorrer entre os iões  $\text{Ln}^{3+}$  e os seus ligandos. Os processos de absorção, fosforescência, fluorescência, multifonão, cruzamento intersistemas, relaxação cruzada, transferência de carga ligando metal, e retro-transferência estão representados respectivamente por A, P, F, MF, CIS, RC, TCLM e RT.

## 2.8 – Referências

- [1] – P. Caro em Rare Earths, editado por R. Saez e P. Caro (Editorial Complutense, Madrid, 1998).
- [2] – J. Becquerel, Phys. Z. **8**, 632 (1908).
- [3] – H. M. Samelson, A. Lempic, V. A. Bhophy e C. Brecher, J. Chem. Phys. **40**, 2545 (1964).
- [4] – P. Maestro em Rare Earths, editado por R. Saez e P. Caro (Editorial Complutense, Madrid, 1998).
- [5] – B. G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1965)
- [6] – S. Hüfner, Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds (Academic Press, New York, 1978).
- [7] – G. H. Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968).
- [8] – I. I. Sobelman, Atomic Spectra and Radiative Transitions (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [9] – G. Blasse e B. C. Grabmaier, Luminescent Materials (Springer-Verlag, New York, 1994).
- [10] – R. Reisfeld e C. K. Jørgensen, Lasers and Excited States of Rare Earths (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- [11] – K. A. Gschneidner, Jr. e L. Eyring, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, vol. 9 (Elsevier Science Publishers, New York, 1987).
- [12] – R. D. Peacock, Structure and Bonding **22**, 83 (1975).
- [13] – J.-C. G. Bünzli em Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [14] – R. Reisfeld, Structure and Bonding **13**, 53 (1973).
- [15] – R. Reisfeld, Structure and Bonding **22**, 123 (1975).
- [16] – T. Jüstel, H. Nikol e C. Ronda, Angew. Chem. Int. Ed. **37**, 3084 (1998).
- [17] – S. T. Frey e W. DeW. Horrocks, Jr., Inorg. Chim. Acta **229**, 383 (1995).
- [18] – O. L. Malta, J. Phys. Chem. Solids **56** (8), 1053 (1995).

- 
- [19] – W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak e R. S. Rana, *J. Chem. Phys.* **90** (7), 3443 (1989).
- [20] – D. G. Karraker, *J. Chem. Educ.* **47** (6), 424 (1970).
- [21] – G. H. Dieke e H. M. Crosswhite, *Appl. Optics* **2** (7), 675 (1963).
- [22] – G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (3), 511 (1962).
- [23] – B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (3), 750 (1962).
- [24] – C. K. Jörgensen, *J. Inorg. Nuclear Chem.* **1**, 301 (1955).
- [25] – G. K. Wertheim, R. L. Cohen, A. Rosencwaig e H. J. Guggenheim, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 505 (1971).
- [26]– M. C. Downer em *Laser Spectroscopy of Solids II*, editado por W. M. Yen (Springer, New York, 1989).
- [27] – W. J. Evans, *Adv. Organomet. Chem.* **24**, 131 (1985).
- [28] – T. J. Marks, *Prog. Inorg. Chem.* **24**, 51 (1978).
- [29] – L. Goufan e M. L. Ellzey Jr., *J. Chem. Educ.* **64** (9), 771 (1987).
- [30] – Luís A. F. M. D. Carlos, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, 1995.
- [31] – L. Salgueiro e J. G. Ferreira, *Introdução à Física Atómica e Nuclear* (Tipografia Matemática, Lda., Lisboa, 1970).
- [32] – T. Mayer-Kuckuk, *Física Nuclear* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1993).
- [33] – M. Born, *Física Atómica* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986).
- [34] – H. Bethe, *Ann. Physik (Leipzig)* **3**, 133 (1929) – traduzido para *Splitting Terms in Crystals* (Consultants Bureau, New York, 1958).
- [35] – E. U. Condon e G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra* (University Press, Cambridge, 1991).
- [36] – J. H. van Vleck, *J. Phys. Chem.* **41**, 67 (1937).
- [37] – A. P. B. Sinha em *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, editado por C. N. R. Rao e J. R. Ferraro (Academic Press, New York, 1971).
- [38] – Lucília M. P. T. Santos, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1992.
- [39] – O. L. Malta, S. J. L. Ribeiro, M. Faucher e P. Porcher, *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 587 (1991).

[40] – Fabiana R. G. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1999.

[41] – N. Sabbatini, M. Guardigli e J. M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201 (1993).

[42] – F. Auzel em *Advances in Nonradiative Processes in Solids*, editado por B. Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1991).

[43] – Celso M. Donegá, Tese de Doutorado, Universidade de Utrecht, Utrecht, 1994.

## Capítulo 3 – Técnicas experimentais

### Índice

3.1 – Introdução.....	52
3.2 – Luminescência.....	52
3.2.1 – Fontes de excitação.....	53
3.2.2 – Monocromadores e espectrómetros.....	55
3.2.3 – Detectores e fotomultiplicadores.....	58
3.2.4 – Condições experimentais.....	59
3.2.4.1 – Fotoluminescência na região do visível.....	60
3.2.4.2 – Fotoluminescência na região do infravermelho.....	63
3.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear.....	65
3.3.1 – Condições experimentais.....	70
3.4 – Espectroscopia de Raman.....	71
3.4.1 – Condições experimentais.....	74
3.5 – Outras técnicas utilizadas.....	74
3.5.1 – Difracção de raios-X de pós.....	74
3.5.2 – Espectroscopia de infravermelho.....	75
3.5.3 – Reflectância difusa de UV-vis.....	75
3.5.4 – Microscopia electrónica de varrimento.....	75
3.5.5 – Análise térmica diferencial.....	75
3.5.6 – Análise química elementar.....	76
3.5.7 – EXAFS.....	76
3.6 – Referências.....	78

### 3.1 – Introdução

Este capítulo apresenta de uma forma sintética as condições experimentais respeitantes às várias técnicas utilizadas na realização desta tese, nomeadamente, espectroscopias de luminescência, ressonância magnética nuclear, Raman, infravermelho, estrutura fina para além do limiar de absorção de raios-X, reflectância difusa de UV-vis, difracção de raios-X de pós, microscopia electrónica de varrimento, análise térmica diferencial, e análise química elementar. Será dada especial ênfase às técnicas experimentais mais utilizadas, as espectroscopias de fotoluminescência, ressonância magnética nuclear e Raman.

### 3.2 – Luminescência

O termo luminescência foi introduzido por E. Wiedemann em 1888, para definir todos os fenómenos em que se observa emissão de luz por uma substância devido a uma qualquer razão que não seja o aumento da sua temperatura [1]. Antes de um determinado material luminescente emitir luz ele tem de absorver uma determinada quantidade de energia de modo a popular o seu estado excitado. Essa excitação pode ser feita utilizando radiações electromagnéticas, feixes de electrões, etc.. Desta forma, a designação dos diferentes tipos de luminescência é baseada na excitação utilizada (Tabela 3.1).

**Tabela 3.1** – Vários tipos de luminescência [1].

Designação	Descrição
Bioluminescência	Emissão de luz proveniente de animais e plantas vivos.
Catodoluminescência	Emissão de luz resultante do bombardeamento por electrões.
Químioluminescência	Luminescência que ocorre durante uma reacção química.
Electroluminescência	Luz proveniente da aplicação de uma diferença de potencial.
Fotoluminescência	Emissão de luz resultante da excitação de fotões.
Galvanoluminescência	Luz proveniente de certas soluções quando percorridas por uma corrente eléctrica.
Triboluminescência	Emissão de luz resultante da acção mecânica de esfregar ou pulverizar sólidos.



### 3.2.1 – Fontes de excitação

A principal condição que uma fonte de excitação luminosa deve satisfazer é emitir radiações de intensidade suficiente na região espectral desejada de uma forma controlada e reprodutível. As fontes de excitação dividem-se em duas categorias: as lâmpadas e os lasers.

As lâmpadas podem ser de filamento incandescente ou de gás luminescente [2]. A lâmpada de filamento incandescente mais comum é a de tungsténio. Esta lâmpada emite cerca de 15% da sua energia radiante na região do visível e 85% na região do infravermelho próximo, apresentando a sua intensidade máxima a *ca.* 1000 nm [2]. As lâmpadas de gás luminescente, frequentemente utilizadas como fontes de excitação, são as lâmpadas de deutério, xénon e mercúrio. As lâmpadas de deutério trabalham com pressão reduzida e com corrente contínua. O facto de apresentarem um espectro de emissão contínuo na região do ultravioleta torna necessária a utilização de uma janela de sílica fundida, assim como acessórios ópticos próprios para esta gama de frequências (lentes) [2, 3]. O espectro de emissão de uma lâmpada de arco de xénon tem um brilho que equivale à temperatura de 6000 K, sendo a sua radiação visível formada por uma luz branca com o aspecto da luz solar. O seu espectro útil estende-se de forma contínua desde os 300 nm até aos 1300 nm, com diversos picos de emissão no infravermelho próximo entre os 800 e os 1100 nm [2, 3]. A emissão das lâmpadas de mercúrio deve-se a uma descarga luminosa proveniente de eléctrodos de molibdénio e tungsténio colocados nas extremidades de um tubo transparente de sílica ou quartzo fundido. Este tubo contém árgon e uma pequena quantidade de mercúrio puro. Estabelece-se então um pequeno arco entre o eléctrodo de arranque e um dos eléctrodos principais, provocando a ionização local de alguns átomos de árgon. Os átomos ionizados difundem-se através do tubo provocando a descarga entre os eléctrodos principais. O calor proveniente desta descarga vaporiza as gotas de mercúrio que se ionizam e transportam corrente. A radiação está confinada a quatro comprimentos de onda pertencentes à região do visível e a várias riscas no ultravioleta. A sua luz é azulada mas pode ser alterada pelo uso de um fósforo no tubo exterior. O tubo exterior é também usado para filtrar o excesso de radiação ultravioleta [2-4].

O laser (do inglês *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) apresenta duas características muito importantes: (i) a monocromaticidade, que advém da

condição de ressonância entre a radiação estimulante e a radiação emitida; e (ii) a coerência da luz, que resulta da igualdade de fase entre estas radiações [5].

As fontes de luz, que não sejam laser, emitem radiação em todas as direcções devido à emissão espontânea de fótons pelos sólidos termicamente excitados (lâmpadas de filamento), ou por átomos, iões ou moléculas electronicamente excitados (lâmpadas fluorescentes). Neste tipo de fonte, os fótons emitidos não têm entre si quaisquer relações de fase estáveis e constituem um feixe de luz incoerente, i.e., a fase varia de ponto para ponto e de instante para instante.

Num laser, verifica-se que os átomos, iões ou moléculas são primeiro excitados e posteriormente são estimulados a emitirem fótons de igual energia, i.e., os fótons emitidos por emissão estimulada têm o mesmo comprimento de onda, a mesma fase, polarização, direcção e sentido de propagação da radiação estimulante. Para que o processo de emissão estimulada domine os vários processos de transferência de energia entre o sistema e o exterior e origine um fluxo estável e apreciável de luz emitida, é necessário que a população de cada estado excitado emissor seja superior à dos estados de menor energia. Diz-se, então, que há inversão de população. A sua estabilidade temporal é garantida pelo fornecimento de energia (química, eléctrica, óptica, etc.) ao meio activo. Nestas condições um único fóton de frequência apropriada que interaja com o meio, dá origem a uma avalanche de fótons emitidos por emissão estimulada, todos em fase. Esta particularidade permite a amplificação da luz por interferência construtiva entre a radiação estimulante e a radiação emitida, e fundamenta o princípio de funcionamento do laser (amplificação da luz por emissão estimulada da radiação). Do ponto de vista instrumental, o meio activo a amplificar é normalmente colocado no interior de um ressonador. A radiação então introduzida ao longo do eixo do ressonador é reflectida para trás e para diante ao longo do seu percurso por um espelho colocado numa extremidade e por outro que transmite parcialmente, colocado no outro extremo. Entre os espelhos as ondas são amplificadas por emissão estimulada. A radiação emerge como um feixe energético de luz paralela coerente e monocromática através do espelho semitransparente colocado numa das extremidades. O feixe emitido é paralelo porque as ondas que não têm movimento de vaivém entre os espelhos escapam-se rapidamente sem amplificação pela parte lateral do meio oscilante.

A tecnologia laser é das mais dinâmicas tendo-se desenvolvido desde a descoberta do primeiro laser em 1960 vários tipos de lasers, nomeadamente sólidos, gasosos,

semicondutores, líquidos, químicos, e de raios-X. Refira-se que em estudos de espectroscopia de luminescência os lasers mais frequentemente utilizados são os de estado sólido ( $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ ,  $\text{Ti}^{3+}:\text{safira}$ ) e os gasosos ( $\text{He-Ne}$ ,  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Cd}$ ) [5].

### 3.2.2 – Monocromadores e espectrómetros

O monocromador, é um dispositivo que permite seleccionar um determinado comprimento de onda de luz monocromática a partir de uma fonte de luz policromática. O monocromador (Figura 3.1) vulgarmente utilizado em experiências de fotoluminescência é constituído por uma fenda de entrada (S1), uma fenda de saída (S2), um elemento dispersivo de luz policromática (G), e dois espelhos (M1 e M2).

O espectrómetro é um instrumento de medida que permite obter um espectro que representa a intensidade do sinal em função do comprimento de onda. Os seus principais componentes são o monocromador e o detector. A Figura 3.2 apresenta o esquema do espectrómetro utilizado nas medidas de fotoluminescência efectuadas na região do visível. Como se pode observar, este é constituído por um monocromador (montagem Czerny-Turner) e por um fotomultiplicador.

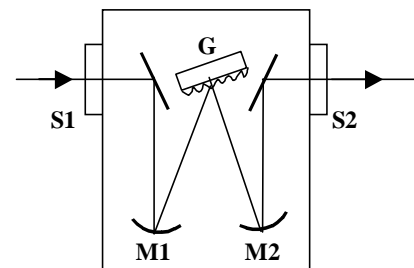


Figura 3.1 – Esquema do monocromador.

A óptica da montagem de Czerny-Turner consiste em dois espelhos côncavos com a mesma distância focal. Este sistema é estigmático, i.e., o foco vertical e horizontal coincidem, e acromático, i.e., os raios de todos os comprimentos de onda convergem no mesmo foco sobre a fenda de saída sem variação da distância fenda-espelho. Esta montagem permite ainda ajustar facilmente o comprimento de onda sem afectar o foco fazendo rodar a rede de difracção sobre o seu eixo [2]. Neste sistema, o espelho colimador (M1) é colocado a uma distância da fenda de entrada igual à sua distância focal. Assim, a

emissão da amostra proveniente da fenda de entrada é colimada, originando um feixe paralelo que é difractado pela rede de difracção (G). O feixe difractado, e agora monocromático, é focado na fenda de saída pelo espelho côncavo (M2).

Este sinal óptico é transformado pelo fotomultiplicador (D) num sinal eléctrico que é posteriormente amplificado e registado. Refira-se que uma pequena variação no ângulo da rede de difracção em relação à direcção da luz incidente origina uma alteração no comprimento de onda do feixe difractado.

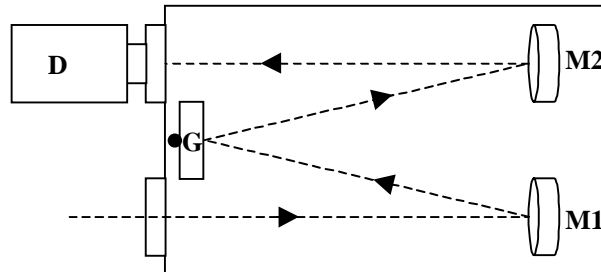


Figura 3.2 – Esquema do espectrómetro de emissão.

Uma das vantagens da montagem Czerny-Turner reside no facto do espelho M2 cancelar com exactidão a aberracção gerada pelo espelho colimador M1 devido a esta configuracção ser totalmente simétrica [3].

A qualidade de um monocromador depende da sua resolucção e da pureza da luz transmitida. A resolucção depende da dispersão e da correcta formacção da imagem, ao passo que a pureza da luz transmitida é essencialmente determinada pela quantidade de luz parasita [2].

A dispersão linear,  $dx/d\lambda$ , traduz a capacidade que um determinado monocromador tem em separar na sua fenda de saída duas riscas espectrais de uma quantidade  $d\lambda$  (em comprimento de onda) separadas por uma distância espacial  $dx$ . A dispersão linear recíproca é frequentemente utilizada, sendo dada por:

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{1}{f} \frac{d\lambda}{d\theta} \quad (nm/mm) \quad (3.1)$$

onde  $f$  e  $d\theta/d\lambda$  representam, respectivamente, a distância focal do espelho M1 e a dispersão angular [2, 3].

A resolucção (ou poder separador) de um espectrómetro representa a sua capacidade de distinguir, individualmente, duas riscas espectrais muito próximas. A resolucção é

determinada pelas dimensões e pelo poder dispersivo da rede de difracção, e pela largura da fenda do monocromador, sendo dada por:

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} = mN \quad (3.2)$$

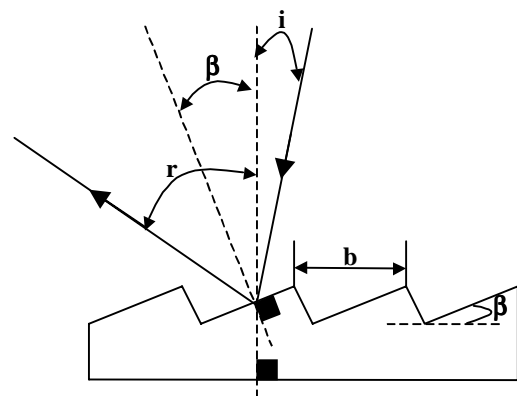
onde  $m$  representa a ordem do espectro, e  $N$  o número total de estrias da rede de difracção. O critério de Rayleigh considera que duas riscas estão resolvidas se a distância entre elas é tal que o máximo de uma coincide com o mínimo da outra.

A Figura 3.3 representa a secção transversal de uma rede de difracção. Esta é constituída por uma grande número de estrias paralelas, equidistantes, e traçadas sobre uma superfície altamente polida. A luz que incide em cada estria é difractada segundo uma série de ângulos, e, em certas direcções, verifica-se também a ocorrência de uma interferência construtiva de acordo com a equação das redes de difracção:

$$m\lambda = b(\sin i + \sin r), \quad \text{com } m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \quad (3.3)$$

em que  $b$  é a distância entre duas estrias consecutivas,  $i$  o ângulo de incidência,  $r$  o ângulo de reflexão e  $m$  o número de ordem do espectro.

Quando se fabrica uma rede de difracção, o ângulo de estria ou de reforço,  $\beta$ , pode ser ajustado de tal modo que a maioria da intensidade da luz se concentre na região de comprimentos de onda de maior interesse. Define-se então o comprimento de onda reforçado (“*blazed wavelength*”),  $\lambda_\beta$ , como o comprimento de onda para o qual são idênticos o ângulo de reflexão na face da estria e o ângulo de difracção na rede.



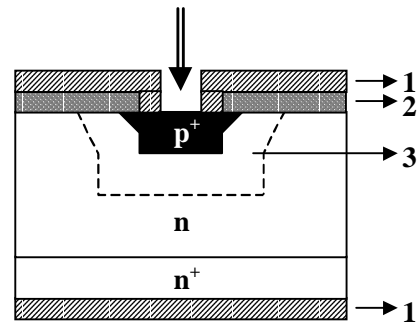
**Figura 3.3** – Secção transversal de uma rede de difracção.

Então este valor ( $\lambda_\beta$ ) define o comprimento de onda para o qual a rede de difracção apresenta a sua eficiência máxima. É costume calcular e especificar o ângulo de reforço e o comprimento de onda reforçado, para a primeira ordem de difracção, admitindo que o ângulo de incidência é igual ao de difracção. Nesse caso, a equação das redes pode ser escrita da seguinte forma [2, 3]:

$$\lambda_\beta = 2b \text{sen } \beta \quad (3.4)$$

### 3.2.3 – Detectores e fotomultiplicadores

Os conversores de luz mais utilizados são os detectores de estado sólido e os tubos fotomultiplicadores. A base do seu funcionamento está na conversão da luz em energia eléctrica. Os detectores de estado sólido resultam da junção de semicondutores do tipo n e do tipo p (Figura 3.4). A região da junção destes semicondutores é denominada zona de deplecção. Quando a luz incide na região de deplecção do detector são gerados pares electrão-lacuna devido à absorção de fotões.



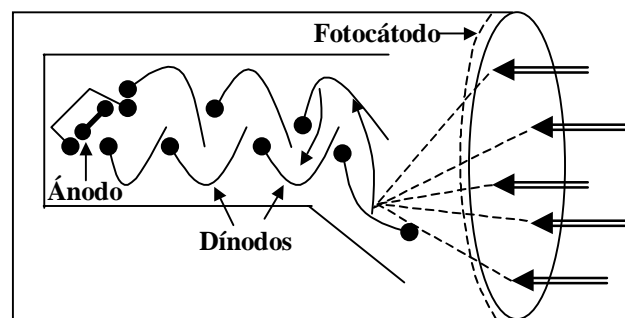
**Figura 3.4** – Estrutura de um detector de silício [3]. (1), (2) e (3) representam, respectivamente, os contactos metálicos, a película de SiO<sub>2</sub> e a zona de deplecção.

A aplicação de um campo eléctrico interno forte na zona de deplecção faz com que os pares electrão-lacuna sejam separados, originando uma voltagem no caso da configuração estar em circuito aberto (detector a operar no modo fotovoltaico), ou uma corrente no caso do circuito estar fechado (detector a operar no modo fotoconductive). Os detectores mais utilizados são os de silício (300–1000 nm) e os de germânio (800–1800 nm) [3, 4].

O tubo fotomultiplicador é constituído por um fotodíodo acoplado a um amplificador electrónico (Figura 3.5). Este é extremamente sensível e apresenta uma resposta extremamente rápida. A incidência de fotões provenientes da fenda de saída do monocromador de emissão na superfície fotoeléctrica (cátodo) do tubo fotomultiplicador

gera fotoelectrões. Estes são acelerados por um campo eléctrico de modo a incidirem sobre uma pequena superfície do primeiro dínodo. Os fotoelectrões que incidem sobre esta superfície possuem energia suficiente para remover entre dois a cinco electrões secundários que, por sua vez, são acelerados e dirigidos para o segundo dínodo, à custa de um potencial positivo adicional, provocando-se assim a libertação de mais electrões. Este processo em cascata é repetido ao nível dos sucessivos dínodos, cujo número pode ir de nove a dezasseis.

A forma geral arredondada do dínodo faz convergir os electrões em uma dimensão, ao passo que as aristas que geram o campo e se situam na extremidade do eléctrodo, ou próximo dela, dirigem os electrões na segunda dimensão. Na fase final, o ânodo recolhe os electrões secundários provenientes do último dínodo [2, 3, 6]. O sinal eléctrico resultante é posteriormente amplificado e registado.



**Figura 3.5** – Representação esquemática de um tubo fotomultiplicador [2].

### 3.2.4 – Condições experimentais

De um modo geral, as medidas de fotoluminescência foram efectuadas numa gama de temperaturas entre 12 e 300 K na região do visível e do infravermelho. Seguidamente descrevem-se as técnicas básicas relativas à fixação de amostras, ao sistema criogénico e ao sistema de vácuo, comuns a todas as experiências de luminescência apresentadas nesta tese.

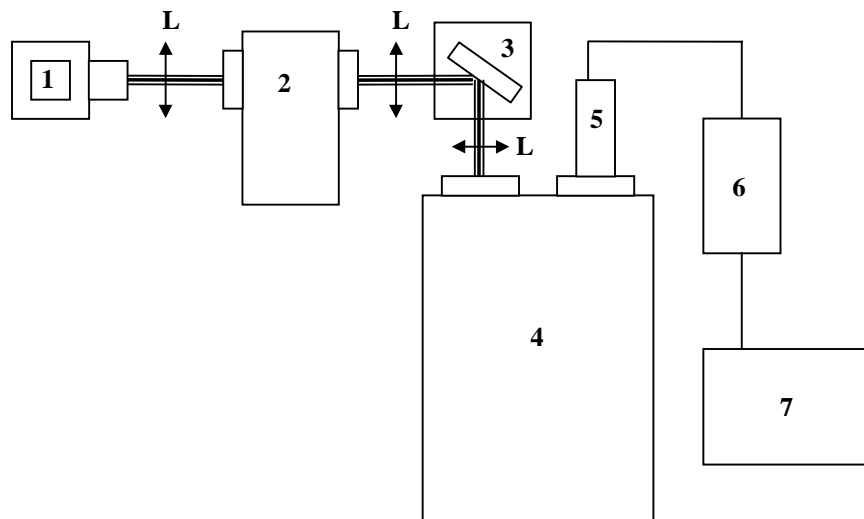
As amostras foram colocadas num porta amostras de cobre (para assegurar uma boa condutividade térmica) sendo este enroscado na ponta fria do criostato. Posteriormente é

colocada a câmara de vácuo e evacuada a uma pressão inferior a  $10^{-4}$  Torr, de modo a evitar condensações e a garantir um bom isolamento térmico.

O criostato de ciclo fechado de um estágio de arrefecimento a hélio, modelo APD Cryogenics – HC2, permite variar a temperatura na ponta fria do criostato. O controlo da temperatura na ponta fria do criostato (arrefecido a He) é feito por um controlador APD-E 3700, que está acoplado a um sensor térmico (termopar de Cromel-Ouro com 0.07% de Ferro) e a uma resistência que permite o aquecimento da ponta fria com uma precisão de 0.1 K. Foi utilizado um sistema de vácuo composto por uma bomba rotativa e por uma bomba difusora da Edwards para obter valores de pressão no criostato da ordem dos  $10^{-5} - 10^{-6}$  Torr.

### 3.2.4.1 – Fotoluminescência na região do visível

A representação esquemática da configuração utilizada para a obtenção dos espectros de emissão e de excitação na região do visível é apresentada na Figura 3.6.



**Figura 3.6** – Esquema da montagem experimental utilizada no registo dos espectros de emissão e excitação na região do visível. (1) Lâmpada de Xe; (2) Monocromador de excitação; (3) Criostato + Amostra; (4) Monocromador de emissão; (5) Fotomultiplicador; (6) Amplificador; (7) Computador; e (L) Lentes.



Relembre-se que um espectro de emissão representa a variação da intensidade da luminescência em função do comprimento de onda para uma dada energia de excitação fixa (normalmente o monocromador de excitação é fixo no comprimento de onda correspondente à transição mais intensa no modo de excitação), enquanto que um espectro de excitação consiste no registo da intensidade de luminescência para um dado comprimento de onda de emissão fixo (espectrómetro de emissão fixo na posição energética da transição mais intensa no modo de emissão) em função do comprimento de onda de excitação [7]. Os espectros de fluorescência nos modos de emissão e excitação foram respectivamente obtidos com uma resolução de 0.05 e 0.23 nm.

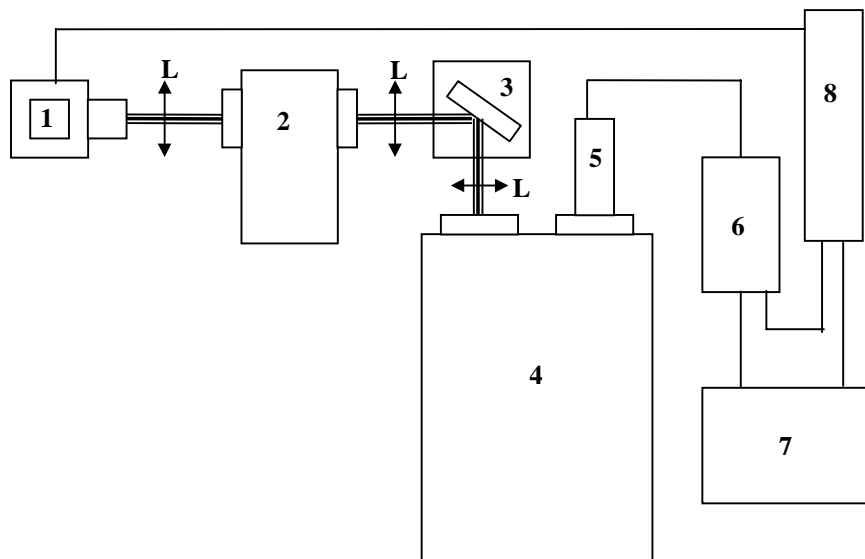
A configuração utilizada (Figura 3.6) é descrita do seguinte modo: uma lâmpada de arco de Xe de 150 W acoplada a um monocromador de excitação Kratos GM 252 (0.25 m de distância focal, rede de difracção 1180 estrias/mm, eficiência máxima a 300 nm e uma dispersão linear recíproca de 3.3 nm/mm), que opera entre 180 e 800 nm, excita a amostra em vácuo colocada na ponta fria do criostato. A emissão da amostra é colectada no espectrómetro Spex 1704 (1m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção 1200 estrias/mm, eficiência máxima a 500 nm e uma dispersão linear recíproca de 0.8 nm/mm), que opera entre 175 e 900 nm, e que está acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu R928, termoelectricamente arrefecido para redução da corrente de fundo e com um tempo de resposta da ordem dos nanosegundos. O sinal do fotomultiplicador é depois amplificado por um contador de fótons Princeton Applied Research (modelo 1105) e enviado para o computador.

Em alguns espectros de emissão a lâmpada de Xe e o monocromador de excitação foram substituídos por um laser de He-Cd ( $\lambda_{exc.}=325$  nm), mantendo-se a mesma configuração de 90° entre o feixe óptico de excitação e o de emissão. Todos os espectros de emissão foram corrigidos em relação à resposta do fotomultiplicador.

A espectroscopia de emissão em estado estacionário permite observar os centros luminescentes presentes numa determinada amostra, independentemente do seu tempo de vida ser longo ou curto. Para os separar quanto ao valor do tempo de vida recorre-se à espectroscopia resolvida no tempo.

A Figura 3.7 apresenta o esquema da montagem experimental utilizado na obtenção dos espectros resolvidos no tempo assim como na determinação dos tempos de vida. A principal diferença em relação à montagem anterior reside no facto da lâmpada contínua

ser substituída por uma pulsada ( $3 \mu\text{s}$ ) que está acoplada a um fosforímetro Spex 1934C controlado por um “*Datamate*” Spex DM 1B. Neste caso o fotomultiplicador é um RCA, modelo C31034. O fosforímetro permite a introdução de um determinado atraso em relação aos impulsos da lâmpada possibilitando, por exemplo, a eliminação de uma componente mais rápida presente num determinado espectro de emissão ou tempo de vida. Deste modo, a escolha dos parâmetros de fosforescência controlados a partir do “*Datamate*” é de extrema importância para a separação temporal dos vários tipos de centros patentes numa determinada amostra. Estes parâmetros são: o tempo de atraso (0.01 – 10000 ms), que permite seleccionar o tempo entre o início do impulso da lâmpada e o início da aquisição de dados comandado por SD (“*sample delay*”); o tempo de aquisição do sinal (0.01 – 1000 ms) comandado por SW (“*sample window*”); o número de impulsos da lâmpada (1 – 999), que contribui para cada ponto comandado por FDP (“*flashes data point*”); e o tempo entre impulsos da lâmpada (0.03 – 20 s), que deve ser sempre superior a  $SD+SW+10\text{ms}$  e comandado por TBF (“*time between flashes*”) [8, 9].

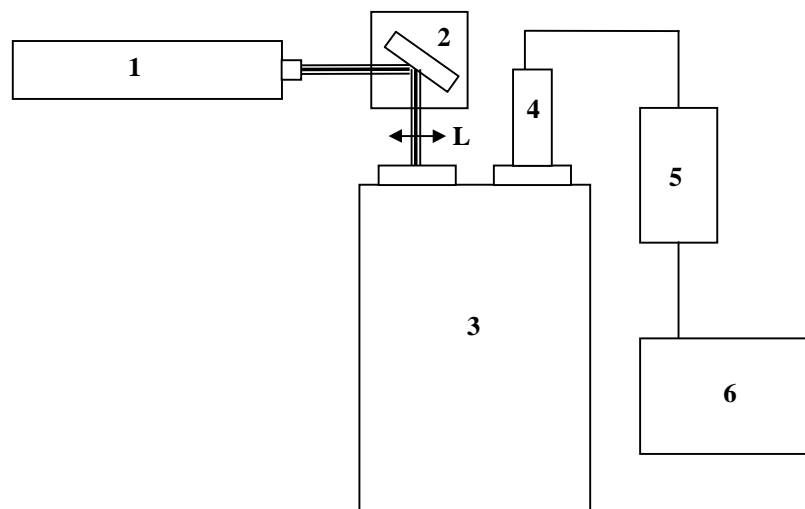


**Figura 3.7** – Esquema da montagem experimental utilizada na aquisição dos espectros de emissão resolvidos no tempo e no dos tempos de vida registados na região do visível. (1) Lâmpada Pulsada; (2) Monocromador de excitação; (3) Criostato + Amostra; (4) Monocromador de emissão; (5) Fotomultiplicador; (6) Amplificador; (7) Computador; (8) Fosforímetro e (L) Lentes.

Os parâmetros utilizados na aquisição dos tempos de vida dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  estiveram normalmente compreendidos entre 0.08 e 0.1 ms para o tempo de atraso, entre 0.02 e 0.1 ms para o tempo de aquisição, entre 300 e 999 para o número de impulsos, e entre 0.03 e 0.05 s para o tempo entre impulsos. Estes parâmetros permitiram obter uma boa intensidade de luminescência assim como determinar uma boa linha de base de modo a que os erros experimentais não ultrapassem os 5 % [8].

### 3.2.4.2 – Fotoluminescência na região do infravermelho

As medidas de fotoluminescência na região do infravermelho foram realizadas em dois tipos de espectrómetros: um dispersivo e um de transformada de Fourier. No primeiro, foram medidos espectros de emissão e de excitação entre 12 e 300 K, tendo sido utilizada a montagem experimental representada na Figura 3.8.



**Figura 3.8** – Esquema da montagem experimental utilizada no registo dos espectros de emissão na região do infravermelho. (1) Laser de Ar; (2) Criostato + Amostra; (3) Monocromador de emissão; (4) Detector; (5) Amplificador; (6) Registrador; e (L) Lentes.

A fonte de excitação utilizada neste caso foi um laser de  $\text{Ar}^+$  da Spectra-Physics (modelo 2016). O espectrómetro dispersivo usado foi um Spex, modelo 1000 M (1 m de distância focal, montagem Czerny-Turner, rede de difracção 600 estrias/mm, eficiência máxima a

1600 nm) que opera entre 800 e 1800 nm. A detecção da emissão das amostras foi efectuada num detector de germânio da North-Coast, modelo EO-817, arrefecido à temperatura do azoto líquido. Este detector consiste num díodo PIN operando em regime inverso (-300 V) associado a um pré-amplificador. Na região espectral entre 800 e 1700 nm o detector apresenta uma razão sinal/ruído de  $2 \times 10^{-14} \text{ W Hz}^{-1/2}$  e uma sensibilidade de  $4 \times 10^8 \text{ VW}^{-1}$  [10]. Posteriormente, o sinal é enviado para um registador Philips PM8251A que permite o registo dos espectros em papel, sendo posteriormente digitalizados.

A configuração utilizada na aquisição dos espectros de excitação dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  monitorizados no infravermelho ( $\lambda_{\text{emissão}}=1542 \text{ nm}$ ) foi basicamente a mesma que a esquematizada na Figura 3.7, procedendo-se somente à substituição do laser de  $\text{Ar}^+$  pelo conjunto da lâmpada de Xe (150 W) acoplada ao monocromador de excitação Kratos GM 252 (Figura 3.6).

O espectrómetro de transformada de Fourier Bruker IFS 66v a operar no modo de luminescência, com separador de feixe de quartzo, foi utilizado para medir espectros de emissão entre 4.2 e 300 K. A excitação utilizada foi um laser de  $\text{Ar}^+$  da Spectra-Physics, modelo 2016 ( $\lambda_{\text{exc.}}=488, 496.5, 501.7 \text{ e } 514.5 \text{ nm}$ ). A detecção da emissão das amostras foi efectuada também com um detector de germânio da North-Coast (modelo EO-817) arrefecido à temperatura do azoto líquido. Os espectros de emissão foram obtidos neste sistema com uma resolução melhor do que  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

A determinação do tempo de vida dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  foi realizada pelo Professor Doutor Sidney J. L. Ribeiro no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, em Araraquara, S. Paulo, Brasil. Estas medidas foram realizadas no domínio das frequências (método de fase modulada) à temperatura ambiente, sendo a amostra excitada com um laser de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda_{\text{exc.}}=514.5 \text{ nm}$ ) cuja intensidade é modulada por um fraccionador de feixe (“*chopper*”) numa gama de frequências altas em comparação com o valor recíproco do tempo de vida da amostra. Tal excitação resulta numa emissão cuja intensidade também é modulada à mesma frequência. Contudo, a emissão apresenta um ligeiro atraso temporal em relação à absorção, correspondendo à diferença de fase entre os dois sinais [11]. A emissão das amostras foi detectada por um amplificador do tipo *lock-in*. A diferença de fase ( $\Phi$ ) entre a excitação (referência) e a emissão foi medida em função da frequência do *chopper*. O declive da relação linear entre

a tangente da diferença de fase e a frequência modulada permite determinar o tempo de vida da amostra.

### 3.3 – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear constitui mais um exemplo de interacção da matéria com a radiação electromagnética, em que a energia é absorvida ou emitida segundo a condição de frequência de Bohr,  $|\Delta E| = h\nu$ , sendo  $\Delta E$  a diferença de energia entre o estado final e inicial,  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência da radiação. Só os núcleos atómicos que possuem um momento magnético não nulo é que intervêm neste fenómeno, ou seja,  $\Delta E$  diz respeito somente a estados magnéticos nucleares que apresentem energia diferente quando a amostra é sujeita a um campo magnético externo. O facto dos valores de  $\Delta E$  relativos às transições magnéticas nucleares serem muito pequenos determina que os valores da frequência  $\nu$  pertençam à região das radiofrequências [2, 12].

Relembre-se que o núcleo atómico pode possuir spin e tal, como acontece com o electrão, o momento angular de spin nuclear está quantizado, sendo a sua grandeza dada por:

$$P = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad (3.5)$$

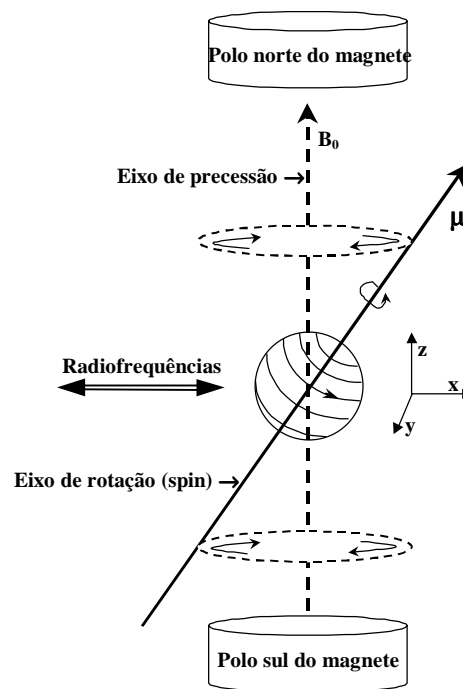
onde  $I$  é o número quântico de spin e  $\hbar = h/2\pi$ . Sempre que os electrões ou os núcleos possuam um momento angular existe um momento magnético que lhes está associado, dado por:

$$\vec{\mu} = \gamma\vec{P} \quad \text{com} \quad \gamma = g_N\mu_N/\hbar \quad (3.6)$$

sendo  $\gamma$  a chamada relação magnetogírica,  $g_N$  o factor  $g$  nuclear e  $\mu_N = e\hbar/2m_p$  o magnetão nuclear onde  $m_p$  é a massa do protão. Quando uma amostra é colocada num

campo magnético forte e uniforme,  $\vec{H}_0$ , os momentos magnéticos nucleares tendem a tomar uma determinada orientação em relação ao campo externo, opondo-se à tendência desordenada dos processos térmicos. Conforme se pode ver na Figura 3.9, os núcleos não se alinham paralelamente em relação ao campo externo  $\vec{H}_0$ .

Na realidade, o “eixo de rotação” (spin) fica oblíquo em relação ao campo descrevendo um movimento de precessão onde cada ponto do eixo nuclear descreve uma trajetória circular no plano xy. Um aumento da intensidade do campo apenas faz aumentar a frequência de precessão dos núcleos. Estes podem no entanto sofrer a transição para um nível energético superior, por aplicação de um segundo campo de radiofrequências muito mais fraco,  $\vec{H}_1$ , perpendicularmente ao campo magnético uniforme  $\vec{H}_0$ .



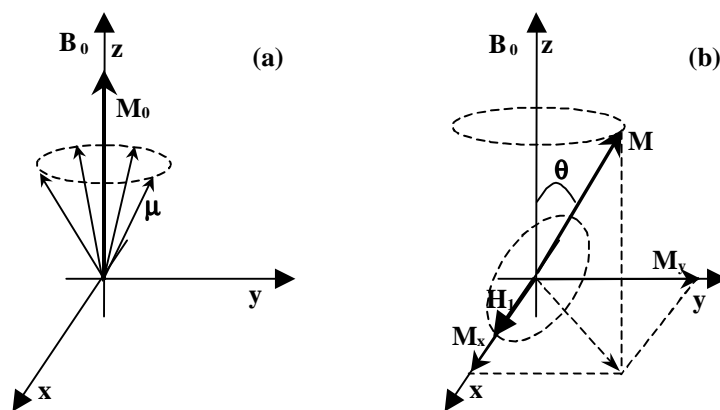
**Figura 3.9** – Rotação do núcleo num campo magnético [2].

Quando a velocidade angular  $\omega$  de  $\vec{H}_1$  é igual à velocidade angular de precessão  $\omega_0$  do momento magnético nuclear  $\vec{\mu}$ , ou seja estamos perante uma condição de ressonância entre  $\vec{H}_1$  e  $\vec{\mu}$ , pode então haver transferência de energia entre o feixe de radiações e o sistema de spins, resultando na absorção de energia por parte dos núcleos que passam a um nível energético superior. A frequência de ressonância,  $\nu$ , que promove as transições entre os níveis energéticos é então dada por:

$$\nu = \gamma B_0 / 2\pi \quad (3.7)$$

Desta expressão verifica-se que a espectroscopia de RMN difere de outras formas de espectroscopia pelo facto da separação entre os níveis de energia depender do campo magnético aplicado, ou seja, quanto maior for o campo magnético aplicado maior é a separação entre os níveis de energia.

Do ponto de vista macroscópico (Figura 3.10) podemos então dizer que quando uma determinada amostra é colocada sob a influência de um campo magnético externo constante  $\vec{H}_0$ , o somatório de todos os seus momentos magnéticos nucleares resulta numa magnetização de equilíbrio,  $M_0$ , devidamente alinhada com  $H_0$  segundo a direcção dos eixos dos  $zz$ . Porém, e conforme já foi referido, quando se aplica um campo magnético oscilante  $\vec{H}_1$  com velocidade angular  $\omega = \omega_0$ , a interacção entre  $\vec{H}_1$  e os momentos magnéticos nucleares altera a distribuição dos referidos momentos, resultando numa magnetização final  $\vec{M}$  deslocada da direcção do eixo dos  $zz$  de um pequeno ângulo  $\theta$ . Verifica-se então que na condição de ressonância a magnetização resultante  $\vec{M}$  tem um movimento de precessão em torno de  $\vec{H}_0$ , originando o aparecimento de duas componentes  $M_x$  e  $M_y$  no plano  $xy$ . Estas componentes oscilatórias induzem uma corrente eléctrica nas respectivas bobinas receptoras, detectando-se assim um sinal quando a condição de ressonância é atingida.



**Figura 3.10** – Representação esquemática da magnetização na (a) ausência e na (b) presença de um campo magnético oscilante  $\vec{H}_1$ .

Ao contrário dos líquidos e soluções isotrópicas para os quais a espectroscopia RMN de alta resolução está estabelecida há algumas décadas, a obtenção de alta resolução

em sólidos e em outras amostras anisotrópicas só foi alcançada à relativamente pouco tempo. As interacções anisotrópicas que os vários núcleos do sólido experimentam com os seus vizinhos resultam em espectros com sinais largos. De facto, o núcleo interactua com as suas vizinhanças materiais, quer através do seu momento magnético de spin, quer através do seu quadrupolo eléctrico. Estas interacções em sólidos rígidos são anisotrópicas, isto é, dependem da orientação dos eixos cristalográficos relativamente ao campo exterior. São estas interacções que determinam a posição e largura das linhas do espectro, contendo informações sobre a geometria, estrutura e movimentos no sólido.

O Hamiltoniano de spin total que descreve as várias interacções presentes num conjunto de núcleos de spin  $I$  em posições fixas num sólido diamagnético e colocado num campo  $\vec{H}_0$  de intensidade elevada aplicado segundo o eixo dos  $z$ , pode ser decomposto numa soma de várias parcelas correspondentes às diversas interacções [13]:

$$H = H_Z + H_{DQ} + H_D + H_J + H_Q \quad (3.8)$$

onde,  $H_Z$  é a interacção de Zeeman,  $H_{DQ}$  é a interacção de protecção magnética nuclear responsável pelos desvios químicos,  $H_D$  é a interacção dipolar,  $H_J$  é a interacção de acoplamento indirecto de spins, e  $H_Q$  é a interacção quadrupolar, quando  $I > 1/2$ , que consiste na soma das interacções quadrupolares de 1ª e 2ª ordem.

Nos finais da década cinquenta do século passado foi descoberto um novo método que permite anular a dependência da interacção dipolar com a orientação dos átomos, denominado rotação segundo o ângulo mágico (*Magic Angle Spinning – MAS*) [14, 15].

Sabendo que o Hamiltoniano da interacção dipolar é dado por:

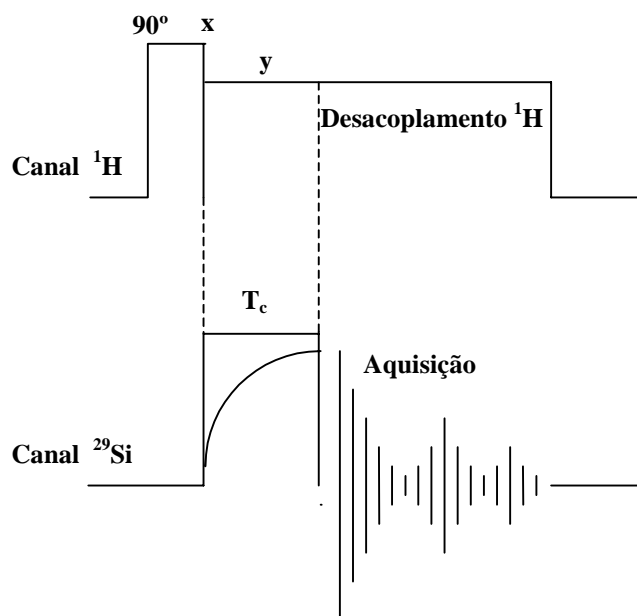
$$H_D = R(1 - 3\cos^2 \theta)(I_{ZI} \cdot I_{ZS}) \quad (3.9)$$

em que  $I_{ZI}$  e  $I_{ZS}$  são, respectivamente, os operadores de spin nuclear para os núcleos  $I$  e  $S$ ,  $\theta$  o ângulo entre o eixo internuclear e o campo  $B_0$ , e  $R = (\mu_0 / 4\pi)r^{-3}\gamma_1\gamma_2\hbar / 2\pi$  a constante dipolar, facilmente se verifica que este é composto por um factor geométrico e por um factor de spin. Analisando o factor geométrico  $(3\cos^2\theta-1)$ , verifica-se que este se anula para  $\theta = 54.74^\circ$ , denominado ângulo mágico, ou então quando  $\theta$  varre toda a gama de



ângulos de forma a que o valor médio no tempo de  $\cos^2\theta$  seja  $1/3$ , tal como acontece em soluções líquidas e gases. No caso dos sólidos, quando se coloca a amostra em rotação em torno do ângulo mágico, a média temporal de  $\theta$  para todos os vectores internucleares resulta em  $54.74^\circ$  e os campos locais desaparecem. A frequência de rotação deve ser comparável à frequência de dispersão da interacção dipolar, que é normalmente de vários kHz. Se as amostras rodarem a baixas frequências obtém-se um espectro em que o pico isotrópico está flanqueado por bandas laterais de rotação, separadas do pico central por um múltiplo inteiro da frequência de rotação, cujas intensidades reflectem aproximadamente o perfil da interacção anisotrópica.

A polarização cruzada é uma técnica muito importante porque veio resolver um problema relacionado com a baixa abundância natural e/ou baixa sensibilidade de certos núcleos [12, 16]. Um exemplo típico é o núcleo  $^{29}\text{Si}$  onde, para além de se verificarem os problemas mencionados, é também necessário proceder normalmente a uma aquisição com um longo tempo de espera entre os sucessivos impulsos, devido ao facto de o tempo de relaxação spin-rede ser da ordem de minutos. Esta técnica pode ser descrita como uma maneira engenhosa de “remover” a magnetização de um núcleo abundante (como o  $^1\text{H}$ ) e transferi-la para um núcleo raro (como o  $^{29}\text{Si}$ ). A Figura 3.11 apresenta a sequência básica de impulsos utilizada numa experiência de polarização cruzada de um sistema  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ .



**Figura 3.11** – Sequência de impulsos utilizada na técnica de polarização cruzada (sistema  $^1\text{H}$ - $^{29}\text{Si}$ ).

Como se pode observar, a magnetização do próton é rodada 90° para ser alinhada com o eixo dos  $y$  no referencial rotativo. De seguida, a fase do impulso ressonante é rodada 90° para que o campo  $B_1(^1\text{H})$  e a magnetização do próton estejam ambos alinhados ao longo do eixo dos  $y$ . Os spins do próton precessarão então em torno de  $B_1(^1\text{H})$  e ficam no estado denominado “*spin-lock*”. Simultaneamente, com o deslocamento da fase do impulso do próton, um impulso de rádiosfreqüências em ressonância  $B_1(^{29}\text{Si})$  é aplicado aos spins do silício, sendo as grandezas  $B_1(^1\text{H})$  e  $B_1(^{29}\text{Si})$  escolhidas de forma a satisfazer a condição de Hartmann-Hahn:

$$\gamma(^1\text{H}) B_1(^1\text{H}) = \gamma(^{29}\text{Si}) B_1(^{29}\text{Si}) \quad (3.10)$$

Subsequentemente, a magnetização do silício cresce pela transferência da magnetização do reservatório de prótons durante o tempo de contacto. No fim deste tempo, o impulso referente ao silício é desligado e o decaimento do silício é observado, enquanto que o campo  $B_1(^1\text{H})$  actua como campo de desacoplamento dipolar. Uma das vantagens desta técnica é que o intervalo de repetição da polarização cruzada é determinado pela relaxação spin-rede do  $^1\text{H}$ , que é tipicamente menor que a do  $^{29}\text{Si}$ . O mecanismo que faz a ligação dos núcleos de  $^{29}\text{Si}$  ao reservatório de  $^1\text{H}$  é a interacção dipolar. Como a interacção dipolar depende da distância entre os núcleos (é proporcional a  $r^{-3}$ ) a intensidade dos sinais das diversas ressonâncias dependem das distâncias próton-silício e do número de prótons ligados a cada átomo de silício. Devido a essa dependência, a técnica de polarização cruzada não é uma técnica quantitativa.

#### 3.3.1 – Condições experimentais

Todos os espectros de ressonância magnética nuclear de estado sólido foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance 400 a 9.4 T.

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN referentes às amostras apresentadas no capítulo 4 foram obtidos a 79.5 MHz, com um impulso de 45° (2.7  $\mu\text{s}$ ), 105 s de tempo de espera e com uma freqüência de rotação da amostra de 5 kHz. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal do tetrametilsilano (TMS).

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS RMN referentes às amostras apresentadas no capítulo 4 foram obtidos a 79.5 MHz, com um impulso de  $90^\circ$  do  $^1\text{H}$  de 5.5  $\mu\text{s}$ , 3 s de tempo de espera, 3 ms de tempo de contacto e com uma frequência de rotação da amostra de 5 kHz. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal do tetrametilssilano (TMS).

Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN de todas as outras amostras apresentadas nos outros capítulos da tese foram obtidos a 79.5 MHz, com um impulso de  $40^\circ$ , 120 s de tempo de espera e com uma frequência de rotação da amostra de 5 kHz. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal do tetrametilssilano (TMS).

Os espectros de  $^{23}\text{Na}$  MAS RMN das amostras de narsarsukite foram obtidos a 105.81 MHz, com um impulso de 0.7  $\mu\text{s}$  ( $\pi/12$ ), 2 s de tempo de espera e com uma frequência de rotação da amostra de 15 kHz. Os desvios químicos são referidos em ppm relativamente ao sinal de uma solução aquosa de NaCl (1M).

### 3.4 – Espectroscopia de Raman

Quando um feixe de luz monocromática é difundido por moléculas de um determinado composto verifica-se que uma pequena parte da luz difundida tem uma frequência diferente da radiação incidente. Este fenómeno é designado por efeito de Raman, não devendo ser confundido nem com o efeito de Rayleigh, onde a radiação incidente e difundida têm a mesma frequência em todas as direcções, nem com o efeito de Tyndall que se deve à interacção da luz com pequenas partículas e não com átomos nem, ainda, com a fluorescência, onde se verifica que um fóton é efectivamente absorvido e posteriormente um outro é emitido [2, 5].

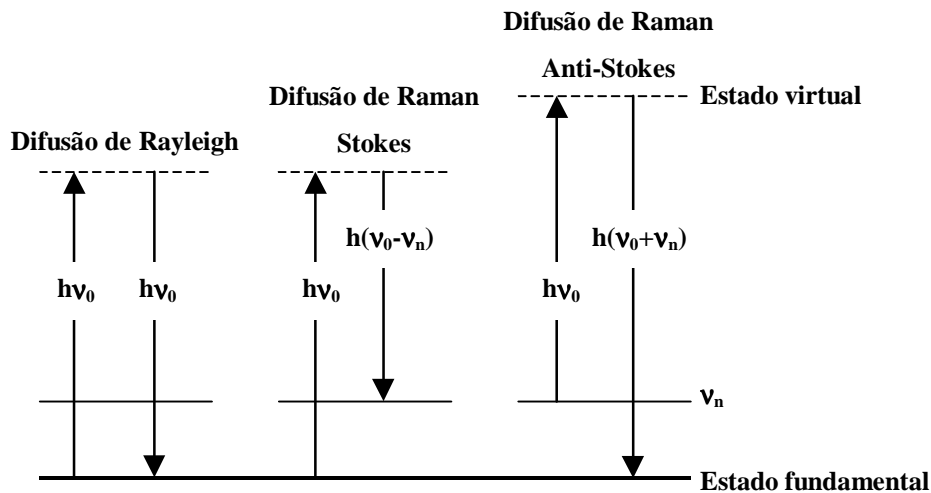
O efeito de Raman foi descoberto em 1928 por C.V. Raman, mas a sua aplicação como técnica de caracterização estrutural só começou a ser frequentemente utilizada após o desenvolvimento do laser em 1960. Esta técnica permite elucidar a estrutura molecular de uma determinada amostra assim como determinar a presença de diversos grupos funcionais ou ligações químicas. A espectroscopia de Raman não permite determinar directamente a estrutura cristalina de uma amostra, no entanto, possibilita detectar baixas concentrações de impurezas não observáveis por difracção de raios-X [2].

Embora a espectroscopia de absorção no infravermelho e a difusão de Raman sejam técnicas de espectroscopia vibracional, a sua origem é completamente diferente, permitindo recolher informações complementares. Enquanto que a absorção no infravermelho resulta de alterações do momento dipolar das ligações químicas, a difusão de Raman é devida à variação da sua polarizabilidade electrónica. As vibrações activas em Raman podem ser inactivas no infravermelho, e vice-versa. Um aspecto exclusivo da difusão de Raman reside no facto de cada risca espectral ter uma polarização característica relacionada com a estrutura molecular do composto [2, 5, 16].

O efeito de Raman é observado quando um feixe intenso de radiação monocromática incide numa amostra e altera a polarizabilidade das suas moléculas à medida que estas vibram. A maior parte das colisões dos fótons incidentes com as moléculas da amostra são elásticas. Porém, cerca de uma em cada um milhão de colisões é inelástica, e envolve uma troca quantizada de energia entre o material difusor e o fóton incidente, o que dá origem a fracas riscas difundidas, separadas da risca da radiação de excitação por frequências iguais às frequências de vibração daquele material. Assim, se  $\nu_0$  for a frequência da radiação incidente, observar-se-á na luz difundida a risca de Rayleigh de frequência  $\nu_0$  e outras riscas de frequências  $\nu_0 \pm \nu_n$ . As riscas de frequência  $\nu_0 - \nu_n$  identificam-se como riscas Stokes, e as de frequência  $\nu_0 + \nu_n$  muito menos intensas que as anteriores, como riscas anti-Stokes. O valor da frequência  $\nu_n$  é independente da frequência da luz incidente ( $\nu_0$ ) assim como da direcção de observação, no entanto, a intensidade da radiação difundida varia com a quarta potência da frequência de excitação [2, 17, 18].

A teoria clássica permite explicar parcialmente o efeito de Raman mas conduz a uma fórmula que indica que a risca anti-Stokes é mais intensa que a risca Stokes, quando a experiência mostra precisamente o contrário. Em face da inexactidão da teoria clássica procurou-se uma interpretação puramente quântica (Figura 3.12). Para isso, parte-se da consideração do choque de uma partícula (fóton) contra um sistema quantizado (átomo ou molécula). O sistema quantizado possui uma série de níveis energéticos que se podem representar por uma série de traços horizontais cuja distância vertical é proporcional à diferença das energias dos níveis. Uma transição é representada por uma seta vertical partindo do nível inicial para o nível final. Esta seta é dirigida para cima se a energia do sistema aumenta durante a transição e para baixo no caso contrário. Chama-se choque

elástico ao processo de interação entre uma partícula e um sistema em que a partícula é desviada sem que haja variação da energia do sistema (difusão de Rayleigh), e choque inelástico àquele em que há troca de energia (difusão de Raman) e que pode ser de dois tipos: de 1ª espécie ou ionizante, no qual a partícula cede energia ao sistema passando este do estado fundamental a um estado virtual de energia mais elevada (Stokes), e de 2ª espécie ou desionizante, em que o sistema cede energia à partícula passando de um estado inicial excitado para o estado fundamental com energia inferior (anti-Stokes). Em condições normais, os choques de 2ª espécie são menos frequentes do que os de 1ª espécie pelo facto dos átomos ou moléculas se encontrarem maioritariamente no estado de energia fundamental. É somente devido à presença na substância irradiada de alguns átomos parcialmente excitados que a emissão de algumas riscas anti-Stokes é possível, e como o número desses átomos é pequeno a sua intensidade é muito fraca [17, 18].



**Figura 3.12** – Representação quântica de alguns processos de difusão da luz.

A técnica de Raman apresenta alguns inconvenientes. Nomeadamente se a substância absorver na região de excitação, dar-se-á a reabsorção das riscas de Raman e tornar-se-á muito difícil a detecção destas. Por outro lado, após a absorção, pode ocorrer fluorescência, com uma intensidade por vezes muito maior do que a do efeito de Raman, impossibilitando assim a determinação dos respectivos modos vibracionais [18].

### 3.4.1 – Condições experimentais

Os espectros de Raman de todas as amostras caracterizadas nesta tese, à exceção dos apresentados no capítulo 4, foram obtidos num espectrómetro FT-Raman Bruker, modelo RFS 100. Todos estes espectros foram adquiridos numa configuração de retrodifusão à temperatura ambiente e com uma resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ . Como fonte de excitação foi utilizado um laser Nd-YAG ( $\lambda_{\text{exc.}}=1064\text{ nm}$ ) com uma potência detectada na amostra de aproximadamente 100 mW.

Os espectros de Raman referentes às amostras apresentadas no capítulo 4 foram obtidos num monocromador duplo da Spex, modelo 1403, equipado com redes de difracção holográficas. Estes espectros foram adquiridos numa configuração de  $90^\circ$ , à temperatura ambiente e com uma resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . Como fonte de excitação foi utilizado um laser de  $\text{Ar}^+$  ( $\lambda_{\text{exc.}}=488\text{ nm}$ ) da Spectra-Physics, modelo 2016, com uma potência detectada na amostra de aproximadamente 100 mW.

## 3.5 – Outras técnicas utilizadas

### 3.5.1 – Difracção de raios-X de pós [16, 19, 20]

Os difractogramas de raios-X (DRX) de pós foram obtidos num difractómetro Phillips X'pert MPD utilizando radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=1.54056\text{ \AA}$ ). Para estudar *in situ* os difractogramas de raios-X em função da temperatura (77-300 K) foi utilizada uma câmara de baixa temperatura (Paar Physica TTK 450).

Os difractogramas foram normalmente registados entre  $3$  e  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) utilizando um passo de  $0.02^\circ$  e uma velocidade de varrimento de  $0.3^\circ/\text{min}$ . Para comparar os difractogramas de diferentes amostras foi utilizado como padrão interno o silício em pó.

### 3.5.2 – Espectroscopia de infravermelho [2, 17, 18]

Os espectros de transmissão no infravermelho medidos por transformada de Fourier (FTIR) foram registados num espectrómetro Unicam Mattson, modelo 7000 FTIR. Os espectros foram registados à temperatura ambiente, no intervalo de frequências correspondente à região do infravermelho médio ( $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ), com uma resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e uma média de 64 transientes. As amostras (0.2 mg) foram dispersas em KBr (150 mg) e conformadas em pastilhas, sob pressão.

### 3.5.3 – Reflectância difusa de UV-vis [5, 21]

Os espectros de reflectância difusa (DR-UV) foram registados num espectrómetro Shimadzu, modelo 3101PC, usando  $\text{BaSO}_4$  como referência.

### 3.5.4 – Microscopia electrónica de varrimento [22]

As análises da morfologia dos cristais foram efectuadas por microscopia electrónica de varrimento (MEV) tendo-se utilizado um microscópio electrónico Hitachi 4100 SEM Field Emission Gun com um filamento de tungsténio, operando a 25 kV. A resolução máxima para uma amostra ideal é de  $15 \text{ \AA}$ . Antes de serem analisadas, as amostras foram colocadas num suporte de alumínio e cobertas com um filme de carbono. A deposição de carbono produz um revestimento condutor que ajuda a eliminar efeitos de acumulação de carga, permitindo a obtenção de uma melhor imagem.

### 3.5.5 – Análise térmica diferencial [23]

As análises térmicas diferenciais foram realizadas pela Mestre Fátima Carrasco num equipamento DTA Linseis, modelo L62, a uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  entre a temperatura ambiente e  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.5.6 – Análise química elementar

As análises químicas elementares foram efectuadas por ICP–AES (*Inductively Couple Plasma Analysis Emission Spectrometry*). Antes de serem analisadas por ICP–AES, as amostras foram dissolvidas por fusão com  $\text{LiBO}_2$ . O material fundido foi dissolvido em ácido nítrico e diluído de forma a ser possível efectuar as análises. Estas análises foram realizadas por Kingston Analytical Services, Kingston upon Thames, em Inglaterra.

### 3.5.7 – EXAFS [24, 25]

As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além do limiar de absorção de raios-X (EXAFS – *Extended X-ray absorption fine structure*) do nível  $L_{III}$  dos íons érbio foram realizadas pelo Doutor Martyn Pillinger na estação BM29 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), em Grenoble, França. Estas medidas foram realizadas com o feixe a operar a 6 GeV e com correntes típicas de 170-200 mA. O monocromador é composto por dois cristais de Si(311). Os dados foram obtidos à temperatura ambiente e a 50 K (utilizando um criostato Oxford) em modo de transmissão utilizando detectores de câmara de ionização. Cada ponto foi medido durante 3 segundos e, em alguns casos, considerou-se a média de dois transientes. As amostras foram moídas até se obter um pó muito fino sendo posteriormente misturadas com BN e compactadas na forma de pastilha. Como amostra padrão utilizou-se o óxido de érbio  $\text{Er}_2\text{O}_3$  para determinar os parâmetros referentes à primeira esfera de coordenação, i.e., o número de coordenação e as distâncias inter-atómicas. Os programas EXCALIB e EXBACK (SRS Daresbury Laboratory, UK) foram usados no tratamento de dados (calibração, soma e subtracção da linha de fundo). Os espectros de EXAFS foram ajustados recorrendo ao método dos mínimos quadrados através do programa *EXCURVE* (versão *EXCURV98* [26]) [27]. Foram obtidos desvios de fases dentro deste programa utilizando cálculos *ab initio* baseados no esquema de Hedin Lundqvist/von Barth. Os dados de EXAFS para as amostras com menor e maior quantidade de érbio foram analisados, respectivamente, no intervalo  $\Delta k=2.5-8.8 \text{ \AA}^{-1}$  e  $\Delta k=2.5-10.5 \text{ \AA}^{-1}$ . De acordo com o teste estatístico de Joyner e



colaboradores [28], todas as esferas de retro-dispersão pormenorizadas neste trabalho têm uma probabilidade inferior a 1% de serem insignificantes. O factor  $R$  define a qualidade do ajuste (considerando-se um bom ajuste quando  $R$  apresenta valores próximos de 20%) e é dado por:

$$R = \sum_i 1/\sigma_i \left( \chi_i^{\text{exp}}(k) - \chi_i^{\text{th}}(k) \right) \times 100\% \quad (3.11)$$

onde  $\chi_i^{\text{exp}}(k)$  e  $\chi_i^{\text{th}}(k)$  representam, respectivamente, o coeficiente de absorção experimental e teórico, e  $1/\sigma_i$  é dado por:

$$1/\sigma_i = k(i)^n / \left[ \sum_j k(j)^n |Exp(j)| \right] \quad (3.12)$$

O índice de ajuste é dado por:

$$FI = \sum_i 1/\sigma_i [Exp(i) - Theory(i)]^2 \quad (3.13)$$

O programa SEXIE [29] foi utilizado para calcular as esferas de coordenação e a geometria do Er em  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , Na-ETS-10 e na narsarsukite. O modelo utilizado no ajuste A apenas considera a esfera de coordenação érbio-oxigénio, enquanto que o ajuste B é incluída mais uma esfera de um elemento X.

### 3.13 – Referências

- [1] – J.-C. G. Bünzli em *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Science*, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [2] – H. Willard, L. Merritt, Jr. e J. Dean, *Análise Instrumental* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1974).
- [3] – S. Shionoya e W. M. Yen, *Phosphor Handbook* (CRC Press, New York, 1999).
- [4] – Jobin Yvon / Spex, *Guide for Spectroscopy* (Instruments S.A., New York, 1994).
- [5] – E. Hecht, *Óptica* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1991).
- [6] – M. L. S. S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1990).
- [7] – J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy* (Plenum Press, New York, 1983).
- [8] – Lucília M. P. T. Santos, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1992.
- [9] – Teresa M. F. R. C. Monteiro, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1993.
- [10] – Joaquim F. M. C. P. Leitão, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.
- [11] – J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, second edition (Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York, 1999).
- [12] – V. M. S. Gil e C. F. G. C. Geraldês, *Ressonância Magnética Nuclear* (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987).
- [13] – G. Engelhardt e D. Michel, *High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [14] – E. R. Andrew, A. Bradbury e R. G. Eades, *Nature* **182**, 1658 (1958).
- [15] – I. Lowe, *Phys. Rev. Lett.* **2**, 285 (1959).
- [16] – A. K. Cheetham e P. Day, *Solid State Chemistry Techniques* (Oxford University Press, New York, 1987).
- [17] – K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (John Wiley & Sons, New York, 1986).

- 
- [18] – J. J. C. Teixeira Dias, Espectroscopia Molecular – Fundamentos, Métodos e Aplicações (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1986).
- [19] – F. S. Borges, Elementos de Cristalografia (Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1980).
- [20] – H. P. Klug e L. E. Alexander, X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- [21] – H.-H. Perkampus, UV-VIS Spectroscopy and its Applications (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [22] – J. C. H. Spencer, Experimental High-Resolution Electron Microscopy (Clarendon Press, Oxford, 1981).
- [23] – D. N. Todor, Thermal Analysis of Minerals (Abacus Press, Kent, 1976).
- [24] – B. K. Teo, EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [25] – G. Vlaic, D. Andreatta e P. E. Colavita, Catalysis Today **41**, 261 (1998).
- [26] – N. Binsted, EXCURV98: CCLRC Daresbury Laboratory computer program, 1998.
- [27] – S. J. Gurman, N. Binsted e I. Ross, J. Phys. C **17**, 143 (1984).
- [28] – R. W. Joyner, K. J. Martin e P. Meehan, J. Phys. C **20**, 4005 (1987).
- [29] – B. Rupp, B. Smith e J. Wong, Comput. Phys. Commun. **67**, 543 (1992).



# Capítulo 4 – Titanossilicatos vítreos

## Índice

4.1 – Introdução.....	82
4.2 – Síntese.....	83
4.3 – Tratamento térmico.....	85
4.4 – Caracterização estrutural.....	86
4.4.1 – Difracção de raios-X de pós.....	86
4.4.2 – Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$ .....	89
4.4.3 – Espectroscopia de Raman.....	94
4.4.4 – Espectroscopia de infravermelho.....	97
4.5 – Conclusões.....	100
4.6 – Referências.....	101

### 4.1 – Introdução

O baixo coeficiente de expansão térmica e a facilidade de ajuste do índice de refração entre *ca.* 1.46 e 2.2 são algumas das propriedades que tornam relevante a utilização dos titanossilicatos vítreos em aplicações tecnológicas especiais [1, 2]. O método de fusão convencional de óxidos levanta alguns problemas na preparação de titanossilicatos vítreos devido às elevadas temperaturas de fusão (1550 – 1750 °C), e à ocorrência de cristalização durante o arrefecimento, para teores de TiO<sub>2</sub> superiores a 12,7 (% mol) [3]. Em alternativa ao método convencional, o processo sol-gel permite a preparação destes materiais a temperaturas relativamente baixas [4].

Os titanossilicatos vítreos usados como elementos passivos [5] ou activos [6], em componentes para óptica integrada como, por exemplo, redes de difracção e guias de onda, ou em forma monolítica [7], podem encontrar uso numa vasta gama de aplicações ópticas. No entanto, há tendência para haver separação de fases entre regiões ricas em SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>, originando uma redução da homogeneidade à nanoescala e um aumento da atenuação óptica. A homogeneidade química é muito importante em aplicações ópticas (como por exemplo, guias de onda passivos e lasers ou amplificadores), onde as perdas nos elementos activos ou passivos devem ser mínimas [8]. As perdas ópticas totais de um dado elemento devem-se à absorção e dispersão intrínseca e à dispersão extrínseca do interior e da superfície [9]. As contribuições intrínsecas são normalmente desprezáveis quando comparadas com as extrínsecas [9]. A dispersão da superfície está directamente relacionada com a rugosidade, enquanto que a dispersão do interior é devida à não homogeneidade do índice de refração (relacionada com a separação de fases, cristalização ou porosidade) e à incorporação de impurezas durante o processo de fabrico [9]. Nos titanossilicatos vítreos, a separação de fases e a cristalização podem ser evidenciadas pela análise do grau de homocondensação (ligações Si–O–Si e Ti–O–Ti) que ocorre à custa da heterocondensação (ligações Si–O–Ti).

Almeida e colaboradores possuem uma vasta experiência no estudo de filmes finos de titanossilicatos preparados pelo processo sol-gel, incluindo estudos vibracionais [8, 10], estruturais [11, 12] e de cristalização [13, 14]. Este capítulo relata o comportamento estrutural e vibracional de titanossilicatos amorfos em pó [15], permitindo a obtenção de

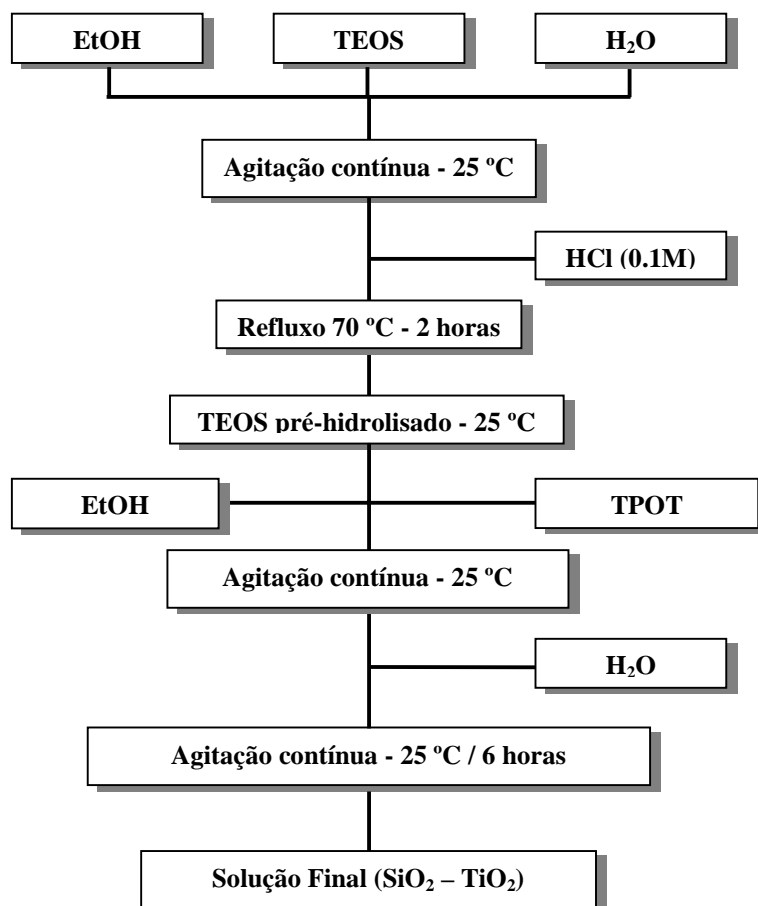
informações complementares no estudo do sistema sílica-titânia face aos filmes de titanossilicatos, como por exemplo, o tipo de condensação, a homogeneidade química e o ambiente local em redor dos átomos de silício. O estudo da influência da temperatura de tratamento térmico e do teor em titânia na estrutura dos titanossilicatos vítreos será feito à escala atómica.

## 4.2 – Síntese

A síntese de titanossilicatos pelo processo sol-gel envolve dois passos fundamentais [4]: a hidrólise, em que o precursor (normalmente um alcóxido metálico) reage com a água, e a condensação, que transforma a solução inicial em sol. A condensação continuada do sol e a evaporação do solvente vão originar um gel, composto por duas fases formadas por um sólido e por um líquido intersticial. A densificação, obtida pela secagem e tratamento térmico adequado do gel, permite obter um titanossilicato vítreo.

A síntese utilizada na obtenção dos titanossilicatos amorfos em pó segue o protocolo estabelecido por Almeida e colaboradores. Esta é normalmente utilizada no fabrico de filmes finos de titanossilicatos, estando devidamente estudada [16, 17], razão pela qual não foi realizado um estudo exaustivo das condições de síntese. O procedimento típico utilizado na síntese dos titanossilicatos amorfos (Figura 4.1 e Tabela 4.1) pode então ser resumido da seguinte maneira: no 1º passo, o precursor de SiO<sub>2</sub> (ortossilicato de tetraetilo, TEOS, Aldrich, 98%) é pré-hidrolisado numa mistura de água ultra-pura (condutividade eléctrica  $\sigma=0.06 \mu\text{Scm}^{-1}$ ), etanol absoluto (EtOH, Merk, 99%) e um catalisador HCl (0.1 M). A solução obtida (pH *ca.* 2) é então colocada em agitação e refluxo durante 2 horas a 70 °C. No 2º passo, após a reacção de hidrólise parcial do TEOS, adiciona-se lentamente (gota a gota) o precursor de TiO<sub>2</sub> (isopropóxido de titânio (IV), TPOT, Aldrich, 97%) diluído em etanol absoluto. Finalmente adiciona-se a restante água de hidrólise (gota a gota) necessária para obter as diferentes razões molares H<sub>2</sub>O/alcóxidos pretendidas. Todas as amostras, no 2º passo da síntese, foram preparadas à temperatura ambiente e mantidas em agitação durante 6 horas. Desta forma obtém-se uma solução límpida e homogénea com os seguintes quocientes molares: H<sub>2</sub>O/(TEOS+TPOT) = 4 e EtOH/(TEOS+TPOT) = 8. Posteriormente, a solução é colocada num recipiente de vidro

(caixa de *petri*), tapado com filme de polietileno, numa estufa a 25 °C, permanecendo a esta temperatura depois de gelificada durante 30 dias. Após esta etapa de gelificação e de solidificação, as amostras em forma de lâmina monolítica apresentam-se transparentes e homogêneas.



**Figura 4.1** – Fluxograma do método utilizado na preparação das soluções.

**Tabela 4.1** – Quantidades volumétricas nominais utilizadas na preparação das soluções obtidas pelo processo sol-gel.

Designação	1º Passo			2º Passo		
	EtOH (ml)	TEOS (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)	EtOH (ml)	TPOT (ml)	H <sub>2</sub> O (ml)
100 SiO <sub>2</sub>	10.40	5.00	1.30	–	–	–
90 SiO <sub>2</sub> – 10 TiO <sub>2</sub>	2.60	5.00	0.50	9.30	0.73	0.94
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	2.60	5.00	0.50	10.40	1.65	1.11
70 SiO <sub>2</sub> – 30 TiO <sub>2</sub>	2.60	5.00	0.50	12.25	2.85	1.34



### 4.3 – Tratamento térmico

As amostras na forma de lâmina são moídas manualmente num almofariz de ágata, obtendo-se um pó fino de cor branca que é seco numa estufa a 120 °C durante três dias. Este procedimento permite a estabilização das amostras, a eliminação da maior parte da água adsorvida fisicamente, e do etanol. Para evitar re-hidratações, após a secagem as amostras são colocadas num exsiccador. Os tratamentos térmicos foram realizados dentro de um forno em atmosfera de ar, e as amostras em pó colocadas dentro de um cadinho de platina. O programa utilizado no tratamento térmico consistiu numa taxa de aquecimento de 2 °C/min desde a temperatura ambiente até a temperatura desejada (600 ou 900 °C) seguido de um patamar de três horas. Para aprofundar melhor o estudo da influência do tratamento térmico na estrutura dos titanossilicatos amorfos, a amostra de composição 80SiO<sub>2</sub>–20TiO<sub>2</sub> (% mol) foi tratada termicamente para um maior número e gama de temperaturas finais (entre 600 e 1300 °C). Também foi estudada a influência da concentração de titânia na estrutura do material, utilizando-se concentrações de TiO<sub>2</sub> de 10, 20 e 30 (% mol), conforme se pode observar na tabela seguinte.

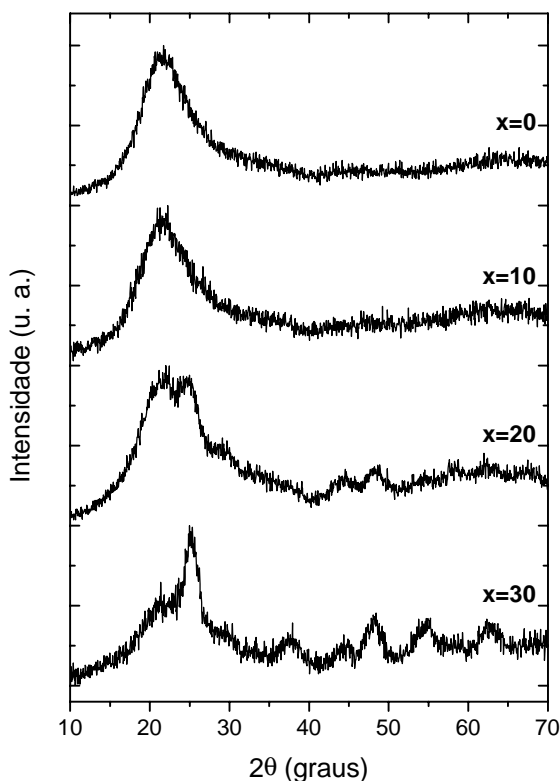
**Tabela 4.2** – Amostras preparadas pelo processo sol-gel.

Composição (% mol)	Tratamento térmico	Designação
100 SiO <sub>2</sub>	25 °C / 30 dias	TS1
100 SiO <sub>2</sub>	120 °C / 3 dias	TS2
100 SiO <sub>2</sub>	600 °C / 3 horas	TS3
100 SiO <sub>2</sub>	900 °C / 3 horas	TS4
90 SiO <sub>2</sub> – 10 TiO <sub>2</sub>	25 °C / 30 dias	TS5
90 SiO <sub>2</sub> – 10 TiO <sub>2</sub>	120 °C / 3 dias	TS6
90 SiO <sub>2</sub> – 10 TiO <sub>2</sub>	600 °C / 3 horas	TS7
90 SiO <sub>2</sub> – 10 TiO <sub>2</sub>	900 °C / 3 horas	TS8
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	25 °C / 30 dias	TS9
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	120 °C / 3 dias	TS10
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	600 °C / 3 horas	TS11
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	700 °C / 3 horas	TS12
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	800 °C / 3 horas	TS13
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	850 °C / 3 horas	TS14
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	900 °C / 3 horas	TS15
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	1100 °C / 3 horas	TS16
80 SiO <sub>2</sub> – 20 TiO <sub>2</sub>	1300 °C / 3 horas	TS17
70 SiO <sub>2</sub> – 30 TiO <sub>2</sub>	25 °C / 30 dias	TS18
70 SiO <sub>2</sub> – 30 TiO <sub>2</sub>	120 °C / 3 dias	TS19
70 SiO <sub>2</sub> – 30 TiO <sub>2</sub>	600 °C / 3 horas	TS20
70 SiO <sub>2</sub> – 30 TiO <sub>2</sub>	900 °C / 3 horas	TS21

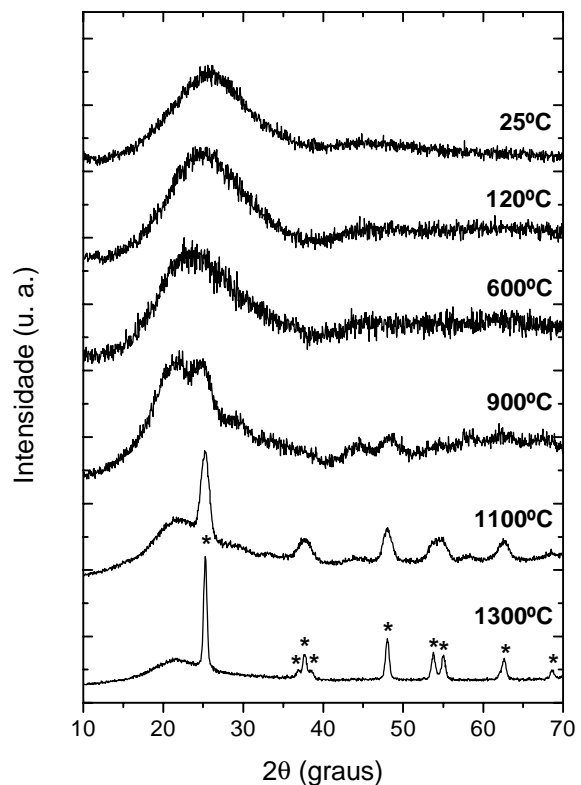
## 4.4 – Caracterização estrutural

### 4.4.1 – Difracção de raios-X de pós

Os difractogramas de raios-X de pós das amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 900 °C são característicos de materiais amorfos, apresentando uma banda muito larga de intensidade fraca e sem picos de difracção. Só os titanossilicatos tratados termicamente a 900 °C começam a evidenciar a presença de picos (Figura 4.2). Podemos observar que a intensidade dos novos picos de difracção, atribuídos à anatase, cresce com o aumento da percentagem de titânia. Para a determinação do tamanho das cristalites de anatase nos titanossilicatos amorfos, analisou-se em detalhe a amostra de composição 80SiO<sub>2</sub>–20TiO<sub>2</sub> submetida a diferentes temperaturas de tratamento térmico (Figura 4.3).



**Figura 4.2** – Difractogramas de raios-X de pós das amostras (100-x)SiO<sub>2</sub>-xTiO<sub>2</sub> com x=0, 10, 20 e 30, tratadas termicamente a 900 °C.



**Figura 4.3** – Difractogramas de raios-X de pós da amostra 80SiO<sub>2</sub>-20TiO<sub>2</sub> calcinada às temperaturas indicadas. Os asteriscos assinalam as reflexões da anatase.

Conforme se pode observar até à temperatura de 600 °C não existe qualquer evidência de cristalização, enquanto que a amostra tratada a 900 °C já inclui uma fase cristalina, anatase, dispersa numa matriz amorfa que apresenta uma banda larga a  $2\theta = 22^\circ$ , característica de vidros silicatados. Mesmo à temperatura de 1300 °C, a amostra apresenta ainda material amorfo.

O método utilizado na determinação do tamanho médio dos cristais a partir da largura dos picos de difracção, pode ser encontrado em alguns livros de referência [18, 19]. O alargamento de um dado pico deve-se à contribuição instrumental e à amostra. O alargamento instrumental deve-se à imperfeita monocromaticidade da radiação utilizada e à divergência do feixe de raios-X. O alargamento intrínseco da amostra deve-se às deformações e defeitos na rede dos cristais e ao efeito do tamanho do cristal. O tamanho das cristalites relaciona-se com a largura dos picos de difracção de raios-X através da equação de *Scherrer* [20]:

$$L = 0.89 \lambda / \beta \cos (\theta) \quad (4.1)$$

onde  $L$  é o tamanho médio da cristalite,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação de raios-X utilizada,  $\theta$  é o ângulo de Bragg da reflexão utilizada e  $\beta$  é a largura a meia altura do pico de difracção em escala de  $2\theta$  devido ao tamanho da cristalite, dado pela aproximação de Warren e Biscoe [21]:

$$\beta^2 = \beta_{\text{amo.}}^2 - \beta_{\text{ref.}}^2 \quad (4.2)$$

onde  $\beta_{\text{amo.}}$  e  $\beta_{\text{ref.}}$  são, respectivamente, a largura a meia altura dos picos de difracção da amostra e da referência, corrigidos por uma função de Rachinger [18] do efeito de separação do duplete  $K\alpha_1$ - $K\alpha_2$ . Como referência foi utilizada a amostra  $\text{TiO}_2$  (99.99 %, Aldrich) calcinada a 800 °C durante 10 horas. Esta por apresentar um tamanho de cristal com dimensões suficientes (*ca.* 200 nm, determinado por MEV) para que a largura dos seus picos de difracção, desprezando os efeitos de tensão, só tenha a contribuição do alargamento instrumental, permite a sua determinação ( $\beta_{\text{ref.}} = 2.6 \times 10^{-3}$  rad para  $2\theta = 48.02^\circ$ ). A desconvolução dos picos de difracção foi feita utilizando funções Pseudo-Voigt (50% Gaussiana e 50% Lorentziana). O resultado do cálculo do tamanho médio das

cristalites de anatase nos titanossilicatos amorfos de composição  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{TiO}_2$  encontra-se na tabela seguinte.

**Tabela 4.3** - Tamanho médio das cristalites de anatase na amostra  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{TiO}_2$  calcinada a diferentes temperaturas durante 3 horas.

T (°C)	800	850	900	1100	1300
L (nm)	3.1	3.6	3.8	6.5	16.6

O tamanho médio das cristalites de anatase em função da quantidade de titânia foi determinado para as amostras  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{TiO}_2$  e  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$  calcinadas a  $900\text{ °C}$ , obtendo-se respectivamente, 3.8 e 3.9 nm.

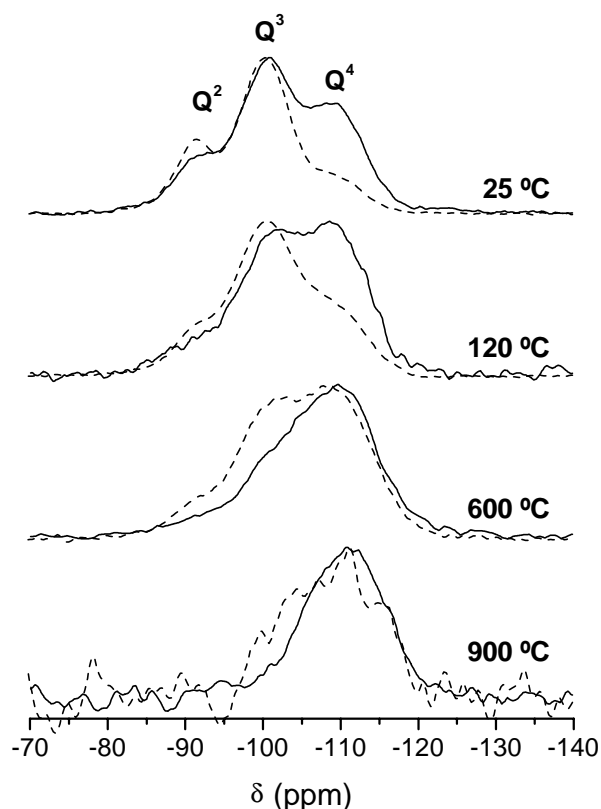
Pela análise dos valores calculados verificamos que o aumento da temperatura de tratamento térmico induz o aumento do tamanho das cristalites de anatase nos titanossilicatos amorfos. Comportamento análogo foi verificado em amostras tratadas a temperaturas mais elevadas por Almeida e colaboradores [13] no estudo de filmes finos de titanossilicatos.

Comparando os resultados obtidos para os titanossilicatos em pó com outros similares, nomeadamente titanossilicatos amorfos preparados na forma de filmes finos [17] ou em blocos e lâminas [22], verifica-se em geral que os fenómenos de cristalização e de separação de fases nos pós ocorrem para temperaturas inferiores às dos filmes e superiores às dos blocos. Por exemplo, para a composição  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$ , a presença da anatase foi detectada em blocos monolíticos a  $550\text{ °C}$  [22], nos pós a  $800\text{ °C}$  [15], e em filmes finos a  $900\text{ °C}$  [13], apesar de os tempos de tratamento térmico não serem exactamente os mesmos. A mesma tendência verifica-se para a percentagem de titânia. Por exemplo, a  $900\text{ °C}$  a presença de anatase nos blocos monolíticos surge para teores de  $\text{TiO}_2$  iguais ou superiores a 10 (% mol) [22], nos pós a 20 (% mol) [15] e nos filmes finos a 30 (% mol) [13].

#### 4.4.2 – Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$

Todos os titanossilicatos amorfos em pó foram analisados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) do estado sólido de  $^{29}\text{Si}$ , utilizando rotação segundo o ângulo mágico (MAS) e polarização cruzada (CP). Na nomenclatura utilizada,  $Q^n$ , traduz o ambiente local em redor dos átomos de silício, que é do tipo  $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$  com  $n$  entre 0 e 4 [23]. Nesta notação,  $Q$  representa um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênio formando um tetraedro, e  $n$  indica o grau de conectividade, i.e., o número de outras unidades  $Q$  ligadas ao tetraedro  $\text{SiO}_4$  em estudo.

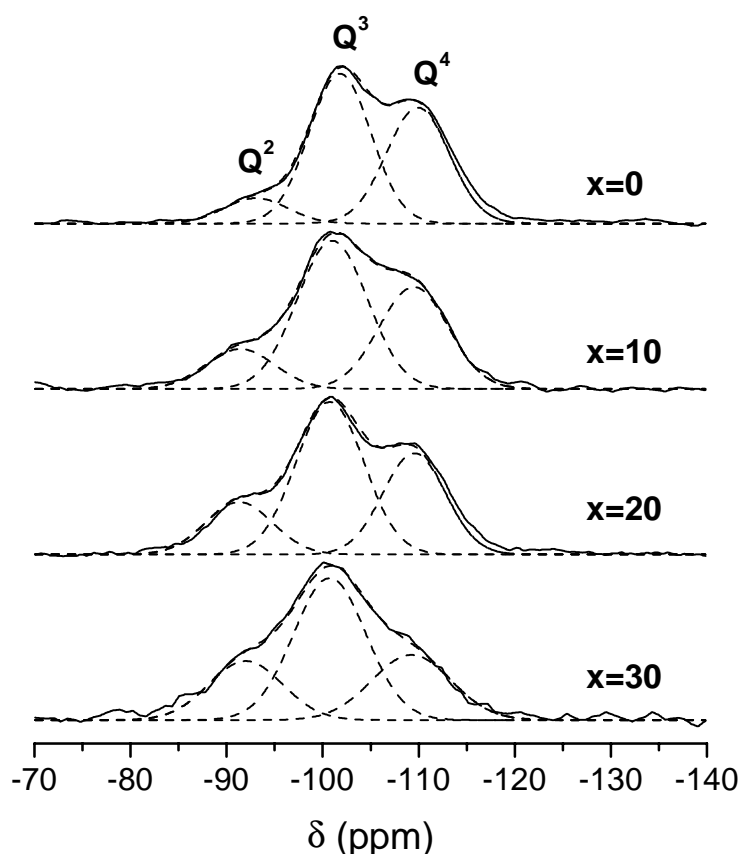
A Figura 4.4 apresenta os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  da amostra  $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$  calcinada a diferentes temperaturas. Como podemos observar, os espectros apresentam três ressonâncias a *ca.* -92, -101 e -110 ppm, atribuídas, respectivamente, a ambientes do tipo  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$ . Esta atribuição também é confirmada pelos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS (Figura 4.4), onde as ressonâncias são favorecidas quando os átomos de Si estão ligados a grupos hidroxilo, originando o aparecimento de um sinal mais intenso do que o observado nos espectros MAS. Nesta técnica os pouco abundantes spins de  $^{29}\text{Si}$  são polarizados, durante o período designado por tempo de contacto, pelos abundantes spins de  $^1\text{H}$ , aumentando assim a sensibilidade do RMN e permitindo o uso de menores tempos de relaxação [23].



**Figura 4.4** – Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS (linhas sólidas) e CP/MAS (linhas a tracejado) da amostra  $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$  calcinada às temperaturas indicadas. Para as amostras tratadas termicamente entre 25 – 600 °C, os espectros de CP/MAS foram obtidos após a acumulação de 300 transientes, enquanto que para a amostra tratada a 900 °C foram acumulados 3800 transientes.

Como o ambiente  $Q^4$  não contém grupos OH, a sua ressonância aparece mais fraca nos espectros de CP/MAS (Figura 4.4) que, em oposição aos espectros de MAS, não podem ser interpretados quantitativamente, a não ser que sejam utilizados tempos de contacto longos (15 – 20 ms). Esta é a razão pela qual os espectros de CP/MAS das amostras tratadas a altas temperaturas apresentam um sinal fraco, mesmo quando se acumula um grande número de transientes. Em contrapartida, os ambientes  $Q^2$  e  $Q^3$  contêm grupos hidroxilo, sendo favorecidos nos espectros de CP/MAS medidos com um tempo de contacto relativamente curto (3 ms). Importa realçar que os picos situados a  $-92$  e  $-101$  ppm também podem ter contribuições de ambientes do tipo Si–O–Ti.

A Figura 4.5 apresenta os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS dos titanossilicatos amorfos tratados a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

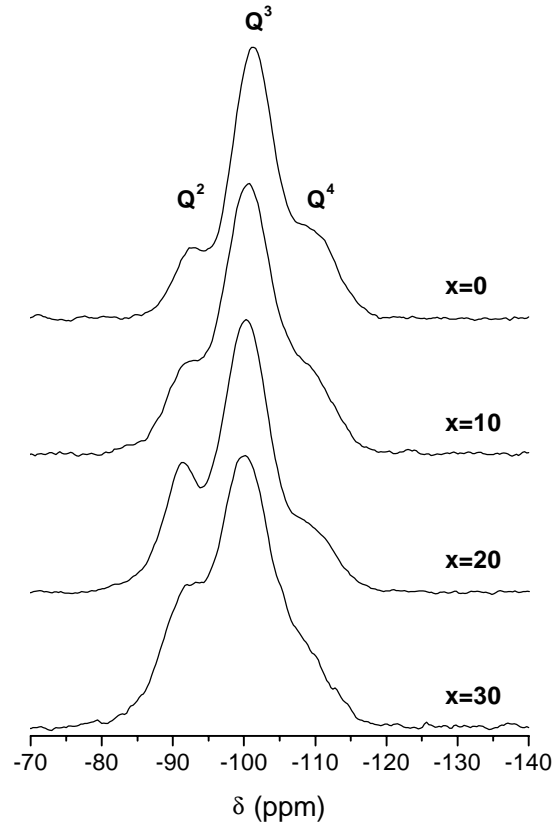


**Figura 4.5** – Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS das amostras  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$  com  $x=0, 10, 20$  e  $30$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

As linhas a tracejado representam as componentes Gaussianas individuais e a sua soma.

Da análise destes espectros conclui-se que à medida que a percentagem de titânia aumenta, a intensidade do pico  $Q^2$  aumenta, enquanto que a intensidade da ressonância  $Q^4$  diminui.

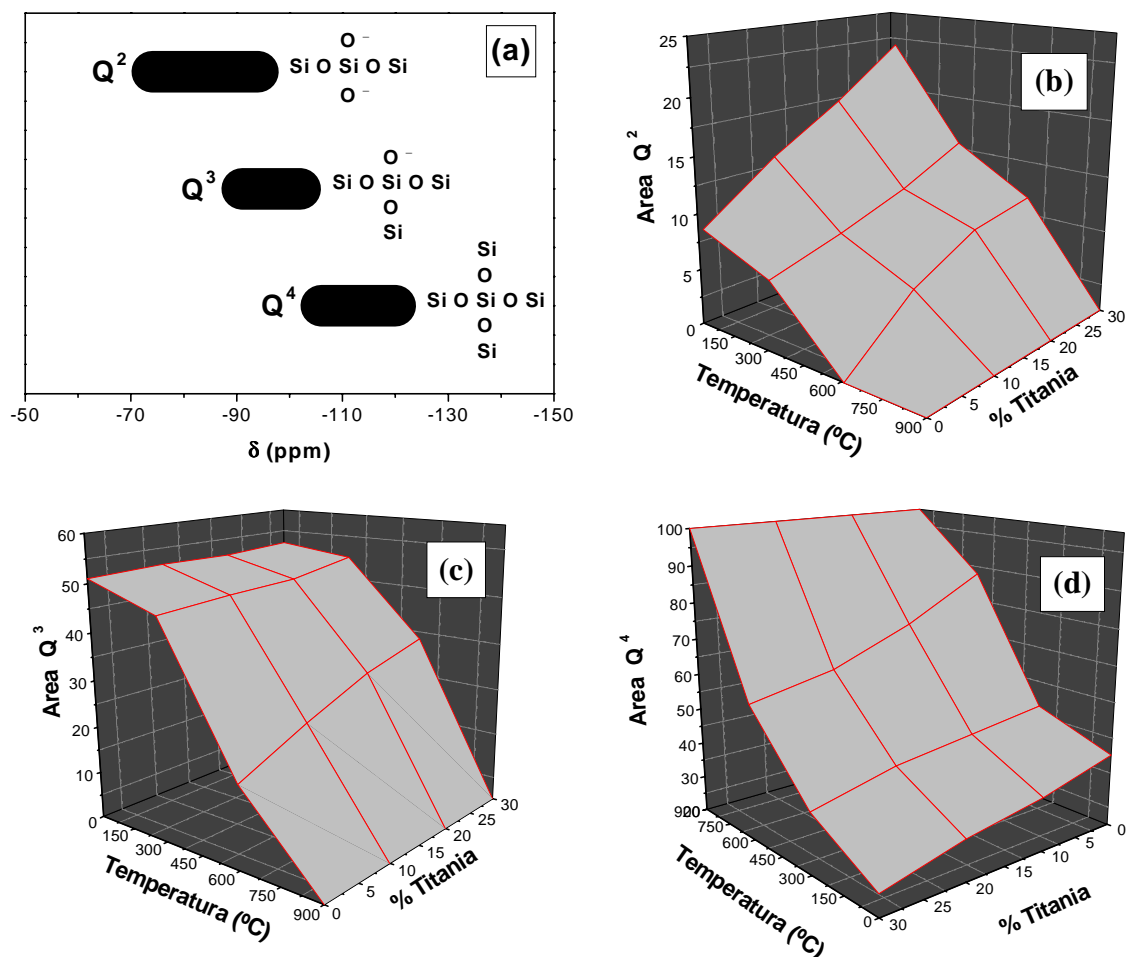
Nos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS dos titanossilicatos amorfos tratados a 25 °C (Figura 4.6), os sinais de  $Q^2$  e  $Q^3$  também são favorecidos em relação à ressonância do tipo  $Q^4$ , sugerindo que este efeito poderá ter origem no elevado número de grupos hidroxilo presente nas amostras ricas em  $\text{TiO}_2$ . A Figura 4.7 representa a população das diferentes configurações  $Q^n$  em função da temperatura de tratamento térmico e da percentagem de titânia. A soma das intensidades integradas das configurações  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  de cada espectro foi normalizada a 100 %.



**Figura 4.6** – Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS das amostras  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$  com  $x=0, 10, 20$  e  $30$ , a 25 °C.

Na desconvolução espectral foram utilizadas funções Gaussianas impondo uma largura a meia altura constante (com uma possibilidade de variação de 10 %). Apesar da incerteza associada à desconvolução de espectros contendo picos por vezes fortemente sobrepostos, acreditamos que é seguro afirmar que a população  $Q^2$  diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o decréscimo da quantidade de titânia. A população  $Q^3$  também diminui com o aumento da temperatura, mas apresenta uma ligeira variação (ou mesmo um aumento) com a percentagem de titânia. Em contraste, a população  $Q^4$  aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com a diminuição do teor em titânia. O aumento na população da configuração  $Q^4$  pode indicar uma progressiva separação de fases entre as regiões ricas em  $\text{SiO}_2$  e  $\text{TiO}_2$ . De facto, os

resultados da difracção de raios-X mostram que acima de 800 °C, parte das regiões ricas em TiO<sub>2</sub> cristalizam na forma de anatase.

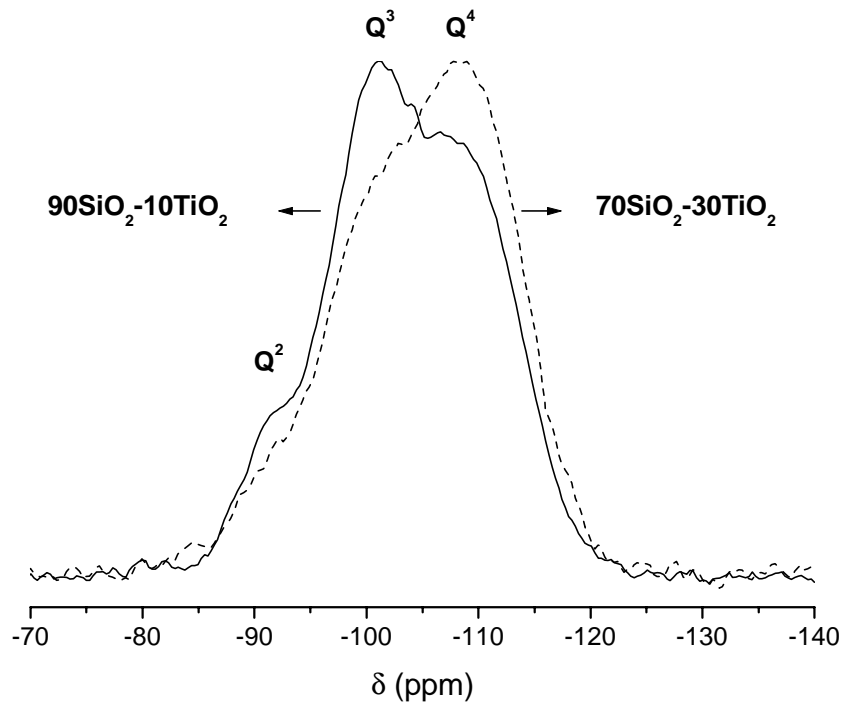


**Figura 4.7** – (a) Gama de desvio químico de <sup>29</sup>Si para as diferentes configurações Q<sup>n</sup> (n=2-4), em silicatos sólidos [23]; (b), (c) e (d) representam respectivamente, o comportamento das áreas obtidas por desconvolução, dos picos Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> e Q<sup>4</sup> dos titanossilicatos amorfos submetidos a diferentes tratamentos térmicos e percentagens de titânia.

Os espectros de RMN de <sup>29</sup>Si CP/MAS das amostras 70SiO<sub>2</sub>–30TiO<sub>2</sub> e 90SiO<sub>2</sub>–10TiO<sub>2</sub> calcinadas a 600 °C são apresentados na Figura 4.8. A amostra mais rica em titânia apresenta uma ressonância forte a –111 ppm (Q<sup>4</sup>) e duas mais fracas a –101 (Q<sup>3</sup>) e –92 ppm (Q<sup>2</sup>). Comparando com a amostra 90SiO<sub>2</sub>–10TiO<sub>2</sub>, as bandas Q<sup>2</sup> e Q<sup>3</sup> da amostra mais rica em titânia são menos intensas. No entanto, nos espectros de MAS, a

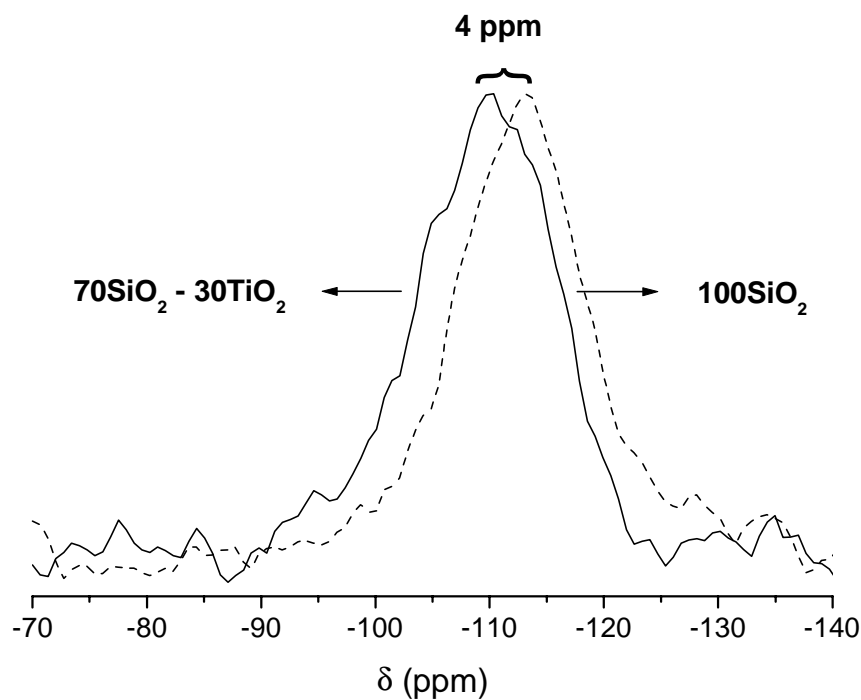


amostra  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$  apresenta bandas  $Q^2$  e  $Q^3$  mais intensas do que a amostra  $90\text{SiO}_2\text{-}10\text{TiO}_2$ . Combinando estas duas observações, conclui-se que a primeira amostra contém um maior número de ambientes Si–O–Ti a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Semelhante comportamento foi verificado em amostras na forma de blocos por RMN [24], e na forma de filmes por XPS [8].



**Figura 4.8** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS das amostras  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$  e  $90\text{SiO}_2\text{-}10\text{TiO}_2$  calcinadas a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

A Figura 4.9 apresenta os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS das amostras  $70\text{SiO}_2\text{-}30\text{TiO}_2$  e  $100\text{SiO}_2$  calcinadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Podemos observar que apresentam um único pico atribuído à configuração  $Q^4$ , que se desvia *ca.* 4 ppm para as frequências mais altas, à medida que o teor em titânia aumenta. A esta temperatura existem poucos grupos hidroxilo (verificado por CP/MAS), devendo-se aquele desvio para as altas frequências às alterações no comprimento médio das ligações Si–O ou no ângulo da ligação Si–O–Si, provocadas provavelmente pela presença de ligações Si–O–Ti. Por este motivo, a espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  fornece alguma evidência para a presença de ligações Si–O–Ti nestas amostras.



**Figura 4.9** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS das amostras  $70\text{SiO}_2-30\text{TiO}_2$  e  $100\text{SiO}_2$  calcinadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Resumindo, a combinação das análises de difração de raios-X e da espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  sugere que, para além da separação de fases que ocorre a altas temperaturas e elevados teores em titânia, os ambientes do tipo Si–O–Ti também estão presentes nos titanossilicatos amorfos. Seguidamente, mostraremos que os resultados de espectroscopia vibracional apoiam estas conclusões.

#### 4.4.3 – Espectroscopia de Raman

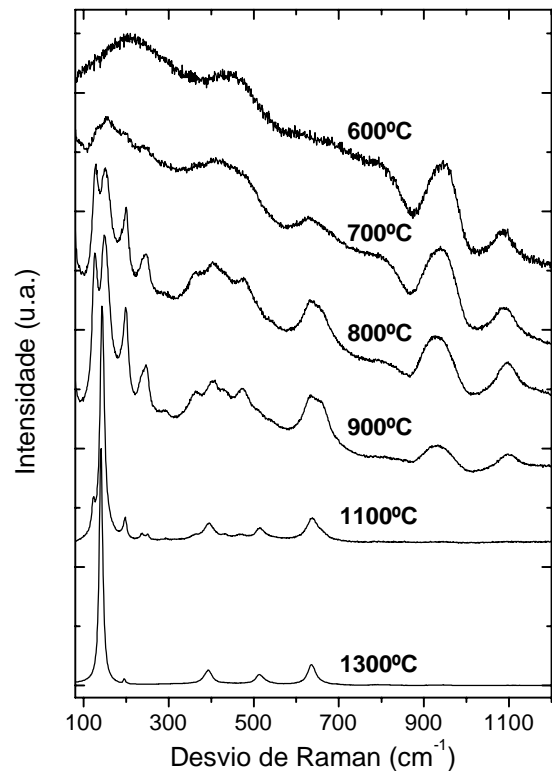
A Figura 4.10 apresenta os espectros de Raman das amostras  $80\text{SiO}_2-20\text{TiO}_2$  calcinadas a temperaturas entre  $600$  e  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . A  $600\text{ }^\circ\text{C}$  o espectro é característico de um sistema titanossilicato amorfo a discutir posteriormente. A  $700\text{ }^\circ\text{C}$  são observados picos de fraca intensidade atribuídos à anatase (particularmente o pico a  $144\text{ cm}^{-1}$ ), que se tornam mais fortes à medida que a temperatura de tratamento térmico aumenta. Refira-se que a espectroscopia de Raman é mais sensível à fase  $\text{TiO}_2$  cristalina do que às fases amorfas.

De facto, o difractograma de raios-X de pós da amostra tratada a 900 °C (Figura 4.3) sugere o começo da cristalização da anatase, enquanto que a Figura 4.10 indica já uma extensa presença de material cristalino. O espectro de Raman da amostra tratada a 1300 °C (Figura 4.10) não apresenta qualquer indício para a presença de material amorfo embora no difractograma de raios-X de pós da Figura 4.3 este seja claramente visível.

O espectro de Raman não polarizado de primeira ordem da anatase consiste em seis picos, a 144, 197, 399, 513, 519 e 639  $\text{cm}^{-1}$  [25]. Os três picos a 144, 197 e 639  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao modo  $E_g$  e o pico a 399  $\text{cm}^{-1}$  ao modo  $B_{1g}$ . Os picos situados a 144, 197 e 399  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações do tipo deformação O–Ti–O e os modos a 513, 519 e 639  $\text{cm}^{-1}$  são identificados como vibrações do tipo alongação Ti–O. Estas amostras apresentam um pico adicional a 125  $\text{cm}^{-1}$ , sensível à temperatura de tratamento térmico. De facto, a sua intensidade decresce, relativamente ao pico a 144  $\text{cm}^{-1}$ , à medida que a temperatura aumenta. O pico localizado a 125  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuído a um fonão de superfície de nanocristais de anatase envolvidos numa matriz de sílica-titânia.

Verifica-se que a intensidade deste pico aumenta à medida que o tamanho das cristalites de anatase diminui. Semelhante comportamento foi observado em titanossilicatos na forma de filme [26].

Seguidamente identificam-se as bandas de Raman comuns aos espectros das Figuras 4.10, 4.11 e 4.12. As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam os espectros das amostras de sílica-titânia com diferentes percentagens de  $\text{TiO}_2$ , calcinadas, respectivamente, a 600 e 900 °C.



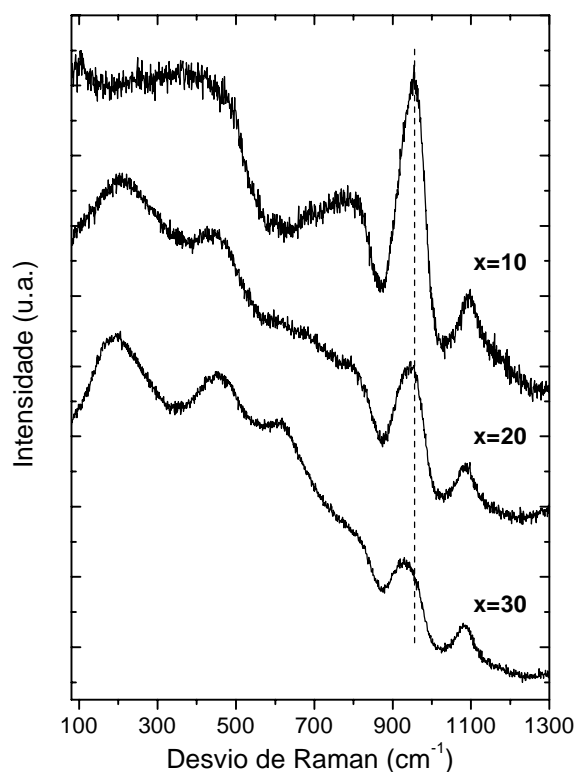
**Figura 4.10** – Espectros de Raman da amostra  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{TiO}_2$  calcinada às temperaturas indicadas.

A banda larga a  $450\text{ cm}^{-1}$  pode atribuir-se à elongação simétrica das ligações Si–O–Si, à semelhança do que acontece na sílica pura [27]. De acordo com Galeener [27], a banda situada a  $800\text{ cm}^{-1}$  deve-se à vibração de elongação simétrica das ligações Si–O–Si, acompanhada pelo movimento dos catiões  $\text{Si}^{4+}$ . A banda cuja frequência se situa entre  $930$  e  $950\text{ cm}^{-1}$ , deve-se à vibração de elongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações Si–O<sup>-</sup>, nas sequências Si–O–Ti<sup>4+</sup> envolvendo os iões Ti<sup>4+</sup> coordenados tetraedricamente, e Si–OH, caso a amostra não esteja completamente densificada [8].

A banda localizada a  $1100\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de extensão simétrica de Si–O<sup>-</sup> [8].

Na Figura 4.11 observa-se que à medida que a concentração de TiO<sub>2</sub> aumenta a banda a  $950\text{ cm}^{-1}$  alarga e desvia-se ligeiramente para menores frequências. Este comportamento é atribuído à incorporação de iões Ti<sup>4+</sup> na rede de sílica, acompanhado pela redução média da força de ligação de Si–O na estrutura vítrea [28]. A banda larga a  $200\text{ cm}^{-1}$  para  $x=20$  e  $x=30$  é atribuída a modos de vibração do tipo deformação Si–O–Ti [29]. A banda a  $610\text{ cm}^{-1}$  para  $x=30$  é atribuída a uma fase amorfa rica em TiO<sub>2</sub>, que contém, tal como a anatase, uma rede de óxido de titânio com os iões de titânio numa coordenação octaédrica [28].

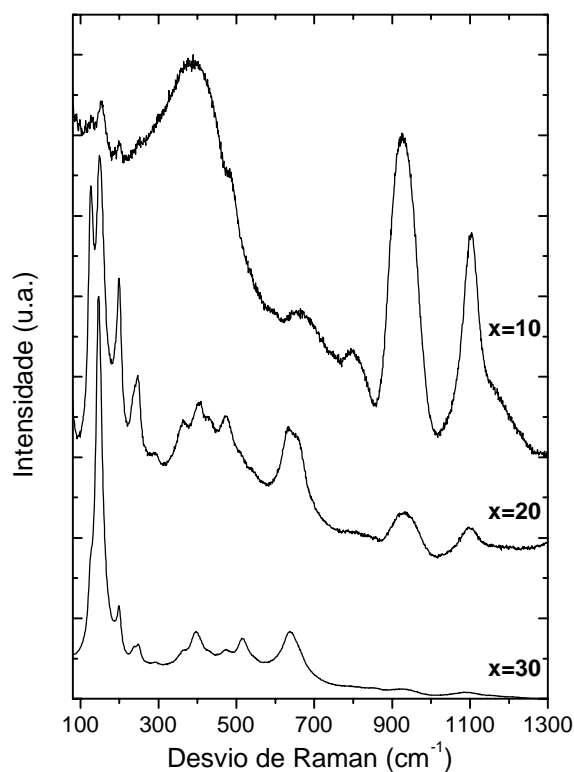
Na Figura 4.12 verifica-se que alguma anatase está presente em todas as amostras, aumentando a sua concentração com o aumento do teor em TiO<sub>2</sub>. As bandas a  $245$  e  $363\text{ cm}^{-1}$ , observadas para  $x=20$  e  $x=30$ , podem ser identificadas como pertencentes aos



**Figura 4.11** – Espectros de Raman das amostras  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$  com  $x=10, 20$  e  $30$ , calcinadas a  $600\text{ °C}$ .

modos das partículas de titânia na rede, que só são activos em Raman quando as dimensões das cristalites são inferiores a 30 nm [30].

Isto está de acordo com os resultados de difracção de raios-X de pós, que indicam um tamanho médio de cristal de 3.8 e 3.9 nm, respectivamente, para  $x=20$  e  $x=30$ . Pela análise dos espectros de Raman das Figuras 4.11 e 4.12, podemos concluir que existe um limite superior para a quantidade de iões  $Ti^{4+}$ , incorporados na rede, com coordenação tetraédrica. Quando este limite é ultrapassado (teores de  $TiO_2$  iguais ou superiores 10 (% mol)), formam-se na rede do titanossilicato regiões amorfas ricas em titânia contendo iões  $Ti^{4+}$  coordenados octaedricamente, mais disponíveis para cristalizar na forma de anatase durante os tratamentos térmicos.



**Figura 4.12** – Espectros de Raman das amostras  $(100-x)SiO_2-xTiO_2$  com  $x=10, 20$  e  $30$ , calcinadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

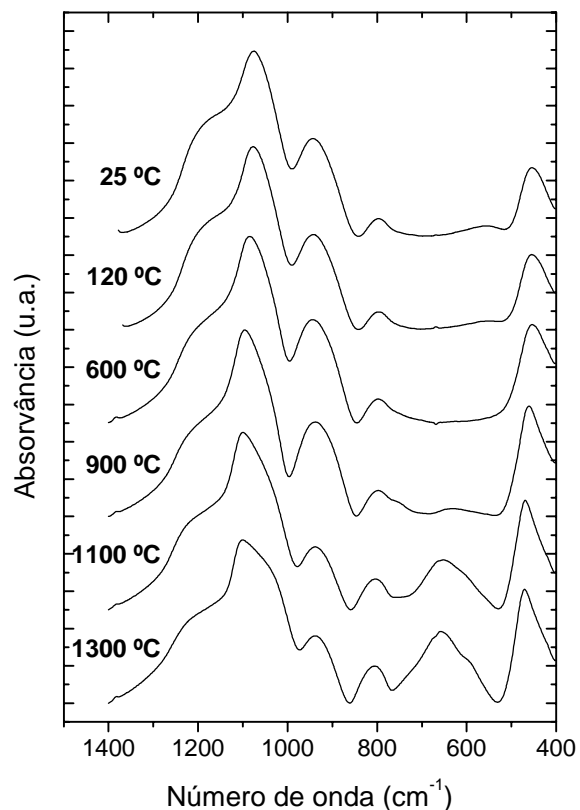
#### 4.4.4 – Espectroscopia de infravermelho

A Figura 4.13 mostra os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) da amostra  $80SiO_2-20TiO_2$ , calcinada a diferentes temperaturas, enquanto a Figura 4.14 mostra os espectros de absorção no infravermelho dos titanossilicatos amorfos, calcinados a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , em função da concentração de titânia. A banda a  $465\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de oscilação dos átomos de oxigénio perpendicularmente ao plano Si–O–Si [27, 31, 32]. A banda a  $800\text{ cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongação simétrica dos átomos de oxigénio nas ligações Si–O–Si, com algum movimento dos catiões  $Si^{4+}$  [27]. O modo a  $935\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a vibrações de alongação do tipo Si–OH e/ou Si–O<sup>-</sup>, em ligações Si–O– $Ti^{4+}$

envolvendo grupos  $\text{TiO}_4$  [10]. A banda a  $1080 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída à componente óptica transversal do modo de elongação assimétrico Si–O–Si, e o ombro localizado a mais alta frequência ( $1200 \text{ cm}^{-1}$ ) está relacionado com a componente óptica longitudinal da mesma vibração [8, 33, 34].

Na Figura 4.13, as bandas situadas a  $465 \text{ cm}^{-1}$  e a  $1080 \text{ cm}^{-1}$ , deslocam-se para maiores frequências com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este comportamento pode ser explicado pelo reforço das ligações Si–O na estrutura [35, 36]. À medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico (Figura 4.13) ou a concentração de  $\text{TiO}_2$  (Figura 4.14) nos titanossilicatos amorfos, surge uma nova banda, claramente visível para  $1300 \text{ °C}$  ou para  $x=30$ , situada a  $630 \text{ cm}^{-1}$ , e abrangendo uma gama de frequências entre  $610$  e  $660 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda deve-se aos modos ópticos  $A_{2u}$  e  $E_u$  activos no infravermelho, atribuídos às vibrações de anatase do tipo elongação Ti–O [25, 37].

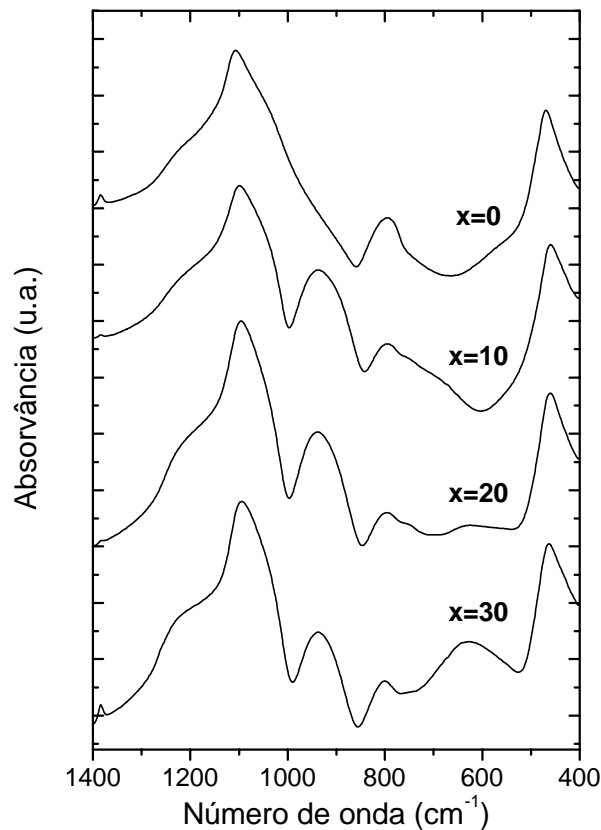
A banda a  $935 \text{ cm}^{-1}$  é normalmente referenciada como indicadora do grau de condensação do sistema, e assinala também a presença de oxigénios terminais em grupos Si–OH, que só desaparecem à medida que o grau de condensação do sistema aumenta [33]. Na Figura 4.13 podemos verificar que esta banda cresce até  $600 \text{ °C}$ , porque conta com a contribuição de grupos silanol (Si–OH) e de ligações Si–O–Ti (heterocondensação), e depois decresce até  $1300 \text{ °C}$ , porque é favorecida a separação de fases (homocondensação) e desaparecem progressivamente os grupos hidroxilo. Este comportamento pode ser explicado admitindo que o processo de densificação se inicia para temperaturas superiores a  $600 \text{ °C}$ , onde a água



**Figura 4.13** – Espectros de absorção no infravermelho da amostra  $80\text{SiO}_2\text{-}20\text{TiO}_2$  calcinada às temperaturas indicadas.

quimicamente ligada é eliminada dos poros e as ligações Si–O–Si e Si–O–Ti se formam à custa de grupos Si–OH e Si–OR (R é um grupo alquila). Este facto é confirmado pelo aumento de intensidade das bandas atribuídas às vibrações da rede da sílica (465 e 800  $\text{cm}^{-1}$ ), juntamente com a diminuição da intensidade das bandas associadas a grupos silanol (3650  $\text{cm}^{-1}$ ) e água (1630 e 3300  $\text{cm}^{-1}$ ), até ao seu completo desaparecimento a 900 °C, sugerindo que a esta temperatura a densificação é total.

Na Figura 4.14 verifica-se que o pico situado a 935  $\text{cm}^{-1}$  decresce com o aumento do teor em  $\text{TiO}_2$ , tal como acontece com o correspondente pico da Figura 4.12, confirmando a sua atribuição ao mesmo modo (elongação assimétrica dos grupos  $\equiv\text{Si}-\text{O}^-$  acoplados aos iões  $\text{Ti}^{4+}$  das ligações Si–O–Ti).



**Figura 4.14** – Espectros de absorção no infravermelho das amostras  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{TiO}_2$  com  $x=10, 20$  e  $30$ , calcinadas a 900 °C.

### 4.5 – Conclusões

Comparando este estudo com outros realizados em titanossilicatos na forma de filme, foram identificadas algumas diferenças. Nos titanossilicatos em pó, os fenômenos de separação de fases e de cristalização tendem a ocorrer para menores temperaturas e menores teores em titânia, quando comparados com os filmes. Além disso, no presente trabalho o estudo por RMN permite a quantificação dos diferentes ambientes  $Q^n$  do silício, incluindo configurações do tipo  $Q^2$  não detectadas em filmes, assim como evidencia a presença de ligações Si–O–Ti e a ocorrência de separação de fases.

Nos titanossilicatos amorfos preparados pelo processo sol-gel, os cátions titânio podem estar coordenados tetraedricamente ou octaedricamente pelos oxigénios. Os tetraedros  $TiO_4$  podem, em princípio, formar ligações com os tetraedros de  $SiO_4$  originando uma rede tridimensional. A presença de octaedros  $TiO_6$  pode ser encarada como o resultado da separação das fases amorfas ricas em  $TiO_2$  e  $SiO_2$ , ou da cristalização.

As amostras de sílica-titânia tratadas termicamente até 700 °C são completamente amorfas, apresentando uma diminuição no grau de heterocondensação (Si–O–Ti) à medida que o teor em titânia aumenta, devendo-se este comportamento à separação de fases amorfas. Acima desta temperatura, a anatase cristaliza progressivamente, e o tamanho médio das cristalites de anatase aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. A presença destas nanocristalites corresponde à formação de uma fase rica em  $TiO_6$ , formada à custa de  $Ti^{4+}$  em coordenação tetraédrica, indicando uma progressiva predominância das ligações Ti–O–Ti (homocondensação), em detrimento das ligações Si–O–Ti (heterocondensação). Com o aumento da temperatura de calcinação ou do teor em  $TiO_2$ , o grau de homocondensação associado com a separação de fases aumenta à custa da heterocondensação associada à homogeneidade química.



---

#### 4.6 - Referências

- [1] – D. Gerlich, M. Wolf, I. Yaacov e B. Nissenson, *J. Non-Cryst. Solids* **21**, 243 (1976).
- [2] – C. J. Brinker e M. S. Harrington, *Solar Energy Materials* **5**, 159 (1981).
- [3] – L. Yuan e G. Yao, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, (1988), 309.
- [4] – C. J. Brinker e G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (Academic Press, San Diego, 1990).
- [5] – W. Lukosc e K. T. Tiefenthaler, *Opt. Lett.* **8**, 537 (1983).
- [6] – X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy e E. Yeatman, *Opt. Mater.* **12**, 1 (1999).
- [7] – J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [8] – R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 51 (1998).
- [9] – X. Orignac e R. M. Almeida, *IEE Proc.-Optoelectron.* **143** (5), 287 (1996).
- [10] – X. M. Du e R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 377 (1997).
- [11] – R. M. Almeida, M. I. B. Marques e X. Orignac, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 293 (1997).
- [12] – X. Orignac, H. C. Vasconcelos e R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids*, **217**, 155 (1997).
- [13] – R. M. Almeida e E. E. Christensen, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 409 (1997).
- [14] – A. Karthikeyan e R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **274**, 169 (2000).
- [15] – J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos e R. M. Almeida, *J. Mater. Res.* **16** (8), 2369 (2001).
- [16] – X. Orignac, H. C. Vasconcelos, X. M. Du e R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **8**, 243 (1997).
- [17] – Helena C. S. P. M. Vasconcelos, Tese de Doutorado, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 1999.
- [18] – H. P. Klug e L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* (John Wiley & Sons, New York, 1974).
- [19] – E. F. Kaeble, *Handbook on X-rays* (McGraw-Hill, New York, 1967).
- [20] – P. Scherrer, *Göttinger Nachr.* **2**, 98 (1918).

- [21] – B. E. Warren e J. Bischof, *J. Am. Ceram. Soc.* **21**, 49 (1938).
- [22] – Isabel M. M. Salvado, Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1990.
- [23] – G. Engelhardt e D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [24] – R. J. Davis e Z. Liu, *Chem. Mater.* **9**, 2311 (1997).
- [25] – T. Ohsaka, F. Izumi e Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **7**(6), 321 (1978).
- [26] – R. M. Almeida e X. M. Du, *Proceedings of the 5<sup>TH</sup> ESG Science and Technology Conference*, editado por A. Helebrant, M. Maryska e S. Kasa (Czech Glass Society, Prague, 1999), (CD-ROM). Novy Bor ISBN 80-238-2361-X.
- [27] – F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* **19**, 4292 (1979).
- [28] – M. F. Best e R. A. Condrate, *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 994 (1985).
- [29] – B. Mihailova, V. Valtchev, S. Mintova e L. Konstantinov, *Zeolites* **16**, 22 (1996).
- [30] – M. Schraml-Marth, L. K. Walther, A. Wokaun, B. E. Handy e A. Baiker, *J. Non-Cryst. Solids* **143**, 93 (1992).
- [31] – Y. Abe, N. Sugimoto, Y. Nagao e T. Misono, *J. Non-Cryst. Solids* **104**, 164 (1988).
- [32] – M. Hass, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 415 (1970).
- [33] – R. M. Almeida, T. A. Guiton e C. G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids* **121**, 193 (1990).
- [34] – R. M. Almeida e C. G. Pantano, *J. Appl. Phys.* **68** (8), 4225 (1990).
- [35] – A. Makishima, M. Asami e K. Wada, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 321 (1988).
- [36] – T. Hayashi, T. Yamada e H. Saito, *J. Mater. Sci.* **18**, 3137 (1983).
- [37] – Y. Sorek, R. Reisfeld e R. Tenne, *Chem. Phys. Lett.* **227**, 235 (1994).

# Capítulo 5 – Titanossilicatos cristalinos

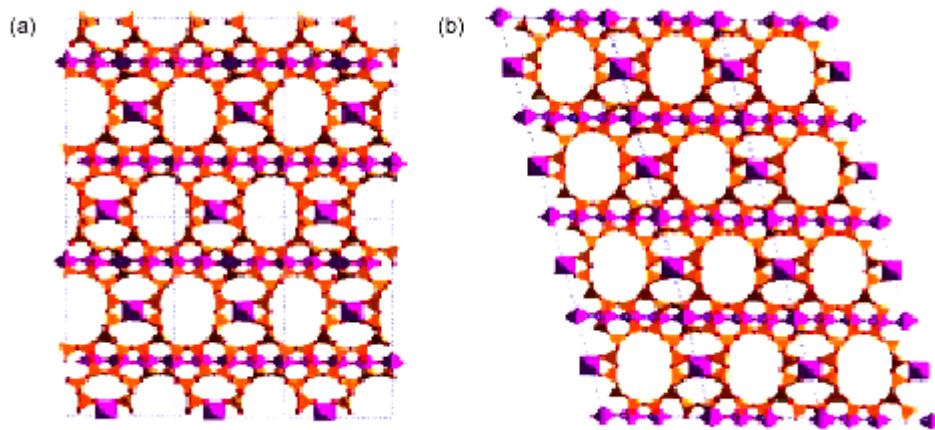
## Índice

5.1 – Introdução.....	104
5.2 – Síntese.....	106
5.3 – Tratamento térmico.....	108
5.4 – Transformação estrutural do ETS-10.....	109
5.4.1 – Estrutura da narsarsukite.....	109
5.4.2 – Caracterização estrutural.....	110
5.4.2.1 – Análise térmica diferencial.....	110
5.4.2.2 – Difracção de raios-X de pós.....	111
5.4.2.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si e <sup>23</sup> Na.....	112
5.4.2.4 – Microscopia electrónica de varrimento.....	115
5.4.2.5 – Espectroscopia de Raman.....	116
5.4.2.6 – Espectroscopia de infravermelho.....	117
5.4.3 – Caracterização óptica sumária.....	119
5.4.3.1 – Índice de refração.....	119
5.4.3.2 – Reflectância difusa de UV-vis.....	120
5.4.3.3 – Fotoluminescência.....	122
5.4.3.4 – Tempos de vida.....	124
5.5 – Conclusões.....	124
5.6 – Referências.....	126

### 5.1 – Introdução

No final da década de 80 é descoberta uma nova família de materiais titanossilicatos designados por ETS (*Engelhard TitaniumSilicate*) [1, 2]. Dois membros desta família são os peneiros moleculares ETS-4 e ETS-10, onde os átomos de titânio se encontram coordenados octaedricamente e os de silício tetraedricamente. O ETS-10,  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , apresenta propriedades de permuta iónica e de adsorção características de um material microporoso, conseguindo adsorver diversos tipos de moléculas de diâmetro cinético inferior a 8 Å, indicando um tamanho de poro similar aos zeólitos X e Y [1]. O facto deste ser um peneiro molecular de poros largos com uma elevada estabilidade térmica contribui para que seja um dos mais importantes titanossilicatos microporosos sintetizados até ao momento.

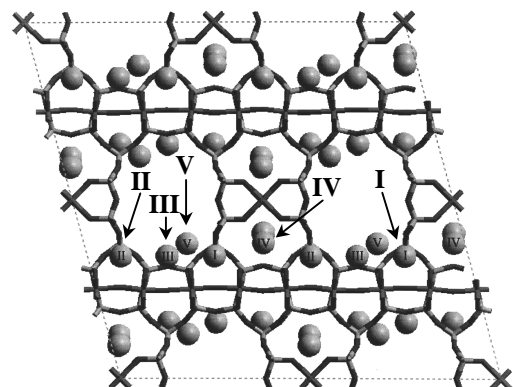
Kuznicki e colaboradores descrevem o ETS-10 como sendo composto por cadeias infinitas de octaedros ( $\text{TiO}_6$ ), interligadas por anéis de tetraedros ( $\text{SiO}_4$ ), formando uma rede tridimensional com um sistema de canais (segundo as três direcções cristalográficas) que se interceptam [3]. No entanto, só em 1994 Rocha e Anderson publicaram a resolução da estrutura deste material [4-7]. A estrutura do ETS-10 [6] consiste em uma rede tridimensional formada por unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ , e octaédricas  $\text{TiO}_6$ , que se interligam através dos oxigénios dos vértices. Esta rede forma um sistema tridimensional de canais delimitados por anéis elípticos de doze lados ( $\approx 5 \times 8$  Å) constituídos só por tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Para além deste tipo de anéis, existem anéis de 3 (2  $\text{SiO}_4$  e 1  $\text{TiO}_6$ ), 5 (5  $\text{SiO}_4$ ) e 7 lados (6  $\text{SiO}_4$  e 1  $\text{TiO}_6$ ). Cada octaedro  $\text{TiO}_6$  está ligado a 4 tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a dois octaedros  $\text{TiO}_6$ . Os octaedros  $\text{TiO}_6$  formam cadeias infinitas do tipo  $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ , em que as distâncias  $\text{Ti}-\text{O}$  alternam entre curtas (1.71 Å) e longas (2.11 Å). Os silícios encontram-se divididos em dois tipos de ambientes,  $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$  e  $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$ , na proporção de 4:1, formando cadeias infinitas de anéis de cinco lados. O ETS-10 é caracterizado pela existência de desordem e defeitos na sua estrutura [3]. A desordem e os defeitos podem ser explicados através de diferentes sequências de empacotamento da unidade  $[\text{Si}_{40}\text{Ti}_8\text{O}_{108}]^{16-}$ . Este empacotamento é efectuado através de uma operação de escorregamento de  $\pm 1/4\mathbf{a}$  e  $\pm 1/4\mathbf{b}$  sendo  $\mathbf{a}$  e  $\mathbf{b}$  os parâmetros de célula unitária, dando origem, em função da sequência de empacotamento, a diversos polimorfos; dois dos mais relevantes, o A e o B, encontram-se representados na Figura 5.1 [6].



**Figura 5.1** – Projecções da estrutura do ETS-10: (a) segundo a direcção [010] do polimorfo A; (b) segundo a direcção [110] do polimorfo B. A roxo representam-se os octaedros  $TiO_6$ , a laranja os tetraedros  $SiO_4$  e a vermelho os oxigénios. As moléculas de água e os catiões de  $Na^+$  e  $K^+$  foram omitidos para simplificar a figura.

O polimorfo A tem uma simetria tetragonal  $P4_1$  ou  $P4_3$ , com parâmetros de célula unitária  $a=b=14.850 \text{ \AA}$ ,  $c=27.076 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . Na Figura 5.1(a) representa-se a sua projecção segundo a direcção [100] ou [010]. Este polimorfo tem uma simetria quiral que se manifesta através de canais em espiral ao longo da direcção [001], com um passo de  $24.08 \text{ \AA}$ . O polimorfo B tem uma simetria monoclinica, grupo espacial  $C2/c$ , com parâmetros de célula unitária  $a=b=21.001 \text{ \AA}$ ,  $c=1451 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\gamma=90^\circ$  e  $\beta=111.12^\circ$ . Na Figura 5.1(b) representa-se a sua projecção segundo a direcção [110] [6].

Na estrutura do ETS-10 os catiões de  $Na^+$  e  $K^+$  encontram-se distribuídos em 5 tipos de locais cristalograficamente diferentes (Figura 5.2). Estes locais catiónicos distribuem-se ao longo das cadeias de titânio, permitindo que os canais formados pelos anéis de 12 lados se encontrem praticamente libertos de catiões [8, 9].



**Figura 5.2** – Localização na estrutura do ETS-10 dos cinco locais catiónicos.

O ETS-4  $[(\text{Na,K})_2\text{TiSi}_{2.5}\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  também apresenta capacidade de permuta iônica e de adsorção, mas tem uma dimensão de poros inferior (cerca de 4 Å), similar à do zeólito A [10]. Os difractogramas de raios-X de pós do ETS-4 e do mineral zorite são semelhantes, indicando que estes materiais devem ter estruturas semelhantes [11]. A estabilidade térmica da zorite ou do ETS-4 é inferior à do ETS-10, porque o ETS-4 contém água estrutural, coordenando o titânio ao longo do sistema de canais. Quando tratado termicamente a 200 °C a água é removida e a estrutura colapsa. Anderson e colaboradores verificaram que para temperaturas acima de 700 °C o ETS-4 sofre uma transformação de fase, formando-se um titanossilicato denso com uma estrutura análoga à do mineral narsarsukite [12]. Devido à diferente estequiometria do ETS-4 (Si/Ti=2.5) e da narsarsukite (Si/Ti=4), adicionaram sílica ao ETS-4, possibilitando a preparação de narsarsukite pura a altas temperaturas [12].

Neste capítulo, e em analogia com o trabalho feito por Anderson e colaboradores sobre o ETS-4 [12], estuda-se a transformação estrutural do ETS-10 quando submetido a diferentes tratamentos térmicos. Kuznicki e colaboradores mostraram que o ETS-10 é termicamente estável até 600 °C [3]; no entanto, como se irá mostrar, a 800 °C este transforma-se num titanossilicato denso, análogo ao mineral narsarsukite, e a 1200 °C num titanossilicato vítreo [13]. A caracterização estrutural e vibracional foi feita com especial ênfase para as três fases, i.e., ETS-10, narsarsukite sintética e titanossilicato vítreo, e os resultados da caracterização óptica sumária das três fases são pela primeira vez apresentados neste capítulo.

### 5.2 – Síntese

A síntese do titanossilicato microporoso ETS-10 segue o protocolo anteriormente estabelecido [4-6]. Uma descrição detalhada dos estudos efectuados sobre a síntese do ETS-10 foi realizada por Rocha e colaboradores [14]. Estes autores reportam a influência do anião fluoreto, da temperatura, do tempo, do pH, dos cátions sódio e potássio, das razões molares entre a água e o silício e entre o silício e o titânio, e da utilização ou não de sementes, na síntese do ETS-10. Refira-se que o estudo anterior [14] foi realizado com

duas fontes de titânio, o cloreto de titânio (III) (em solução aquosa de ácido clorídrico) e a anatase (óxido de titânio (IV)).

Seguidamente, resume-se o procedimento utilizado neste trabalho para a síntese do ETS-10 (Figura 5.3). Na tabela 5.1 apresentam-se os reagentes utilizados assim como a quantidade necessária para sintetizar uma dose de ETS-10. À solução aquosa de silicato de sódio acrescenta-se água destilada, de seguida adiciona-se hidróxido de sódio, cloreto de sódio e cloreto de potássio. Esta mistura é agitada até se obter uma solução homogénea à qual se adiciona, lentamente e com agitação, uma solução de cloreto de titânio (III). Com a adição desta solução forma-se um gel de cor cinzenta escura que é homogeneizado após dez minutos de agitação. Seguidamente são-lhe adicionadas sementes de ETS-10. Depois de bem misturadas, diluiu-se uma parte do gel (porque é muito viscoso) em 100 partes de água, e efectua-se a medição do pH (pH *ca.* 10.6). O gel é então colocado num copo de teflon, que depois de fechado é inserido num autoclave e posteriormente levado à estufa. A cristalização efectua-se a 230 °C, sobre pressão autogerada, durante 24 horas. No fim da síntese, o autoclave é arrefecido até à temperatura ambiente num banho de água fria, e o material (pó branco com um líquido sobrenadante) é filtrado, lavado com água destilada, e seco a 90 °C durante 12 horas. O produto obtido é exposto ao ar durante um dia para hidratar. A composição do gel nesta síntese é, em termos de razões molares de óxidos, a seguinte: 4.7 Na<sub>2</sub>O: 1.5 K<sub>2</sub>O: 1 TiO<sub>2</sub>: 5.5 SiO<sub>2</sub>: 122 H<sub>2</sub>O. A composição das amostras de ETS-10 determinada pela técnica de ICP–AES, é [(Na<sub>1.5</sub>, K<sub>0.5</sub>)·TiSi<sub>5</sub>O<sub>13</sub>].

**Tabela 5.1** – Características dos reagentes e quantidades utilizadas na preparação de ETS-10.

Nome	Composição ou grau de pureza	Marca	Quantidade (g)
Sol. Silicato Sódio	8% m/m Na <sub>2</sub> O; 27% m/m SiO <sub>2</sub>	Merck	20.00
H <sub>2</sub> O	Destilada	-----	15.40
NaOH	Pro-análise	Merck	2.47
NaCl	Pro-análise	Aldrich	2.33
KCl	Pro-análise	Merck	3.63
Sol.(TiCl <sub>3</sub> )	15% m/m TiCl <sub>3</sub> ; 10% m/m HCl	Merck	10.70
ETS-10	(Na,K) <sub>2</sub> TiSi <sub>5</sub> O <sub>13</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-----	0.10

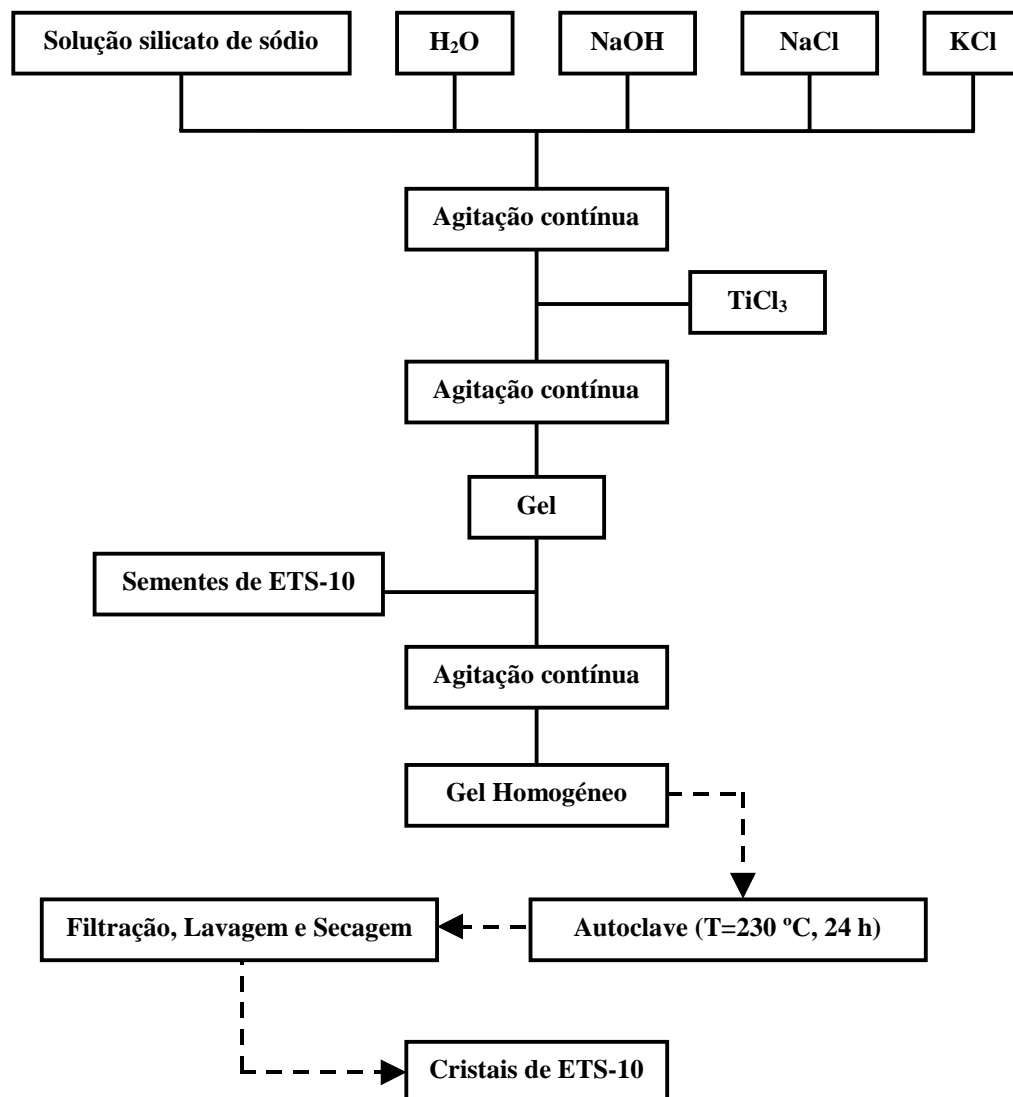


Figura 5.3 – Fluxograma do processo de síntese do ETS-10.

### 5.3 – Tratamento térmico

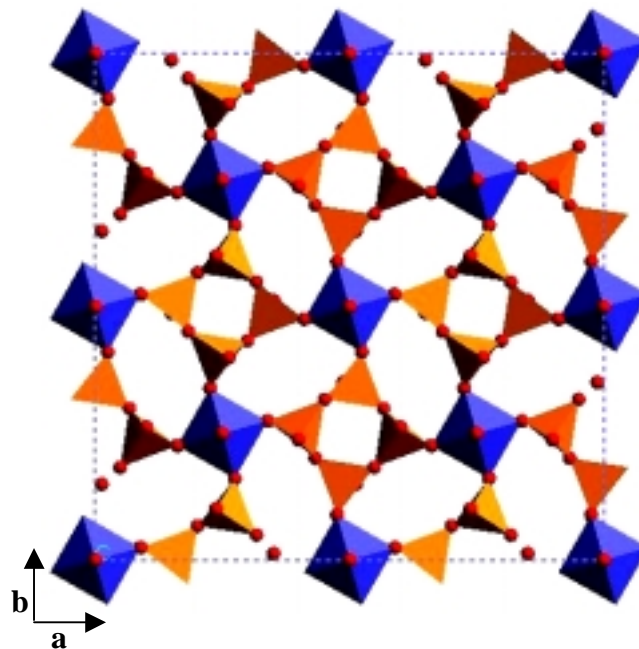
As amostras de ETS-10, colocadas em cadinhos de platina, foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos num forno em atmosfera de ar. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até à temperatura desejada (500 – 1500 °C) seguida de um patamar de três horas a essa temperatura.



## 5.4 – Transformação estrutural do ETS-10

### 5.4.1 – Estrutura da narsarsukite

A narsarsukite  $[(\text{Na}, \text{K})_2 \text{TiSi}_4\text{O}_{11}]$  é um titanossilicato mineral raro descoberto por Flink [15] em 1900 nas pegmatites alcalinas em Narsarsuk na Gronelândia (Figura 5.4). Desde então, vários cristais têm sido descobertos noutros locais, tais como: Sage Creek, Montana, Estados Unidos da América; Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canadá; Península de Kola, Rússia; e maciço Sirwa em Marrocos.



**Figura 5.4** – Representação da estrutura da narsarsukite ao longo de  $c$ . A azul representam-se os octaedros  $\text{TiO}_6$ , a laranja os tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a vermelho os oxigénios. Os catiões de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  foram omitidos para simplificar a figura.

Pyatenko e colaboradores determinaram a estrutura cristalina da narsarsukite e descobriram que tem uma simetria tetragonal com uma célula unitária de dimensões  $a=b=10.72$  e  $c=7.99$  Å [16]. Verificaram ainda que o grupo espacial mais provável é o  $I4/m$  (centro-simétrico), o que está em conformidade com os resultados morfológicos obtidos por Warren e colaboradores [17]. Observaram também que existe uma

correspondência entre a estrutura determinada, e algumas das propriedades do mineral, como por exemplo, o facto de ser opticamente positivo e birrefringente [16]. Conforme podemos verificar pela Figura 5.4, a narsarsukite representa um novo tipo de estrutura com cadeias  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_\infty$  formadas por tubos de anéis de quatro tetraedros  $\text{SiO}_4$ . Estes tubos estão ligados pelos cantos dos octaedros  $\text{TiO}_6$  que também formam cadeias do tipo  $-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O}-$ . As cavidades entre os tubos de  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$  e as cadeias octaédricas contêm iões de sódio no mineral narsarsukite e iões de sódio e potássio no material sintetizado neste trabalho. Estas cavidades têm uma dimensão útil de  $4.9 \text{ \AA} \times 2.0 \text{ \AA}$ .

A narsarsukite sintética pode ser obtida por sinterização da mistura de óxidos [18], por síntese hidrotérmica [19] ou sol-gel [20], ou pela calcinação de titanossilicatos microporosos ETS-4 [12] e ETS-10 [13].

## 5.4.2 – Caracterização estrutural

### 5.4.2.1 – Análise térmica diferencial

A Figura 5.5 apresenta a curva da análise térmica diferencial do ETS-10. Como podemos verificar a *ca.* 120 °C observa-se um pico endotérmico muito largo associado à perda de água. Pelas análises termogravimétricas anteriormente efectuadas [6], podemos inferir que as perdas de água ocorrem a baixas temperaturas (a 120 °C o ETS-10 já perdeu mais de 50 % de água).

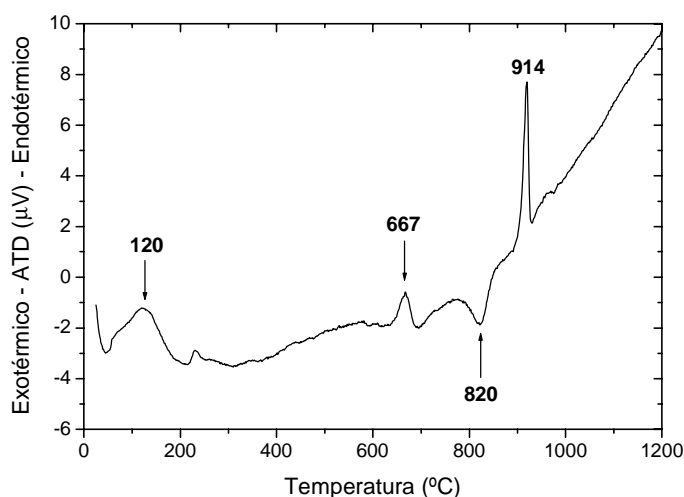
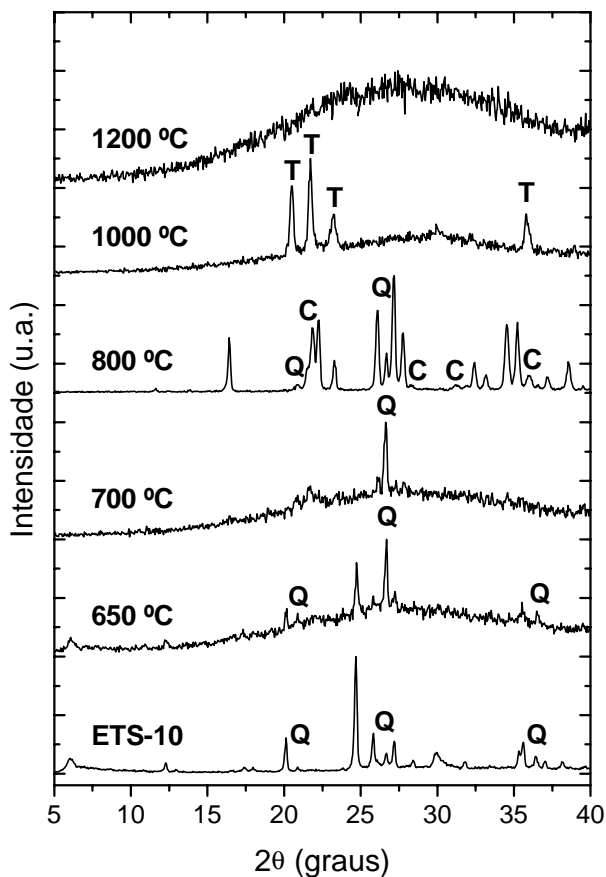


Figura 5.5 – Análise térmica diferencial do ETS-10.

O pico endotérmico situado a *ca.* 667 °C corresponde ao colapso estrutural do ETS-10. A *ca.* 820 °C surge um pico exotérmico associado à cristalização da narsarsukite e a *ca.* 914 °C um pico endotérmico atribuído à sua fusão.

## 5.4.2.2 – Difracção de raios-X de pós

A Figura 5.6 apresenta os difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 e do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.



**Figura 5.6** – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas. Q, C e T indicam, respectivamente, as reflexões das impurezas de quartzo, cristobalite e tridimite.

O difractograma de raios-X de pós do ETS-10 evidencia a presença de pequenas quantidades de impurezas de quartzo (Q). Quando tratado termicamente o ETS-10 é estável até 650 °C, apesar de a esta temperatura a amostra ser pouco cristalina e conter uma quantidade considerável de material amorfo. A 700 °C não existe qualquer vestígio de ETS-10, sendo a amostra praticamente amorfa. A narsarsukite cristaliza a temperaturas entre 750 e 900 °C, apresentando valores de cristalinidade mais elevados a 800 °C. Mesmo a esta temperatura a narsarsukite contém impurezas siliciosas: quartzo (Q) e cristobalite (C), uma vez que o quociente molar Si/Ti no ETS-10 é 5, enquanto que na narsarsukite é 4 (Figura 5.6).

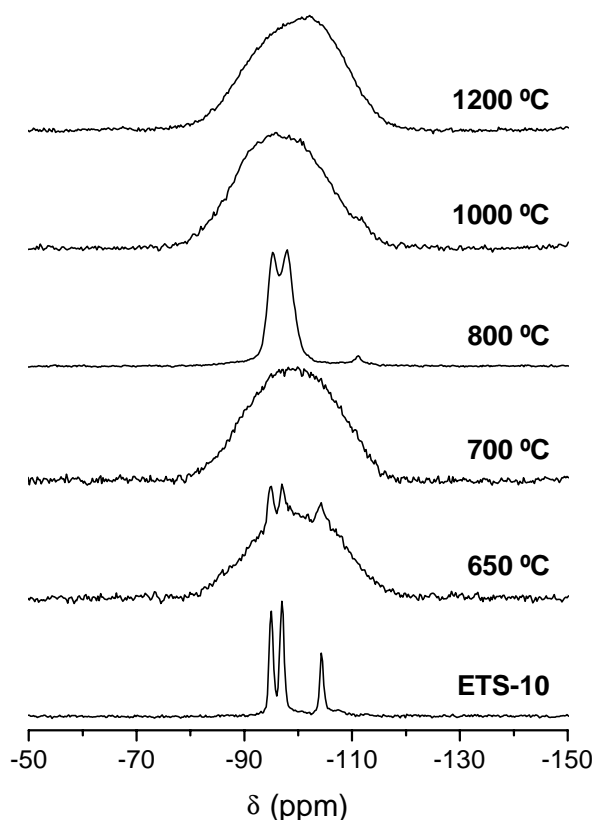
A narsarsukite funde a 914 °C (Figura 5.5) e entre 950 e 1100 °C as amostras são praticamente amorfas, apresentando reflexões indexadas a cristallites de tridimite (T). Quando o ETS-10 é calcinado a 1200 °C obtém-se um titanossilicato vítreo (Figura 5.6).

5.4.2.3 – Espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{23}\text{Na}$ 

Na Figura 5.7 apresentam-se os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 e do ETS-10 calcinado a diferentes temperaturas.

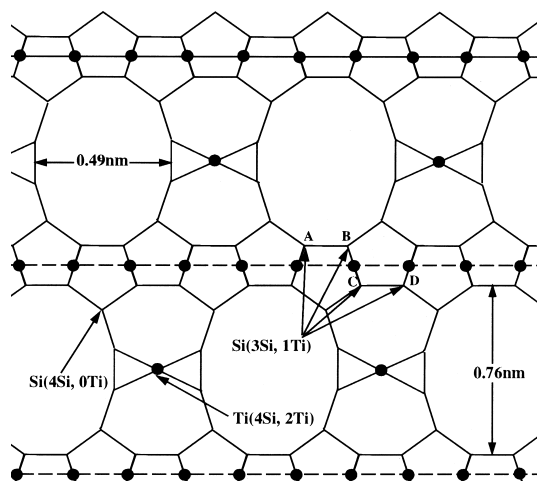
O espectro do ETS-10 apresenta três picos a *ca.*  $-95.0$ ,  $-96.9$  e a  $-104.2$  ppm, com uma intensidade relativa de *ca.* 2:2:1. Por comparação com os sinais obtidos para o ETS-4 e para outros titanossilicatos minerais, as ressonâncias a *ca.*  $-95.0$  e  $-96.9$  ppm são atribuídas a ambientes do tipo  $\text{Q}^3$  [ $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ ], enquanto que o pico a *ca.*  $-104.2$  ppm corresponde a ambientes do tipo  $\text{Q}^4$  [ $\text{Si}(4\text{Si}, 0\text{Ti})$ ] [4, 6]. Os ambientes químicos do silício e as suas intensidades relativas estão de acordo com o modelo de rede proposto para o ETS-10 (Figura 5.8) [4]. A  $650\text{ }^\circ\text{C}$  o espectro mostra ainda a presença de ressonâncias atribuídas ao ETS-10, sobrepostas a uma banda larga característica de material amorfo [21].

A  $700\text{ }^\circ\text{C}$  a estrutura do ETS-10 já sofreu colapso completo, apresentando um espectro característico de um material amorfo. O espectro da narsarsukite sintética (ETS-10 calcinado a  $800\text{ }^\circ\text{C}$ ) apresenta duas ressonâncias a *ca.*  $-95.2$  e  $-97.9$  ppm, com uma intensidade relativa de *ca.* 1:1, atribuídas a ambientes do tipo  $\text{Q}^3$  [ $\text{Si}(3\text{Si}, 1\text{Ti})$ ] [12, 13]. A estrutura ideal da narsarsukite (Figura 5.9) só contempla a presença de um tipo de silício, permitindo inferir que o material sintético deve ter a sua estrutura ligeiramente distorcida.

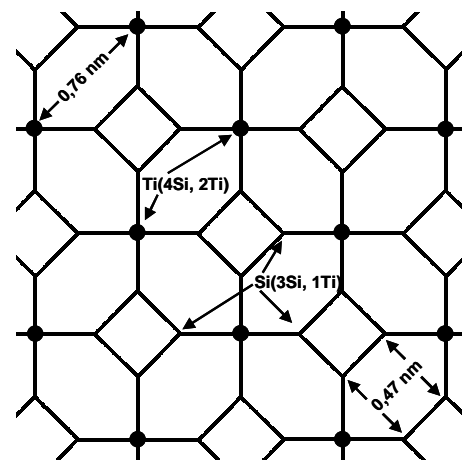


**Figura 5.7** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas.

Isto está de acordo com os resultados anteriormente publicados [12]. O pico fraco localizado a *ca.*  $-110.5$  ppm deve-se à pequena quantidade de cristobalite [21]. As amostras tratadas termicamente a  $1000$  e  $1200$  °C apresentam ressonâncias largas centradas, respectivamente, a *ca.*  $-96$  e  $-100$  ppm, sendo características de materiais siliciosos amorfos. As impurezas de sílica (quartzo, cristobalite e tridimite) presentes nos difractogramas de raios-X de pós são dificilmente detectadas nos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS (Figura 5.7) porque possuem tempos de relaxação muito longos.



**Figura 5.8** – Modelo da estrutura do ETS-10 [7].

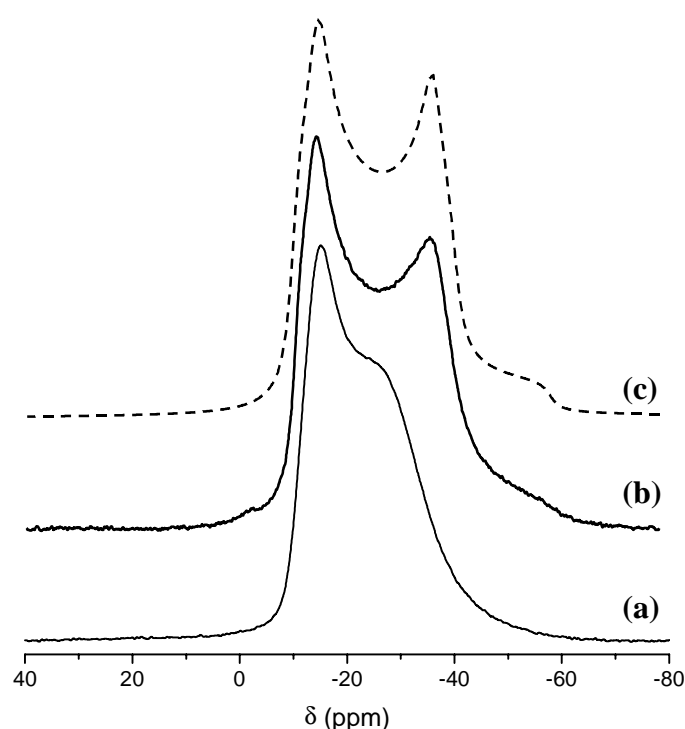


**Figura 5.9** – Modelo da estrutura da narsarsukite [16].

As propriedades dos titanossilicatos são fortemente influenciadas pela posição dos seus cátions, observando-se alterações significativas na capacidade de permuta iônica, adsorção, catálise e luminescência. Uma das técnicas que permite estudar o ambiente local dos cátions de sódio é a espectroscopia de RMN.

Peacor e Buerger relataram que a estrutura do mineral narsarsukite possui só um tipo de ambiente para o sódio, estando este coordenado octaédricamente a seis átomos de oxigénios [22].

A Figura 5.10 apresenta os espectros experimentais de  $^{23}\text{Na}$  MAS da narsarsukite sintética assim como uma simulação.

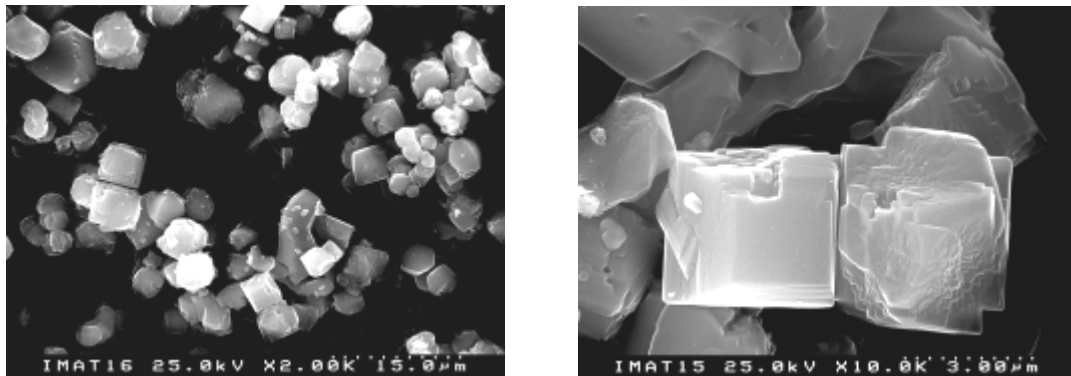


**Figura 5.10** – Espectros experimentais de  $^{23}\text{Na}$  MAS da narsarsukite sintética obtida via (a) ETS-10 preparado com cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , (b) ETS-10 preparado com cátions  $\text{Na}^+$ , (c) simulação do espectro (b).

Em concordância com o relatado, a amostra da narsarsukite obtida via ETS-10 preparado só com cátions de  $\text{Na}^+$  (Figura 5.10), apresenta um espectro típico de um núcleo quadrupolar com um único tipo de ambiente para os cátions de sódio. Pela análise deste espectro, assim como por  $^{23}\text{Na}$  MQ MAS-FAM II (não apresentado), foi possível determinar um desvio isotrópico ( $\delta_{\text{iso}}$ ) de  $-4.97$  ppm e calcular os respectivos parâmetros quadrupolares, i.e., a constante quadrupolar  $C_Q=3.11$  MHz e o parâmetro da assimetria  $\eta_Q=0.16$ . Parâmetros quadrupolares com valores semelhantes foram obtidos para a narsarsukite preparada via ETS-4 [23]. Pela análise da amostra de narsarsukite obtida via ETS-10 preparado com cátions  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (Figuras 5.10), podemos concluir que estamos em presença de uma amostra com mais do que um tipo de ambiente para os cátions de sódio, apresentando estes uma distribuição.

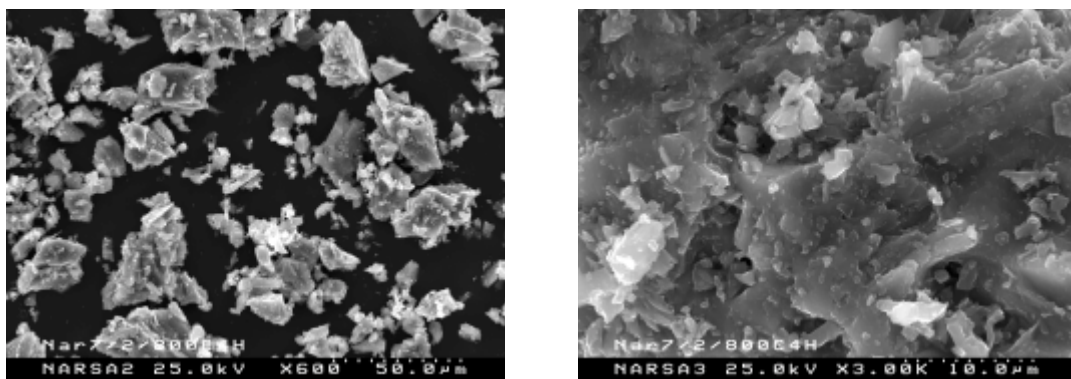
#### 5.4.2.4 – Microscopia electrónica de varrimento

A morfologia dos cristais do ETS-10 foi determinada por microscopia electrónica de varrimento (Figura 5.11) e foi identificada como sendo um octaedro truncado. O tamanho médio dos cristais está entre 3 e 5  $\mu\text{m}$ .



**Figura 5.11** – Imagens de microscopia electrónica de varrimento dos cristais de ETS-10.

A análise aos cristais de narsarsukite por microscopia electrónica de varrimento (Figura 5.12) é menos informativa do ponto de vista morfológico, porque a moagem dos blocos monolíticos destruiu completamente a forma dos cristais. Estas imagens revelam a existência de partículas de diferentes tamanhos, não sendo perceptível qualquer regularidade na forma dos cristais.



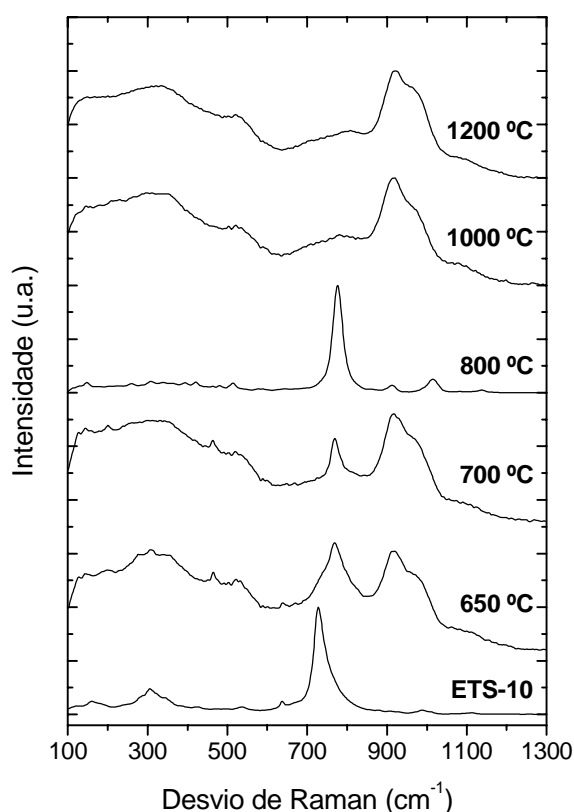
**Figura 5.12** – Imagens de microscopia electrónica de varrimento de uma amostra de narsarsukite sintética.

## 5.4.2.5 –Espectroscopia de Raman

A Figura 5.13 apresenta os espectros de FT-Raman do ETS-10 e do ETS-10 tratado termicamente a diferentes temperaturas (650 – 1200 °C). O espectro de FT-Raman do ETS-10 é semelhante ao reportado por outros autores [24-26], apresentando a sua banda mais intensa a *ca.* 728  $\text{cm}^{-1}$ , e outras mais fracas a *ca.* 160, 305, 427, 537, 638, 988, e 1110  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas localizadas a 160 e 305  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações do tipo deformação Si–O–Ti, enquanto que as bandas a 427 e 539  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações do tipo deformação Ti–O–Ti e O–Ti–O [24]. As bandas situadas a 638 e 728  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas a vibrações de alongação Ti–O das unidades  $\text{TiO}_6$  [24-26]. O espectro do ETS-10 também possui bandas de fraca intensidade localizadas a 988 e 1110  $\text{cm}^{-1}$ , identificadas como vibrações de alongação assimétrica das ligações Si–O [25].

Quando a estrutura do ETS-10 é destruída (espectros da Figura 5.13 a 650 e a 700 °C), verifica-se que o pico associado à alongação Ti–O das cadeias  $\text{TiO}_6$  desloca-se para maiores frequências (*ca.* 770  $\text{cm}^{-1}$ ). Nestas amostras surge uma nova banda larga localizada a *ca.* 920  $\text{cm}^{-1}$  que aumenta de intensidade com o aumento da quantidade de material amorfo. Esta banda deve-se à vibração de alongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações do tipo Si–O<sup>-</sup>, das sequências Si–O–Ti envolvendo os iões  $\text{Ti}^{4+}$  coordenados tetraedricamente [27, 28].

O espectro FT-Raman da narsarsukite sintética (ETS-10 calcinado a 800 °C) é dominado por um pico a *ca.* 775  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a vibrações de alongação Ti–O das unidades  $\text{TiO}_6$  [26, 29].



**Figura 5.13** – Espectros de FT-Raman do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas.



Os outros modos activos são de fraca intensidade e localizam-se a *ca.* 260, 307, 338, 361, 394, 420, 514, 911, 1015 e 1137  $\text{cm}^{-1}$ . Os picos a 260, 307 e 338  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos a vibrações do tipo deformação Si–O–Ti, enquanto que os localizados a 361, 394, 420, e 514  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às deformações O–Ti–O e Ti–O–Ti [24]. A banda a 911  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongação Si–O–Ti [28]. As bandas a 1015 e 1137  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à componente óptica transversal da vibração de alongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações Si–O–Si [27].

Para temperaturas superiores (1000 e 1200 °C) a narsarsukite transforma-se em material amorfo. Os espectros de FT-Raman apresentam bandas largas localizadas a *ca.* 313, 525, 800, 920 e 1100  $\text{cm}^{-1}$ , características de titanossilicatos vítreos [30]. As bandas a 313 e 525  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas respectivamente a vibrações do tipo deformação Si–O–Ti e Ti–O–Ti [24]. A banda situada a 800  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração de alongação simétrica das ligações Si–O–Si, acompanhada por alguns movimentos dos catiões  $\text{Si}^{4+}$  [31]. A banda cuja frequência se situa a 920  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à vibração de alongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações do tipo Si–O<sup>-</sup>, das sequências Si–O–Ti envolvendo os iões  $\text{Ti}^{4+}$  coordenados tetraedricamente [27, 28], e o seu ombro a 1100  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à componente óptica transversal da vibração de alongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações Si–O–Si [27].

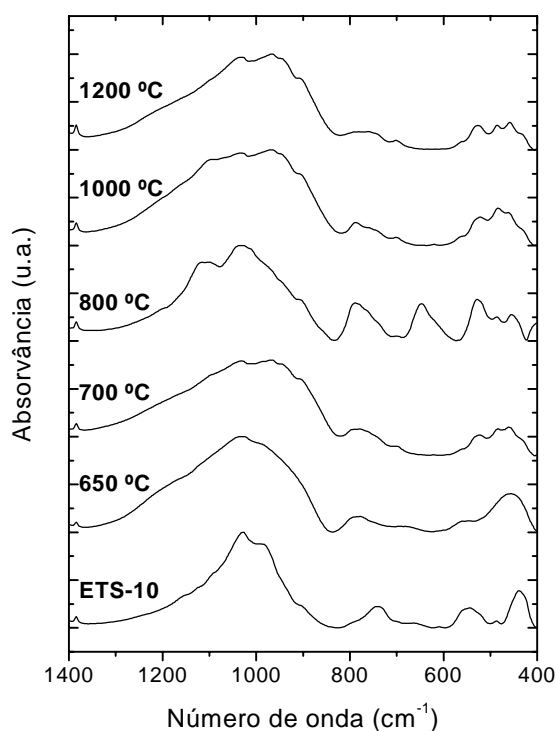
#### 5.4.2.6 – Espectroscopia de infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) do ETS-10 e do ETS-10 tratado termicamente a diferentes temperaturas (650 – 1200 °C) são apresentados na Figura 5.14. As bandas de absorção no ETS-10 situam-se a 440, 550, 740 e 1030  $\text{cm}^{-1}$ . Mihailova e colaboradores [24] fazem as seguintes atribuições: a banda a 440  $\text{cm}^{-1}$  é identificada como vibrações do tipo deformação O–Si–O e O–Ti–O, e oscilação Ti–O; a banda situada a 550  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a oscilações Si–O e deformações O–Ti–O; o ombro a 670  $\text{cm}^{-1}$  e a banda a 740  $\text{cm}^{-1}$  são identificados como alongações Ti–O; e a banda a 1030  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à vibração de alongação Si–O.

As alterações nos espectros vibracionais (650 e 700 °C) após o colapso estrutural do ETS-10, fazem-se sentir principalmente, no alargamento e no desvio das bandas (para maiores frequências no caso da banda a 440  $\text{cm}^{-1}$  e para menores no caso da banda a 550  $\text{cm}^{-1}$ ), provocados por um relaxamento estrutural que induz alterações nos ângulos e comprimentos das ligações [32].

O espectro do ETS-10 tratado a 800 °C (narsarsukite sintética) apresenta as seguintes bandas a *ca.* 450, 530, 650, 790, 910, 1030 e 1110  $\text{cm}^{-1}$ . A banda a 450  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à combinação das vibrações de deformação das ligações Si–O–Si e O–Si–O [33]. As bandas a 530 e 650  $\text{cm}^{-1}$  são identificadas como vibrações do tipo alongação Ti–O das unidades  $\text{TiO}_6$  [34]. A banda a 790  $\text{cm}^{-1}$  deve-se à alongação simétrica das ligações Si–O–Si, acompanhada por alguns movimentos dos cátions  $\text{Si}^{4+}$  [31].

O ombro a 910  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído à vibração de alongação assimétrica dos átomos de oxigénio nas ligações do tipo Si–O<sup>-</sup>, das sequências Si–O–Ti envolvendo os iões  $\text{Ti}^{4+}$  coordenados tetraedricamente [27, 28]. As bandas a 1030 e 1110  $\text{cm}^{-1}$  são identificadas como sendo a componente óptica transversal do modo de alongação assimétrico Si–O–Si [27]. Os espectros das amostras tratadas a 1000 e 1200 °C são semelhantes aos espectros das amostras tratadas termicamente a 650 e 700 °C reportados anteriormente.



**Figura 5.14** – Espectros de absorção no infravermelho do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas.

### 5.4.3 – Caracterização óptica sumária

A caracterização óptica de um dado material é normalmente complexa, sendo necessário possuir um conhecimento profundo da sua estrutura assim como dos seus defeitos. Normalmente a realização de algumas experiências ópticas, tais como, medidas de absorção, excitação, emissão, emissão resolvida no tempo e tempos de vida, fornecem dados fundamentais para a construção de um dado modelo, que deve ser suportado pela determinação teórica da sua estrutura electrónica. No presente trabalho, podemos dizer que o conhecimento do ponto de vista estrutural do ETS-10 e da narsarsukite está relativamente bem aprofundado, embora ainda permaneçam algumas dúvidas em relação à posição exacta dos catiões e à identificação dos seus defeitos. Podemos também referir a existência de alguns estudos teóricos que contribuíram para a determinação da estrutura electrónica do ETS-10 [35-38]. No entanto, a inexistência de estudos que reportem a emissão destes titanossilicatos, associada à incapacidade de realizar algumas experiências laboratoriais, origina que este trabalho seja apresentado a um nível muito preliminar, havendo um longo caminho a percorrer até à completa caracterização óptica do ETS-10, da narsarsukite e do titanossilicato vítreo.

#### 5.4.3.1 – Índice de refacção

O índice de refacção é um dos parâmetros fundamentais para a completa caracterização óptica de um material. O índice de refacção absoluto ( $n$ ) de um meio pode ser definido como a razão entre a velocidade da radiação electromagnética no vazio e a velocidade da radiação no meio. Como o índice de refacção depende do comprimento de onda da luz (dispersão), este deve ser sempre indicado.

Existem diferentes métodos que permitem determinar o índice de refacção, como por exemplo: o de imersão, o da mancha, o do ângulo crítico utilizando um refractómetro [39], ou ainda recorrendo à análise da alteração do estado de polarização da luz com um elipsómetro [40]. O facto das amostras se apresentarem na forma de pó (ETS-10) ou na forma de bloco (narsarsukite e titanossilicato vítreo) impossibilita-nos a utilização da maioria dos métodos apresentados à excepção do método de imersão. O método de

imersão consiste em submergir o material em estudo em vários líquidos com índices de refacção conhecidos, até coincidir o índice de refacção do material com o do líquido [39]. Por exemplo, quando o quartzo incolor ( $n=1.55$ ) é imerso em água ( $n=1.33$ ) apresenta um alto relevo, i.e., o mineral é claramente visível devido à refacção e reflexão da luz à medida que esta passa de um meio para o outro. Se o mesmo mineral fosse agora imerso num líquido com  $n=1.55$  tornar-se-ia quase invisível, porque agora a luz move-se do líquido para o quartzo com o mínimo de refacção ou reflexão.

No presente estudo, a visualização dos materiais (colocados em caixas de *petri*) foi feita num microscópio *Olimpus* iluminado com lâmpadas de sódio ( $\lambda=589$  nm). Os líquidos utilizados foram adquiridos à empresa *The Rayner Optical Company Ltd.*, e apresentam índices de refacção entre 1.47 e 1.81, estando calibrados com intervalos de 0.01. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores dos índices de refacção determinados pelo método de imersão para o ETS-10 e para o ETS-10 tratado termicamente a diferentes temperaturas (700 – 1200 °C).

**Tabela 5.2** – Índices de refacção do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas.

Amostra	ETS-10	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
<i>n</i>	1,53	1,61	1,64	1,60	1,59

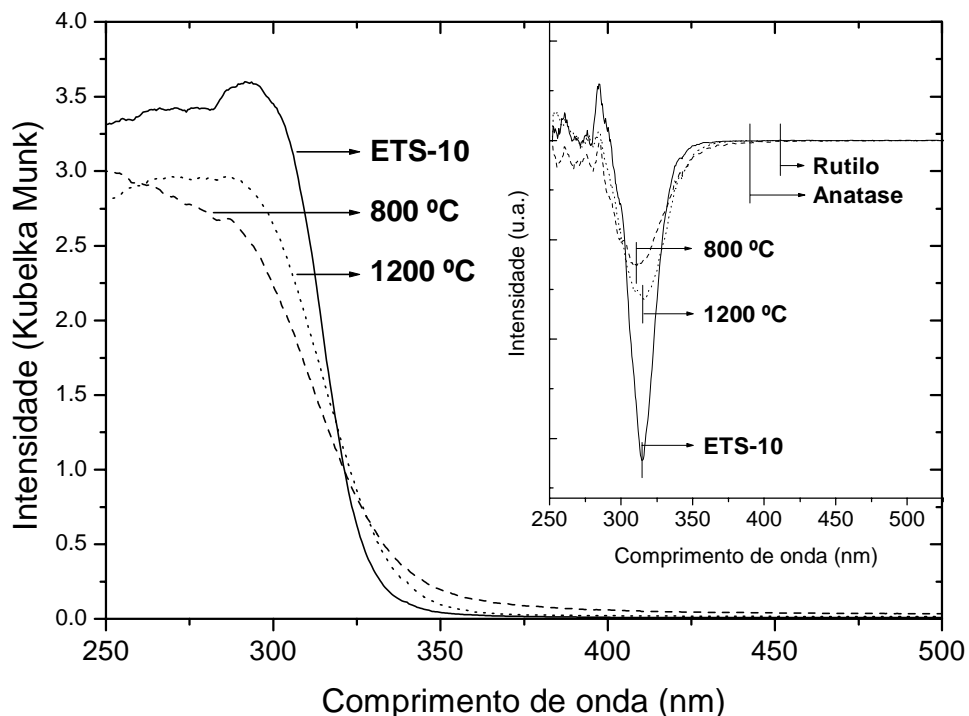
#### 5.4.3.2 – Reflectância difusa de UV-vis

A espectroscopia de reflectância difusa de UV-vis é uma técnica muito utilizada na caracterização estrutural, informando-nos acerca do estado de oxidação e do tipo de coordenação de um dado elemento. Pelo facto de a excitação UV gerar electrões e lacunas, esta técnica permite-nos obter informações da estrutura de bandas ou dos níveis de energia molecular.

A estrutura electrónica do ETS-10 foi determinada recorrendo a cálculos *ab initio* [35, 36]. Estes cálculos permitiram identificar algumas das posições mais prováveis para os átomos de sódio, e determinar que o ETS-10 é um semiconductor de hiato directo com uma energia de 2.33 eV. Zecchina e colaboradores compararam o valor da energia de

hiato do ETS-10 determinada experimentalmente ( $E_g$  ca. 4.03 eV), com o valor calculado teoricamente usando como modelo um fio unidimensional semiconductor de óxido de titânio ( $-O-Ti-O-Ti-O-$ ), confinado a uma barreira de potencial infinito [37]. Estes observaram a existência de duas bandas de absorção no espectro de reflectância difusa de UV-vis localizadas a 214 e 282 nm. A banda centrada a ca. 214 nm (5.8 eV) foi atribuída a transições de transferência de carga do ligando para o metal (LMCT), i.e., transição  $O^{2-}Ti^{4+} \rightarrow O^-Ti^{3+}$  da ligação O-Ti normal às cadeias  $-O-Ti-O-Ti-O-$ . A banda centrada a ca. 282 nm (4.4 eV) é explicada em termos da teoria de bandas, com a correspondente transição electrónica a ocorrer do topo da banda de valência preenchida (formada pelas orbitais p dos aniões  $O^{2-}$ ) para o fundo da banda de condução vazia (formada pelas orbitais d dos catiões  $Ti^{4+}$ ). Note-se que as cadeias  $-O-Ti-O-Ti-O-$  estão rodeadas por um meio isolador ( $SiO_2$ ,  $E_g$  ca. 12 eV) que origina um confinamento quântico na direcção das duas cadeias ortogonais, tornando-as num fio quântico (“*Quantum Well Wire*”).

A Figura 5.15 apresenta os espectros de reflectância difusa de UV-vis do ETS-10 e do ETS-10 tratado termicamente a 800 °C (narsarsukite) e a 1200 °C (titanossilicato vítreo).



**Figura 5.15** – Espectros de reflectância difusa de UV-vis do ETS-10 e do ETS-10 calcinado às temperaturas indicadas. A figura inserida apresenta a derivada de 1ª ordem dos correspondentes espectros.

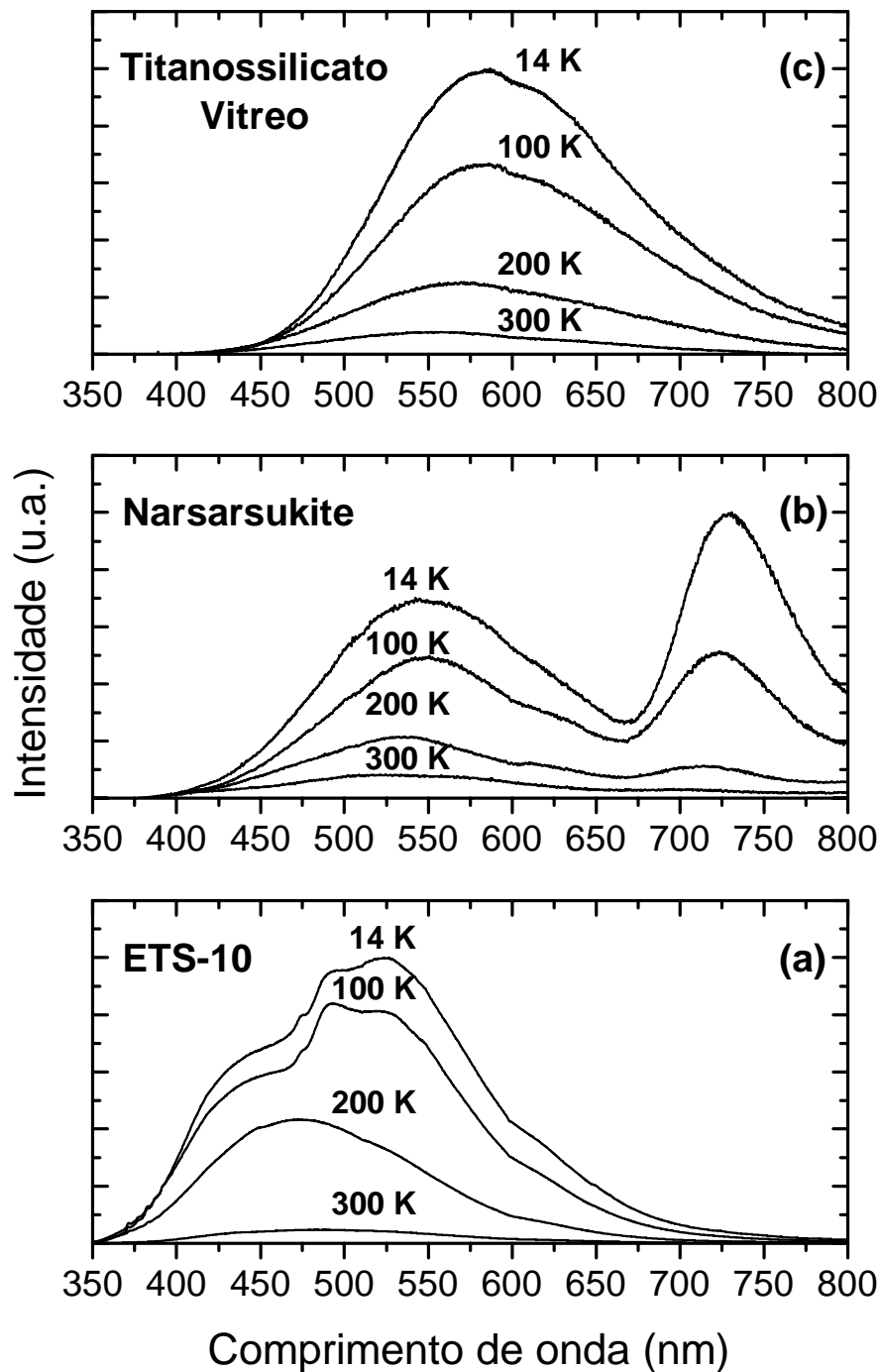
Em concordância com o reportado em vários trabalhos [37, 38, 41, 42], todos os espectros apresentam uma banda de absorção centrada a *ca.* 288 nm atribuída aos octaedros de  $Ti^{4+}$ . O cálculo da derivada de 1ª ordem dos espectros de reflectância difusa de UV-vis (Figura inserida) permite determinar a energia de hiato ( $E_g$ ) correspondente ao ponto de inflexão de cada espectro. Para o ETS-10 o seu valor é  $E_g$  *ca.* 3.93 eV (315 nm), para a narsarsukite é  $E_g$  *ca.* 3.99 eV (310 nm) e para o titanossilicato vítreo é  $E_g$  *ca.* 3.91 eV (317 nm). Como se pode observar, o confinamento quântico provoca um desvio para o azul da energia de hiato ( $E_g$ ) quando comparada com a energia dos blocos de  $TiO_2$  [rutilo ( $E_g$  *ca.* 3.02 eV), anatase ( $E_g$  *ca.* 3.18 eV)]. Verifica-se também que os valores calculados para as energias de hiato são semelhantes, no entanto, deve referir-se que a banda de absorção no espectro da narsarsukite não é tão abrupta e apresenta uma maior cauda de Urbach [43], parâmetros normalmente indicadores de uma maior desordem.

### 5.4.3.3 – Fotoluminescência

A Figura 5.16 apresenta os espectros de emissão (14 – 300 K) do ETS-10, da narsarsukite, e do titanossilicato vítreo. A fonte de excitação usada foi um laser de He-Cd ( $\lambda_{exc.}=325$  nm). As emissões das três amostras são caracterizadas pela presença de bandas largas que diminuem de intensidade com o aumento da temperatura. De facto, a intensidade da emissão à temperatura ambiente (300 K) é só cerca de 5 % do seu valor a baixa temperatura (14 K). A baixa temperatura (14 K) as bandas de emissão situam-se a *ca.* 450 e 525 nm no ETS-10, a *ca.* 545 e 730 nm na narsarsukite, e a *ca.* 580 nm no titanossilicato vítreo.

As estruturas do ETS-10 e da narsarsukite contêm fios quânticos (formados pelas cadeias  $-O-Ti-O-Ti-O-$  rodeadas pelos anéis de silício) responsáveis pelas bandas de absorção a *ca.* 290 nm (Figura 5.15), possuindo uma energia de hiato de *ca.* 3.9 eV. As bandas de emissão localizadas a *ca.* 450 e 525 nm no ETS-10, a *ca.* 545 nm na narsarsukite, e a *ca.* 580 nm no titanossilicato vítreo, são atribuídas a um processo de decaimento radiativo de um estado excitado para o estado fundamental ( $O^-Ti^{3+} \rightarrow O^{2-}Ti^{4+}$ ), em que o estado excitado é formado pela transferência de carga dos oxigénios ( $O^{2-}$ ) para os iões titânio ( $Ti^{4+}$ ) [44-48].

A narsarsukite também apresenta uma banda localizada a *ca.* 730 nm atribuída a defeitos na superfície do material devido à formação de ligações Si–OH ou Si=O [49-52].



**Figura 5.16** – Espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}=325$  nm) registados às temperaturas indicadas, das amostras: (a) ETS-10, (b) narsarsukite, e (c) titanossilicato vítreo.

### 5.4.3.4 – Tempos de vida

Por espectroscopia resolvida no tempo foi possível determinar quais os comprimentos de onda mais favoráveis a cada uma das bandas de emissão. Quando se excita com 440 nm, verifica-se que a banda observada a 730 nm na narsarsukite, também está presente no titanossilicato vítreo.

Os tempos de vida foram determinados a 14K (Tabela 5.3) na banda de emissão situada a 530 nm excitada a 350 nm, assim como na banda a 730 nm excitada a 440 nm. O melhor ajuste para todos os espectros foi o biexponencial, indicando que estamos em presença de um sistema com um elevado grau de complexidade.

Do estudo comparativo com outros materiais, podemos concluir que os valores medidos para os tempos de vida na banda a 730 nm estão em concordância com o reportado [49]. O mesmo não se verifica para os valores medidos na banda a 530 nm, onde se reportam tempos de vida da ordem dos nanosegundos a 77 K [44].

**Tabela 5.3** – Tempos de vida determinados a 14 K para as amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo.  $\tau_1$  e  $\tau_{II}$  representam os dois tempos de vida determinados para o decaimento biexponencial.

Amostra	Tempos de vida	
	( $\lambda_{emis.}=530\text{ nm} / \lambda_{exc.}=350\text{ nm}$ )	( $\lambda_{emis.}=730\text{ nm} / \lambda_{exc.}=440\text{ nm}$ )
<b>ETS-10</b>	$\tau_1 = 0.07\text{ ms} ; \tau_{II} = 0.43\text{ ms}$	—————
<b>Narsarsukite</b>	$\tau_1 = 0.11\text{ ms} ; \tau_{II} = 0.65\text{ ms}$	$\tau_1 = 1.25\text{ ms} ; \tau_{II} = 8.62\text{ ms}$
<b>Titanossilicato vítreo</b>	$\tau_1 = 0.09\text{ ms} ; \tau_{II} = 0.87\text{ ms}$	$\tau_1 = 0.18\text{ ms} ; \tau_{II} = 4.50\text{ ms}$

## 5.5 – Conclusões

Do estudo da transformação estrutural do ETS-10 quando submetido a diferentes tratamentos térmicos resultaram as seguintes conclusões: a sua estrutura colapsa a 667 °C; entre 750 e 900 °C cristaliza narsarsukite sintética que funde a 914 °C transformando-se num vidro a 1200 °C. A diferença nos quocientes molares Si/Ti do ETS-10 e da narsarsukite resulta no aparecimento de impurezas siliciosas.



Na caracterização óptica, ainda que preliminar, foram determinados os índices de refração para o ETS-10 ( $n=1,53$ ), para a narsarsukite ( $n=1,64$ ) e para o titanossilicato vítreo ( $n=1,59$ ). Recorrendo a medidas de reflectância difusa determinaram-se as energias de hiato para o ETS-10 ( $E_g \approx 3.93$  eV), para a narsarsukite ( $E_g \approx 3.99$  eV) e para o titanossilicato vítreo ( $E_g \approx 3.91$  eV). A luminescência destes materiais também foi registada, verificando-se que os espectros de emissão exibem uma forte dependência da temperatura.

## 5.6 – Referências

- [1] – S. M. Kuznicki, US Patent 4853202 (1989).
- [2] – S. M. Kuznicki, European Patent 0405978A1 (1990).
- [3] – S. M. Kuznicki, K. A. Thrush, F. M. Allen, S. M. Levine, M. M. Hamil, D. T. Hayhurst e M. Mansour, *Synthesis of Microporous Material – Molecular Sieves I*, 426 (1992), editado por M. L. Occelli e Harry Robson, Van Nostrand Reinhold.
- [4] – M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha e S. Lidin, *Nature* **367**, 347 (1994).
- [5] – M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Oshuna, P. J. O'Malley, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha e S. Lidin, *Philos. Mag. B* **71**, 813 (1995).
- [6] – Artur J. F. Ferreira, Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Aveiro, 1997.
- [7] – J. Rocha e M. W. Anderson, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 801-818 (2000).
- [8] – M. E. Grillo e J. Carrazza, *J. Phys. Chem.* **100**, 12261 (1996).
- [9] – M. W. Anderson, J. R. Agger, D. P. Luigi, A. K. Baggaley e J. Rocha, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2287 (1999).
- [10] – A. Philippou e M. W. Anderson, *Zeolites* **16**, 98 (1996).
- [11] – P. A. Sandomirskii e N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **24**, 686 (1979).
- [12] – M. Naderi e M. W. Anderson, *Zeolites* **17**, 437 (1996).
- [13] – J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [14] – J. Rocha, A. Ferreira, Z. Lin e M. W. Anderson, *Micropor. Mesopor. Mater.* **23**, 253 (1998).
- [15] – G. Flink, *Undersogelser af Mineralen fra Julianehaab, Part I, On the minerals: Meddelelser om Gronland* **24**, 9 (1901).
- [16] – Y. A. Pyatenko e Z. V. Pudovkina, *Kristallografiya* **5**, 563 (1960).
- [17] – B. E. Warren e C. R. Amberg, *Am. Mineral.* **19**, 546 (1934).
- [18] – F. P. Glasser e J. Marr, *J. Am. Ceram. Soc.* **62** (1-2), 42 (1979).
- [19] – V. A. Blinov, O. K. Mel'nikov, V. V. Ilyukhin, A. A. Voronkov e N. V. Belov, *Inorg. Mater.* **9**, 480 (1973).

- [20] – J. P. Rainho, Z. Lin, J. Rocha e L. D. Carlos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, em impressão.
- [21] – G. Engelhardt e D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [22] – D. R. Peacor e N. J. Buerger, *Am. Mineral.* **47**, 539 (1962).
- [23] – J. R. Agger, M. W. Anderson, J. Rocha, D. P. Luigi, M. Naderi e A. K. Baggaley, *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Zeolite Conference IV*, 2457 (1999), editado por M. M. J. Treacy, B. K. Marcus, M. E. Bisher e J. B. Higgins, Materials Research Society.
- [24] – B. Mihailova, V. Valtcev, S. Mintova e L. Konstantinov, *Zeolites* **16**, 22 (1996).
- [25] – S. Ashtekar, A. M. Prakash, L. Kevan e L. Gladden, *Chem. Commun.* 91 (1998).
- [26] – Y. Su, M. L. Balmer e B. C. Bunker, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8160 (2000).
- [27] – R. M. Almeida, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **13**, 51 (1998).
- [28] – K. S. Smirnov e B. van de Graaf, *Micropor. Mater.* **7**, 133 (1996).
- [29] – J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida e J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 1 (2002).
- [30] – J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos e R. M. Almeida, *J. Mater. Res.* **16** (8), 2369 (2001).
- [31] – F. L. Galeener, *Phys. Rev. B* **19**, 4292 (1979).
- [32] – A. Makishima, M. Asami e K. Wada, *J. Non-Cryst. Solids* **100**, 321 (1988).
- [33] – M. F. Best e R. A. Condrate, *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 994 (1985).
- [34] – T. Furukawa e W. B. White, *Physics Chem. Glasses* **20** (4), 69 (1979).
- [35] – W. Y. Ching, Y.-N. Xu e Z.-Q. Gu, *Phys. Rev. B* **54**, 15585 (1996).
- [36] – Y.-N. Xu, W. Y. Ching e Z.-Q. Gu, *Ferroelectrics* **194**, 219 (1997).
- [37] – E. Borello, C. Lamberti, S. Bordiga, A. Zecchina e C. O. Areán, *Appl. Phys. Lett.* **71** (16), 2319 (1997).
- [38] – C. Lamberti, *Microporous Mesoporous Mater.* **30**, 155 (1999).
- [39] – C. S. Hurlbut JR. e G. S. Switzer, *Gemology* (John Wiley & Sons, New York, 1979).
- [40] – M. Feldmann e R. Weißmann, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 205 (1977).
- [41] – M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen e M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 3791 (1999).

- [42] – P. Yang, M. Lu, D. Xu, D. Yuan, C. Song e G. Zhou, *Appl. Phys. A* **73**, 1 (2001).
- [43] – F. Urbach, *Phys. Rev.* **92**, 1324 (1953).
- [44] – T. Sekiya, S. Kamei e S. Kurita, *J. Lumin.* **87-89**, 1140 (2000).
- [45] – M. E. Raimondi, L. Marchese, E. Gianotti, T. Maschmeyer, J. M. Seddon e S. Coluccia, *Chem. Commun.* 87 (1999).
- [46] – C. Lamberti, S. Bordiga, D. Arduino, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Spanó, F. Genoni, G. Petrini, A. Carati, F. Villain e G. Vlaic, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6382 (1998).
- [47] – L. Marchese, T. Maschmeyer, E. Gianotti, S. Coluccia e J. M. Thomas, *J. Phys. Chem. B* **101**, 8836 (1997).
- [48] – H. Yamashita, Y. Ichihashi, M. Anpo, M. Hashimoto, C. Louis e M. Che, *J. Phys. Chem.* **100**, 16042 (1996).
- [49] – L. Skuja, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 16 (1998).
- [50] – Y. Kanemitsu, S. Okamoto, M. Otobe e S. Oda, *Phys. Rev. B* **55**, 7375 (1997).
- [51] – S. Banerjee, K. L. Narasimhan e A. Sardesai, *Phys. Rev. B* **49**, 2915 (1994).
- [52] – Y. Kanemitsu, T. Futagi, T. Matsumoto e H. Mimura, *Phys. Rev. B* **49**, 14732 (1994).

# Capítulo 6 – Titanossilicatos dopados com érbio

## Índice

6.1 – Introdução.....	130
6.2 – Novo método de preparação de materiais luminescentes.....	131
6.2.1 – Síntese.....	132
6.2.2 – Permuta iônica.....	133
6.2.3 – Tratamento térmico.....	133
6.3 – Caracterização estrutural.....	134
6.3.1 – Análise térmica diferencial.....	134
6.3.2 – Difracção de raios-X de pós.....	134
6.3.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si.....	136
6.3.4 – Espectroscopia de EXAFS.....	138
6.3.5 – Espectroscopia de Raman.....	147
6.4 – Caracterização óptica.....	149
6.4.1 – Fotoluminescência.....	149
6.4.1.1 – Espectros de excitação.....	149
6.4.1.2 – Espectros de emissão.....	151
6.4.2 – Tempos de Vida.....	162
6.5 – Conclusões.....	163
6.6 – Referências.....	166

## 6.1 – Introdução

No passado, quando se pretendia comunicar a longas distâncias, utilizavam-se cabos coaxiais para a transmissão de sinais analógicos. Devido à forte atenuação e à distorção do sinal, recorria-se ao uso de repetidores regenerativos inseridos regularmente (de 2 em 2 km) ao longo de todo o percurso.

Presentemente, cabe à fibra óptica o transporte da informação. Porém a sua atenuação óptica não dispensa o uso de repetidores electrónicos, embora o espaçamento entre eles tenha aumentado para algumas dezenas de quilómetros. Nas fibras ópticas à base de sílica (Figura 6.1), a 3ª janela de transmissão (ca. 1.54  $\mu\text{m}$ ) é vulgarmente utilizada porque apresenta a menor atenuação.

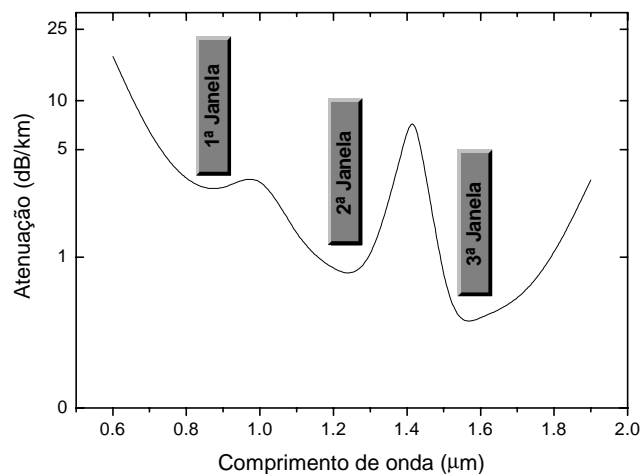


Figura 6.1 – Atenuação óptica da sílica.

O aparecimento de amplificadores de fibra óptica dopada com érbio (genericamente denominados por EDFA, *Erbium Doped Fiber Amplifiers*) em 1987 [1], abriu caminho à realização e ao estudo de novos materiais vítreos tendo por base a sílica. Uma dessas possíveis combinações é o sistema sílica-titânia.

Os iões  $\text{Er}^{3+}$  apresentam uma luminescência do tipo atómica, proveniente de transições electrónicas entre os estados da configuração 4f incompleta. Em particular, a transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  do primeiro estado excitado para o estado fundamental, emite fótons com um comprimento de onda de ca. 1.54  $\mu\text{m}$  (Figura 6.2), coincidente com a 3ª janela de transmissão da sílica.

Desde 1950 que a *Schott Glasswerke Company* investiga a utilização de filmes do sistema sílica-titânia (via sol-gel) em revestimentos ópticos [2]. Desde então, os titanossilicatos na forma de filme têm sido aplicados no campo da óptica, nomeadamente em lasers de alta potência [3], filtros [4] e células solares [5]. Recentemente, as amostras

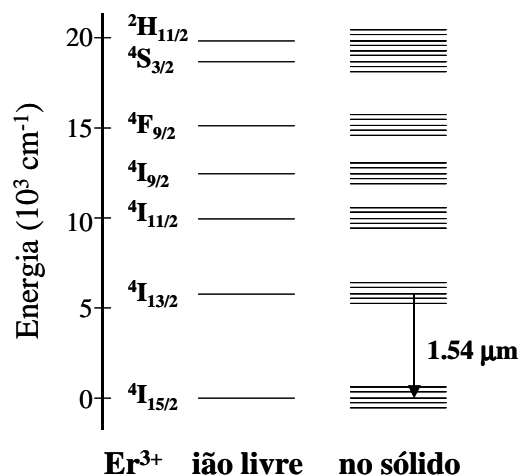
preparadas pelo processo sol-gel do sistema titanossilicato, têm sido amplamente estudadas na preparação de guias de onda planares passivos [6, 7].

Os titanossilicatos preparados via sol-gel também têm demonstrado ser excelentes matrizes hospedeiras para os íons érbio, revelando propriedades luminescentes que podem ter aplicações em dispositivos de óptica integrada, tais como, guias de onda planares activos e amplificadores ópticos [8-11]. A constante procura de novos processos de fabrico e de novos elementos foto-activos [12, 13], levou-nos a desenvolver um novo método de preparação de titanossilicatos dopados com érbio.

Este capítulo relata um novo método de preparação de materiais foto-activos, que consiste na utilização do titanossilicato microporoso ETS-10 dopado com diferentes teores de érbio como precursor de novos materiais luminescentes, i.e., narsarsukite sintética e titanossilicato vítreo, dopados com érbio [14]. Apresenta-se também, um estudo detalhado do ambiente local dos íons  $\text{Er}^{3+}$  no ETS-10, na narsarsukite sintética e no titanossilicato vítreo, utilizando espectroscopias de RMN, EXAFS, Raman e fotoluminescência [14, 15]. A luminescência da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  é também examinada em detalhe, permitindo calcular a energia de fonão associada à frequência de vibração local dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , assim como o respectivo parâmetro de acoplamento electrão-fonão.

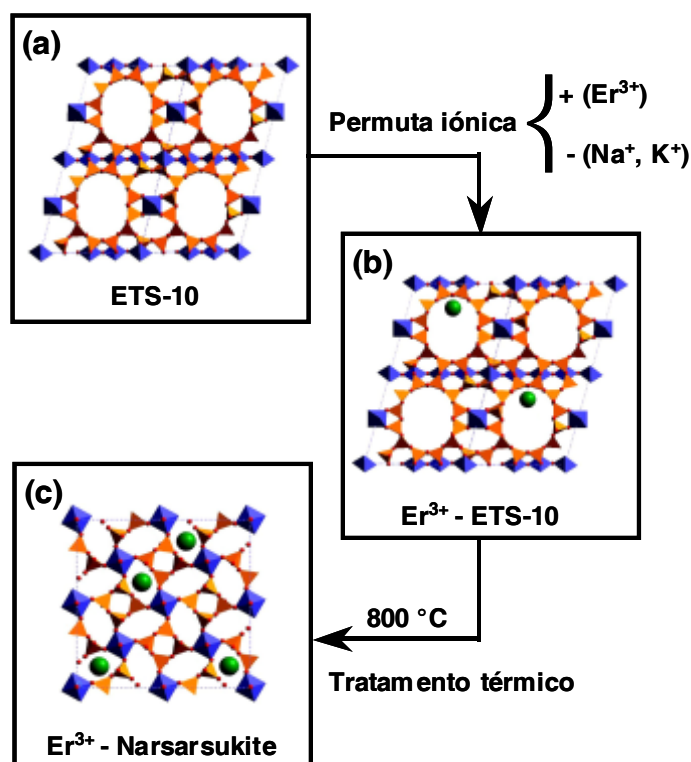
## 6.2 – Novo método de preparação de materiais luminescentes

O desenvolvimento deste método de preparação de amostras luminescentes deve-se ao sucesso da permuta iónica a que o ETS-10 foi submetido, bem como ao conhecimento



**Figura 6.2** – Esquema dos níveis de energia do íon  $\text{Er}^{3+}$  no estado gasoso (ião livre) e no estado sólido.

da sua transformação estrutural relatada no capítulo 5. Pode resumir-se esquematicamente na Figura 6.3 o novo método de preparação de titanossilicatos luminescentes. As principais etapas deste processo são a síntese do ETS-10, a permuta iónica dos cationes  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  que se encontram nos poros do ETS-10 por iões  $\text{Er}^{3+}$ , e o tratamento térmico do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  [14].



**Figura 6.3** – Esquema representativo do novo método de preparação de materiais luminescentes. A azul representam-se os octaedros  $\text{TiO}_6$ , a laranja os tetraedros  $\text{SiO}_4$  e a verde os cationes  $\text{Er}^{3+}$ . Os cationes  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  e as moléculas de água foram omitidos para simplificar a figura. (a) ETS-10, (b) ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , (c) narsarsukite sintética dopada com  $\text{Er}^{3+}$ .

### 6.2.1 – Síntese

A síntese do titanossilicato microporoso ETS-10 segue o procedimento reportado no capítulo 5 desta tese. Refira-se que a amostra de ETS-10 utilizada neste capítulo está contaminada com uma pequena quantidade de quartzo [14].



### 6.2.2 – Permuta iónica

Um exemplo típico do método de permuta iónica utilizado na introdução dos iões de érbio no ETS-10 (razão molar Ti/Er de *ca.* 11; determinada pela técnica de ICP–AES) é o seguinte: 0.070 g de nitrato de érbio (III) penta-hidratado (99.9 %, Sigma-Aldrich) é dissolvido em 250 ml de água destilada. A esta solução são adicionadas 3.94 g de ETS-10, e a suspensão resultante é agitada durante 24 horas a 60 °C. Posteriormente a suspensão é filtrada, obtendo-se um sólido que é lavado cuidadosamente com água destilada, e seco a 110 °C. O material resultante (ETS-10 permutado com Er<sup>3+</sup>) é introduzido numa nova solução de Er<sup>3+</sup> e todo o processo é novamente repetido (2 ° ciclo), após o qual é executado um 3° ciclo de permuta iónica. Conforme se irá mostrar adiante, as análises de difracção de raios-X de pós e de <sup>29</sup>Si MAS RMN mostram que o ETS-10 mantém a sua integridade estrutural após estes tratamentos. Pelo mesmo método, são preparadas duas outras amostras de ETS-10 com razões molares Ti/Er de *ca.* 23 e 9 (determinadas por ICP–AES).

A localização exacta dos iões Er<sup>3+</sup> na estrutura do ETS-10 não foi ainda determinada, no entanto, supõe-se que estes iões devem estar situados próximos das cadeias –O–Ti–O–Ti–O– formadas por octaedros TiO<sub>6</sub>, visto que a estes está associada uma carga –2 (Figura 6.3 b). Refira-se que esta suposição também é suportada pela posição dos catiões de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> (catiões permutados por iões Er<sup>3+</sup>) na estrutura do ETS-10 [16].

Num estudo independente, e recorrendo também ao método de permuta iónica, tentou-se introduzir os iões Er<sup>3+</sup> directamente na narsarsukite sintética (obtida via ETS-10 calcinado a 800 °C). O material resultante não revelou propriedades ópticas interessantes (não se observou emissão por parte dos iões Er<sup>3+</sup>), presumivelmente porque estes não conseguem substituir os catiões Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> presentes na narsarsukite sintética. Por este facto abandonou-se esta via alternativa de preparar materiais luminescentes.

### 6.2.3 – Tratamento térmico

As amostras de ETS-10 dopadas com Er<sup>3+</sup> foram colocadas num cadinho de platina e submetidas a diferentes tratamentos térmicos num forno em atmosfera de ar. O programa

utilizado consistiu numa taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até à temperatura desejada (700 – 1200 °C) seguida de um patamar de três horas.

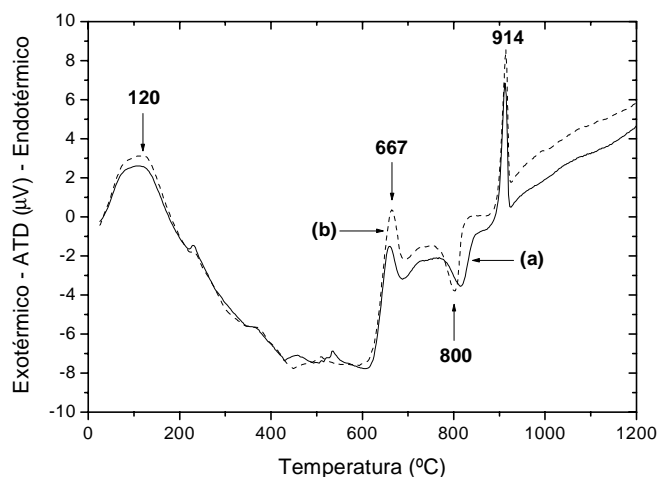
### 6.3 – Caracterização estrutural

#### 6.3.1 – Análise térmica diferencial

A Figura 6.4 apresenta as curvas de análise térmica diferencial do ETS-10 e do ETS-10 dopado com Er<sup>3+</sup> (Ti/Er=23).

Como se pode observar, as curvas são muito semelhantes.

Contudo, verifica-se que o espectro do ETS-10 dopado com Er<sup>3+</sup> apresenta um desvio de 20 °C (para temperaturas inferiores) na posição do pico associado à cristalização da narsarsukite (*ca.* 820 °C). Os picos endotérmicos situados a *ca.* 120, 667 e 914 °C são atribuídos, respectivamente, à perda de água, ao colapso estrutural do ETS-10, e à fusão da narsarsukite.



**Figura 6.4** – Análise térmica diferencial do (a) ETS-10 e do (b) ETS-10 dopado com Er<sup>3+</sup> (Ti/Er=23). Os valores assinalados dizem respeito à curva (b).

#### 6.3.2 – Difraccção de raios-X de pós

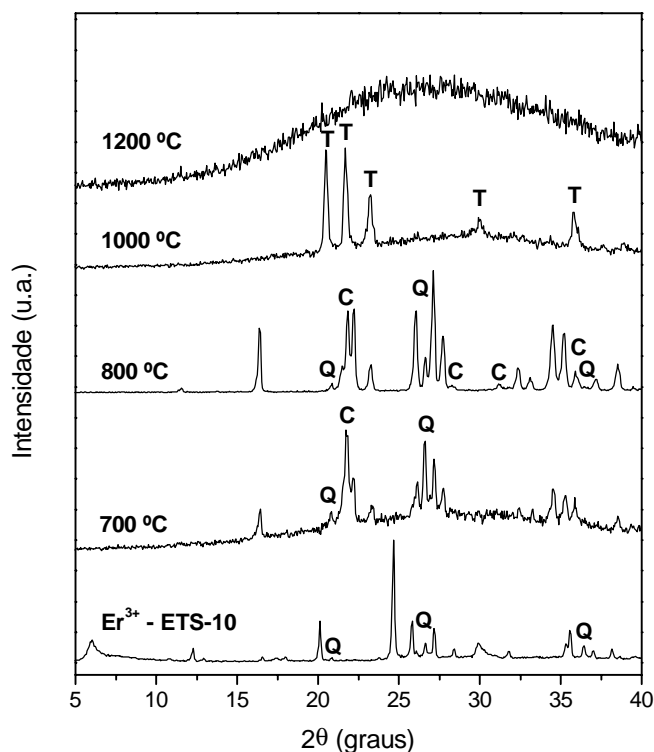
A Figura 6.5 apresenta os difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com Er<sup>3+</sup> (Ti/Er=23) quando calcinado a diferentes temperaturas. Como se pode observar, o comportamento é semelhante ao descrito no estudo da transformação estrutural do ETS-10

(secção 5.4.2.2). No entanto, o difractograma de raios-X de pós da amostra de ETS-10 dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinada a 700 °C já apresenta indícios da presença de uma quantidade significativa de narsarsukite. Este resultado, aliado aos dados da análise térmica diferencial (pico a *ca.* 800 °C), sugere que a presença de íões  $\text{Er}^{3+}$  nos poros do ETS-10 o torna mais predisposto à decomposição térmica, e à consequente cristalização prematura na fase de narsarsukite.

A Figura 6.6 apresenta os difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com diferentes quantidades de  $\text{Er}^{3+}$ . Conforme foi referido, o ETS-10 apresenta uma pequena quantidade de quartzo. O aumento da quantidade de érbio não provoca danos no ETS-10, conservando assim a sua integridade estrutural. No entanto, quando se aumenta a quantidade de érbio nas amostras de narsarsukite (obtidas via ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e calcinado a 800 °C) (Figura 6.7), aumenta também a quantidade de impurezas siliciosas, nomeadamente a cristobalite e o quartzo.

A origem destas impurezas deve-se possivelmente à mistura do ETS-10 com a solução ácida de érbio, que provoca uma pequena destruição na estrutura deste.

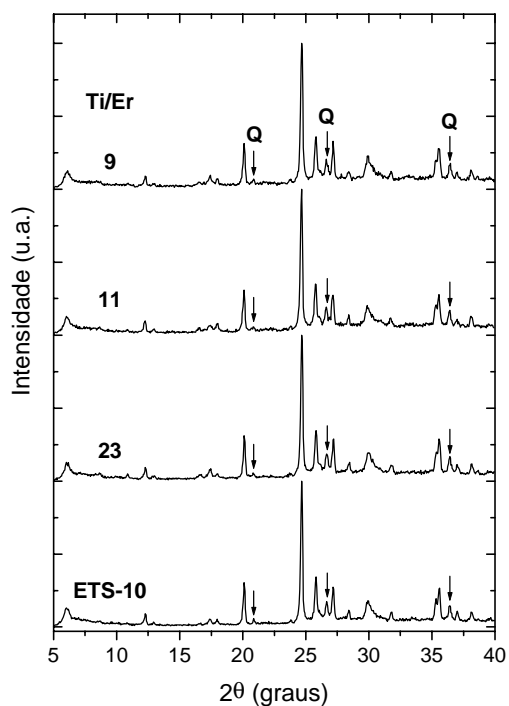
A determinação da influência da dopagem com  $\text{Er}^{3+}$  no tamanho da célula unitária da narsarsukite foi feita recorrendo a uma mistura das amostras com um padrão, neste caso, silício em pó. Verificou-se então que a amostra de narsarsukite com maior quantidade de  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=9) apresenta um volume da célula unitária ( $V=949.8 \text{ \AA}^3$ ) *ca.* 1.5 % maior do



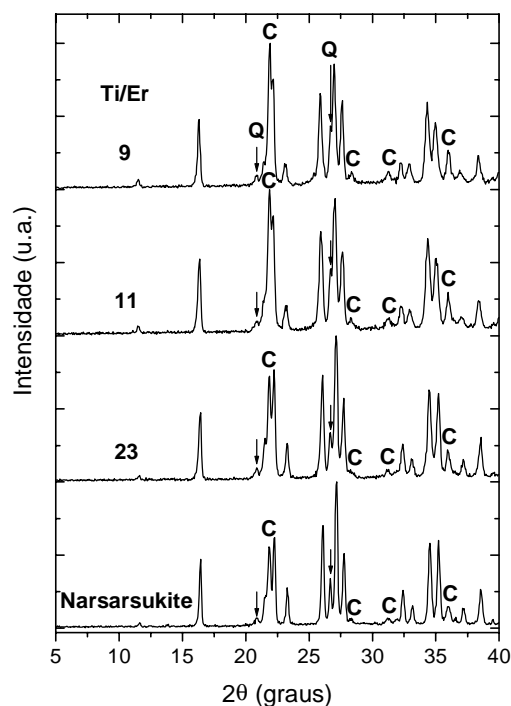
**Figura 6.5** – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinado às temperaturas indicadas. Q, C, e T indicam, respectivamente, as reflexões das impurezas de quartzo, cristobalite e tridimite.

que o da narsarsukite não dopada ( $V=936.6 \text{ \AA}^3$ ). Concluímos então que a estrutura da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  apresenta apenas uma ligeira distorção.

Para as amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ , foram também realizados estudos *in situ* de difracção de raios-X de pós em função da temperatura (77 – 300 K) (não apresentados). Desta análise verifica-se que não ocorre qualquer transformação estrutural a baixa temperatura.



**Figura 6.6** – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , com os quocientes molares Ti/Er indicados. Q indica as reflexões das impurezas de quartzo.

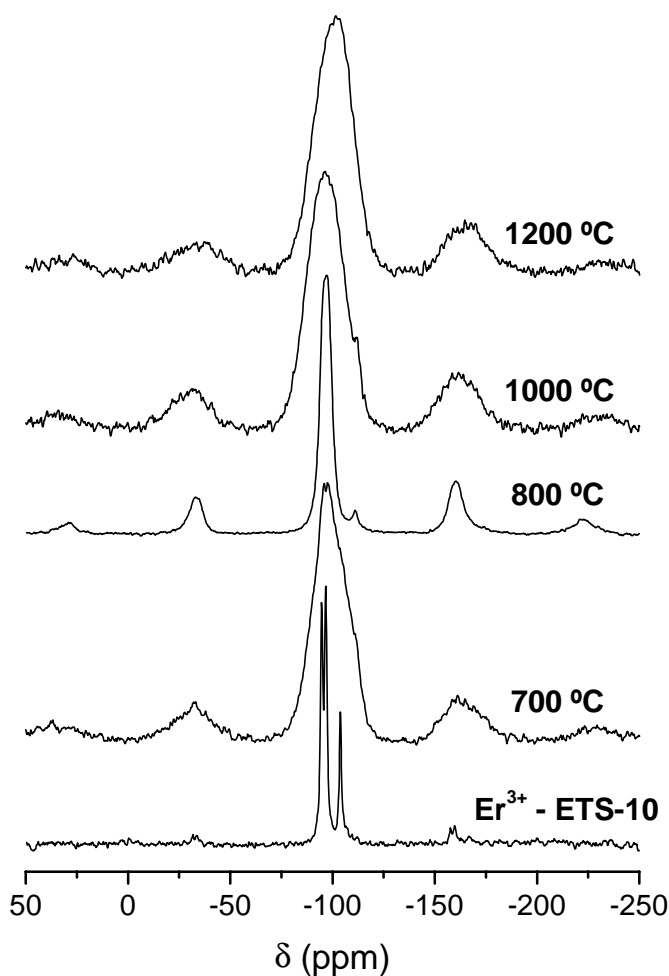


**Figura 6.7** – Difractogramas de raios-X de pós da narsarsukite e da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , com os quocientes molares Ti/Er indicados. Q e C indicam, respectivamente, as reflexões das impurezas de quartzo e cristobalite.

### 6.3.3 – Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23), e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinado a diferentes temperaturas são apresentados na Figura 6.8. Conforme se pode observar, a

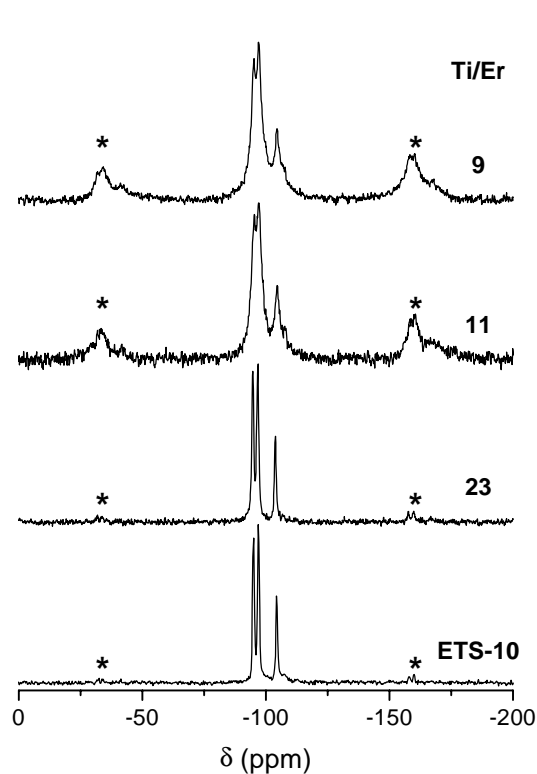
posição das ressonâncias detectadas em cada espectro é coincidente com a das amostras não dopadas (Figura 5.7), além disso todos os espectros dos titanossilicatos apresentam bandas laterais de rotação. Verifica-se também por comparação com a amostra de ETS-10 calcinada a 700 °C, que a amostra dopada já apresenta indício da presença de narsarsukite.



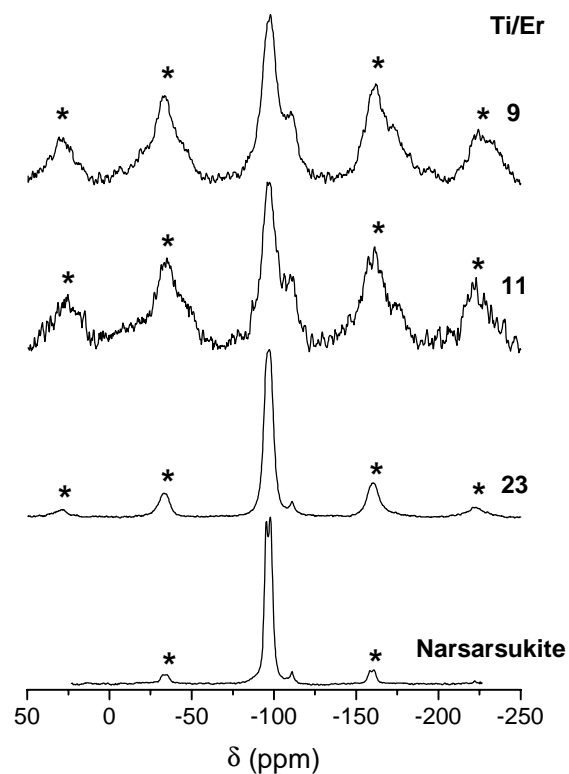
**Figura 6.8** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinado às temperaturas indicadas.

As Figuras 6.9 e 6.10 apresentam, respectivamente, os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 dopado com diferentes quantidades de  $\text{Er}^{3+}$  e da narsarsukite dopada com diferentes percentagens de  $\text{Er}^{3+}$ . As ressonâncias detectadas nestes espectros foram já atribuídas no capítulo 5, secção 5.4.2.3. Como se pode observar, à medida que a quantidade de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta, as ressonâncias de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN das amostras alargam consideravelmente, e as suas bandas laterais aumentam de intensidade. Este facto é uma

indicação clara de que as estruturas do ETS-10 e da narsarsukite contêm centros paramagnéticos de  $\text{Er}^{3+}$  cujo número aumenta com o aumento do teor em  $\text{Er}^{3+}$ .



**Figura 6.9** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  com os quocientes molares Ti/Er indicados. Os asteriscos assinalam as bandas laterais de rotação.



**Figura 6.10** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS da narsarsukite e da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  com os quocientes molares Ti/Er indicados. Os asteriscos assinalam as bandas laterais de rotação.

### 6.3.4 – Espectroscopia de EXAFS

Embora as características luminescentes destes novos titanossilicatos dopados com érbio sejam interessantes [14, 15], pouco se conhece sobre a estrutura local dos iões opticamente activos. Uma avaliação precisa do seu potencial de aplicação em electrónica e telecomunicações requer o conhecimento da estrutura local que rodeia os iões lantanídeos que, por sua vez, determina a sua luminescência. A espectroscopia de EXAFS fornece

informação acerca do ambiente local de um dado átomo, nomeadamente o número e tipo de vizinhos, as distâncias inter-atômicas, e a desordem estrutural [17]. Até ao momento, poucos estudos foram realizados sobre a coordenação local do catião, combinando as espectroscopias de EXAFS e de fotoluminescência [18-25].

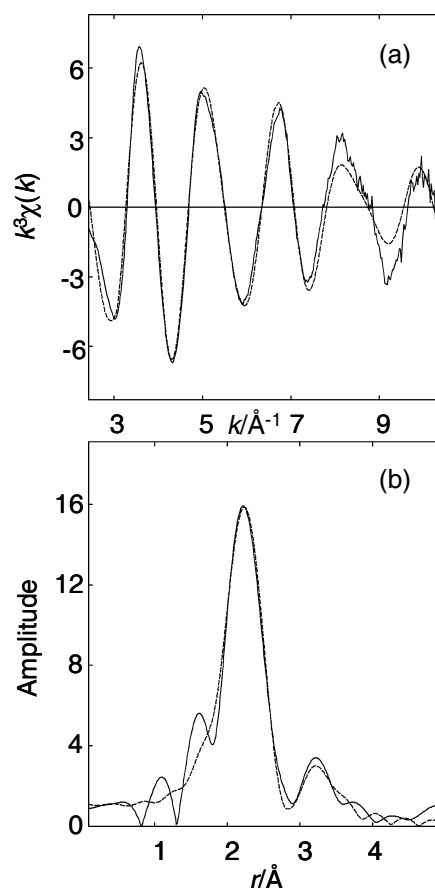
As experiências que permitiram determinar a estrutura fina para além do limiar de absorção de raios-X (EXAFS, *Extended X-ray absorption fine structure*) do nível  $L_{III}$  dos iões de érbio foram realizadas pelo Doutor Martyn Pillinger na estação BM29 do *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF), em Grenoble, França.

A Figura 6.11 apresenta os espectros de transmissão de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  multiplicados por um factor  $k^3$ , assim como a respectiva transformada de Fourier, da amostra de ETS-10 dopada com  $Er^{3+}$  (Ti/Er=9). Verifica-se que estes espectros (registados a 50 K), assim como os obtidos a 300 K, apresentam uma qualidade satisfatória até  $10.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Os dados obtidos à temperatura ambiente (300 K) foram razoavelmente ajustados a 8.9 átomos de oxigénio situados na primeira esfera de coordenação distanciados  $2.33 \text{ \AA}$  dos átomos de érbio (Tabela 6.1, ajuste A). Este ajuste provavelmente inclui moléculas de água de hidratação e oxigénios da rede. Estes valores são muito semelhantes aos obtidos num recente estudo de espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) da estrutura dos catiões de ítrio hidratados (III) no estado vítreo e líquido [26]. Refira-se que esta comparação é válida porque a estrutura química do  $Y^{3+}$  é semelhante à do  $Er^{3+}$ , já que estes dois iões possuem um raio iónico similar quando coordenados a 8 vizinhos ( $1.02$  e  $1.00 \text{ \AA}$ , respectivamente). Um resultado semelhante obtido por medidas de EXAFS foi apresentado por Berry e colaboradores para o zeólito Y permutado com  $Eu^{3+}$  [27]. Estes autores mostram que a estrutura do ião terra rara hidratado é semelhante à encontrada em soluções aquosas de  $Eu^{3+}$ . O importante factor de Debye-Waller ( $2\sigma^2$ ) obtido para a esfera de coordenação érbio-oxigénio ( $0.03 \text{ \AA}^2$ ) indica uma substancial desordem térmica e/ou estática. O ajuste dos espectros registados a baixa temperatura (50 K) resultou numa igual distância Er-O, no entanto o número de coordenação do  $Er^{3+}$  diminuiu ligeiramente para 8.2 átomos de oxigénio. O factor Debye-Waller apenas diminuiu para  $0.02 \text{ \AA}^2$ , o que revela uma considerável dispersão nas distâncias Er-O. Os ajustes teóricos feitos aos espectros de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  da amostra de ETS-10 dopado com  $Er^{3+}$  (Ti/Er=9) quando registados a alta (300 K) e baixa (50 K) temperatura, foram substancialmente melhorados pela inclusão de uma segunda esfera de coordenação,

resultando num decréscimo de 35–40 % (Tabela 6.1, ajuste B, Figura 6.11) no índice de ajuste ( $FI$ ). Esta segunda esfera de coordenação é formada por 1.25–1.5 átomos de titânio distanciados 3.30–3.32 Å dos iões  $Er^{3+}$ .

Este resultado está de acordo com as previsões de que os iões  $Er^{3+}$  permutados residem perto dos octaedros  $TiO_6$  carregados negativamente [14]. A existência desta segunda esfera sugere que alguns iões  $Er^{3+}$  estão parcialmente ligados a átomos de oxigénio da estrutura do ETS-10. Resultados análogos foram anteriormente obtidos para alguns zeólitos Y permutados com  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$  [27, 28], e zeólitos A permutados com  $Eu^{3+}$  [22]. A análise de raios-X de cristal único do ETS-10 sintetizado só com iões  $Na^+$  foi recentemente relatada, tendo-se descoberto que os catiões de sódio ocupam duas posições não equivalentes dentro das cavidades formadas por anéis de 7 e 12 lados [29]. Numa das posições o sódio tem 2 átomos de titânio vizinhos distanciados de 3.15 Å, enquanto que na outra tem dois átomos de titânio a 3.20 Å. A distância  $Er \cdots Ti$  de 3.3 Å obtida por EXAFS para o ETS-10 dopado com  $Er^{3+}$  parece então ser plausível, sugerindo que no ETS-10 os iões de  $Na^+$  são substituídos pelos iões  $Er^{3+}$ .

A análise por EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  dos espectros registados a 50 e 300 K da amostra de ETS-10 dopada com  $Er^{3+}$  ( $Ti/Er=23$ ), apresenta uma qualidade satisfatória até  $8.8 \text{ \AA}^{-1}$ . À temperatura ambiente, esta análise apresenta resultados relativos à primeira



**Figura 6.11** – (a) Espectro de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  registado a 50 K e multiplicado por um factor  $k^3$ , da amostra de ETS-10 dopada com  $Er^{3+}$  ( $Ti/Er=9$ ). (b) Transformada de Fourier. A linha sólida representa os dados experimentais e a linha a tracejado o ajuste teórico B (Tabela 6.1).



---

esfera de coordenação semelhantes aos obtidos para as amostras com maior conteúdo em érbio (Tabela 6.1). Apenas para os dados recolhidos a baixa temperatura foi possível ajustar uma esfera adicional com 1.25 átomos de titânio a 3.33 Å.

Os espectros de absorção de raios-X da amostra de ETS-10 dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) e calcinada a 700 °C também foram registados a 50 e 300 K. Em ambos os casos as análises à primeira esfera de coordenação deram 6.8 átomos de oxigénio a 2.27 Å (Tabela 6.2). Não se verificaram melhorias aceitáveis nos ajustes teóricos pela inclusão de esferas adicionais.

Nas tabelas 6.1 e 6.2 apresentam-se os parâmetros estruturais obtidos dos ajustes aos dados de EXAFS no limiar  $L_{\text{III}}$  do  $\text{Er}^{3+}$ , das amostras de ETS-10 dopadas com diferentes percentagens de  $\text{Er}^{3+}$ , e das amostras de ETS-10 dopadas com diferentes percentagens de  $\text{Er}^{3+}$  e calcinadas a diferentes temperaturas.

No apêndice desta tese apresentam-se todos os restantes espectros de EXAFS e de transformada de Fourier das amostras que são mencionadas nas tabelas 6.1 e 6.2.

**Tabela 6.1** – Parâmetros estruturais obtidos dos dados de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  da amostra de ETS-10 dopada com  $Er^{3+}$ .

Amostra	<sup>a</sup> $T$ (K)	<sup>b</sup> $S$	Ajuste	<sup>c</sup> $A$	<sup>d</sup> $CN$	<sup>e</sup> $r/\text{Å}$	<sup>f</sup> $2\sigma^2/\text{Å}^2$	<sup>g</sup> $EF/eV$	<sup>h</sup> $R(\%)$	
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=9)	300	2	A	O	8.9(2)	2.331(5)	0.0296(10)	-7.9(3)	23.4	
				B	O	8.9(2)	2.330(4)	0.0294(8)	-7.8(3)	16.7
				Ti	1.5(2)	3.303(10)	0.0235(28)			
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=9)	50	1	A	O	8.2(2)	2.330(5)	0.0212(10)	-7.9(4)	25.6	
				B	O	8.2(2)	2.331(4)	0.0211(8)	-8.0(3)	20.3
				Ti	1.25(20)	3.318(11)	0.0149(26)			
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	300	2	A	O	8.9(3)	2.333(8)	0.0309(16)	-7.5(5)	30.8	
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	50	2	A	O	8.7(3)	2.344(6)	0.0254(13)	-8.0(5)	26.0	
				B	O	8.7(3)	2.340(5)	0.0251(11)	-7.8(4)	21.7
				Ti	1.25(21)	3.326(13)	0.0126(35)			

<sup>a</sup>  $T$  = Temperatura de registro. <sup>b</sup>  $S$  = Número de espectros registrados. <sup>c</sup>  $A$  = Tipo de átomo. <sup>d</sup>  $CN$  = Número de coordenação. <sup>e</sup>  $r$  = Distância inter-atômica. O desvio padrão é dado entre parêntesis. O menor erro associado ao número de coordenação e à distância para as esferas de coordenação bem definidas é estimado respectivamente em 20 % e 1.5 %. <sup>f</sup> Factor de Debye-Waller;  $\sigma$  = raiz quadrada do quadrado do desvio da distância inter-atômica em torno de  $r$ . <sup>g</sup>  $EF$  = Energia de Fermi determinada no ponto de inflexão relativamente à calculada para vácuo zero. <sup>h</sup>  $R$  = Qualidade do ajuste.

**Tabela 6.2** – Parâmetros estruturais obtidos dos dados de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  da amostra de ETS-10 dopada com  $Er^{3+}$  e calcinada a diferentes temperaturas.

Amostra	<sup>a</sup> CT/°C	T/K	S	Ajuste	A	CN	r/Å	$2\sigma^2/\text{Å}^2$	EF/eV	R(%)
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	700	300	2	A	O	6.8(3)	2.273(8)	0.0214(16)	-8.8(7)	30.0
ETS-10 dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	700	50	1	A	O	6.8(3)	2.270(8)	0.0152(14)	-8.6(7)	29.5
Narsarsukite dopada com $Er^{3+}$ (Ti/Er=9)	800	50	1	A	O	6.0(3)	2.194(6)	0.0086(10)	-7.1(7)	37.7
				B	O	6.0(2)	2.196(4)	0.0082(7)	-7.7(4)	22.6
					Si	5.0(5)	3.777(7)	0.0094(16)		
Narsarsukite dopada com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	800	50	2	A	O	6.0(4)	2.172(9)	0.0073(17)	-6.6(10)	38.3
				B	O	6.0(3)	2.173(7)	0.0068(14)	-6.9(8)	32.2
					Si	5.0(9)	3.732(18)	0.0127(45)		
Titanossilicato vítreo dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=9)	1200	300	2	A	O	6.0(3)	2.241(7)	0.0197(13)	-7.6(6)	32.8
Titanossilicato vítreo dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=9)	1200	50	1	A	O	6.3(2)	2.244(6)	0.0171(10)	-7.7(5)	27.6
Titanossilicato vítreo dopado com $Er^{3+}$ (Ti/Er=23)	1200	50	2	A	O	7.0(2)	2.239(6)	0.0160(11)	-6.8(5)	24.4

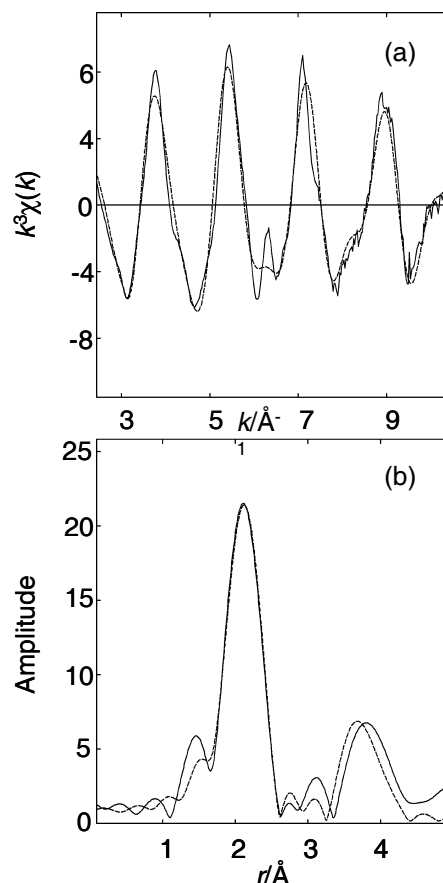
<sup>a</sup> CT = Temperatura de calcinação das amostras de ETS-10 dopadas com  $Er^{3+}$ .

A narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=9), obtida via ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  e calcinado a 800 °C, apresenta espectros de EXAFS e de transformada de Fourier distintos dos obtidos para as amostras calcinadas a 700 °C (Figura 6.12).

São evidentes dois picos na transformada de Fourier correspondentes à retro-dispersão nos átomos da primeira e segunda esfera de coordenação. Analisando a primeira esfera de coordenação verifica-se que o índice de ajuste é mínimo para 6 átomos de oxigénio a 2.20 Å (Tabela 6.2, ajuste A). A qualidade do factor  $R$  foi posteriormente melhorada de 37.7 para 22.6 %, pela inclusão de uma segunda esfera de coordenação a 3.78 Å composta por 5 átomos de silício (Tabela 6.2, ajuste B,  $2\sigma^2=0.009 \text{ \AA}^2$ ). A distância Er...Si parece razoável para a ligação Er–O–Si, embora seja necessária uma distância Si–O longa e /ou um ângulo Si–O–Er elevado.

As amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  não apresentam evidência de correlações Er...Er na ordem local, e não se observa nenhuma esfera de coordenação a 3.5 Å, característica de ambientes do tipo  $\text{Er}_2\text{O}_3$  [30]. A distância média da ligação Er–O é significativamente mais curta do que a do  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (6 oxigénios a 2.26 Å [30],  $2\sigma^2=0.012 \text{ \AA}^2$ ).

Além disso, o baixo factor de Debye-Waller para esta esfera de coordenação indica uma pequena dispersão na distância, sugerindo o domínio de uma família de sítios de érbio.



**Figura 6.12** – (a) Espectro de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $\text{Er}^{3+}$  registado a 50 K e multiplicado por um factor  $k^3$ , da amostra de narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=9). (b) Transformada de Fourier. A linha sólida representa os dados experimentais e a linha a tracejado o ajuste teórico B (Tabela 6.2).

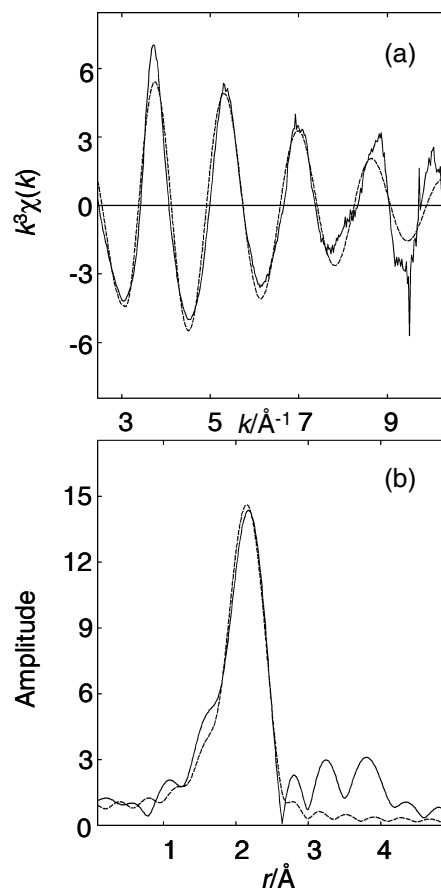
Espécies análogas foram identificadas anteriormente em sílica amorfa dopada com érbio e co-dopada com oxigénio ( $a\text{-SiO}_x\text{:H}$ ) [31]. Num outro estudo de EXAFS verificou-se que o érbio em aluminossilicatos vítreos tem como primeiros vizinhos 6.4 oxigénios a uma distância de 2.22 Å, mas com um factor Debye-Waller bastante maior ( $0.031 \text{ \AA}^2$ ) [23]. A localização exacta das unidades de  $\text{ErO}_6$  dentro da rede hospedeira reveste-se de um considerável interesse. Os espectros de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN do estado sólido das amostras de narsarsukite dopadas com diferentes quantidades de  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 6.10) fornecem clara evidência de que os iões de érbio estão localizados na sua estrutura. Estes resultados são coincidentes com os obtidos pelos espectros de fotoluminescência e de Raman que irão ser posteriormente apresentados neste capítulo [14, 15].

Na narsarsukite mineral os catiões sódio estão localizados em pequenas cavidades, tendo como vizinhos sete oxigénios a distâncias entre 2.39 e 2.72 Å, dois átomos de silício a 3.2 Å, e dois átomos de titânio a 3.3 Å. Parece então improvável que os iões  $\text{Er}^{3+}$  estejam predominantemente localizados em cavidades normalmente ocupadas por iões sódio. Outra possibilidade a considerar é a de que os iões érbio substituam os átomos de titânio na rede da narsarsukite. Foi anteriormente relatada a ocorrência de substituição parcial de  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  na estrutura da narsarsukite [32]. Também é conhecido que os iões érbio podem substituir os sítios do titânio em várias estruturas de óxidos, como por exemplo, em  $\text{RbTiOAsO}_4$  [33]. No mineral narsarsukite, os octaedros  $\text{TiO}_6$  partilham os cantos formando cadeias infinitas. Os octaedros estão distorcidos, apresentando uma distância Ti–O curta (1.90 Å) e outra longa (2.07 Å) nas ligações Ti–O–Ti, assim como quatro ligações Ti–O distanciadas de 1.97 Å [34]. Na segunda esfera de coordenação há 4 átomos de silício a 3.33 Å, 1 átomo de titânio a 3.81 Å e 1 átomo de titânio a 4.14 Å [34]. Análises pormenorizadas de EXAFS no limiar  $L_{\text{III}}$  do  $\text{Er}^{3+}$  à amostra de narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , validam a existência de uma segunda esfera de coordenação composta por átomos de titânio a cerca de 4 Å. Por conseguinte, foi obtido um ajuste razoável ( $R=27.5 \%$ ) com 6 oxigénios a 2.19 Å, pertencentes à primeira esfera de coordenação, e 2 titânios a 3.99 Å pertencentes à segunda esfera de coordenação [35]. No entanto, o factor de Debye-Waller é pequeno ( $0.003 \text{ \AA}^2$ ) e afectado de um grande erro estatístico (70 %). A estatística foi melhorada aumentando o número de átomos de titânio na segunda esfera de coordenação para 6 [36]. A inclusão de esferas de coordenação compostas por átomos de silício e de titânio produziu o melhor ajuste dos dados ( $R=21.0 \%$ ), mas novamente, os

erros estatísticos foram inaceitavelmente elevados [37]. Futuros estudos de EXAFS no limiar K do  $Ti^{4+}$  poderão ou não confirmar a existência de uma correlação  $Ti \cdots Er$  a 4 Å.

Os espectros de EXAFS da narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$  ( $Ti/Er=23$ ) foram analisados até  $8.8 \text{ \AA}^{-1}$ . Apesar da inferior qualidade dos dados (originando maiores erros estatísticos), o ajuste das curvas apresenta um resultado médio semelhante ao observado na amostra com maior quantidade de érbio (Tabela 6.2). A principal diferença é que o resultado do ajuste final das distâncias  $Er-O$  e  $Er \cdots Si$  é ligeiramente inferior ( $2.17$  e  $3.73 \text{ \AA}$ , respectivamente).

Os titanossilicatos vítreos dopados com érbio produzidos pela calcinação do ETS-10 dopado com  $Er^{3+}$  a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ , também originam diferentes espectros de EXAFS. Analisando a primeira esfera de coordenação do titanossilicato vítreo dopado com  $Er^{3+}$  ( $Ti/Er=9$ ) (50 K) verifica-se que o índice de ajuste é mínimo para 6 átomos de oxigénio distanciados  $2.24 \text{ \AA}$  dos iões  $Er^{3+}$  ( $2\sigma^2=0.017 \text{ \AA}^2$ ) (Figura 6.13). No entanto, não se identifica mais nenhuma esfera de coordenação bem definida. A comparação destes factores Debye-Waller com os encontrados para a narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$  indica uma grande dispersão nas distâncias  $Er-O$ , consistente com a natureza amorfa da amostra.



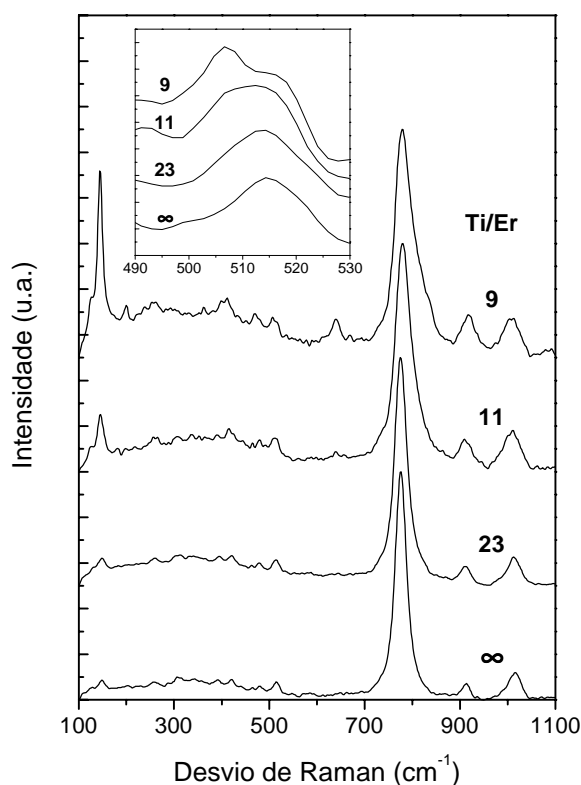
**Figura 6.13** – (a) Espectro de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  registado a 50 K e multiplicado por um factor  $k^3$ , do titanossilicato vítreo dopado com  $Er^{3+}$  ( $Ti/Er=9$ ). (b) Transformada de Fourier. A linha sólida representa os dados experimentais e a linha a tracejado o ajuste teórico A (Tabela 6.2).

### 6.3.5 – Espectroscopia de Raman

A caracterização vibracional de todos os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  foi realizada recorrendo às espectroscopias de Raman e de infravermelho. Exceptuando os espectros de Raman da narsarsukite dopada, verifica-se que os modos vibracionais dos titanossilicatos dopados e não dopados são iguais, tendo estes últimos sido já previamente identificados nas secções 5.4.2.5 e 5.4.2.6. A narsarsukite dopada apresenta novos modos vibracionais detectados por espectroscopia de Raman que são favorecidos com o aumento da percentagem de  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 6.14).

O espectro de FT-Raman da narsarsukite, conforme foi referido no capítulo 5, é dominado por um pico a *ca.*  $775\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibrações do tipo elongação Ti–O das unidades de  $\text{TiO}_6$  [38]. As amostras dopadas apresentam picos de anatase situados a *ca.*  $144$ ,  $200$  e  $399\text{ cm}^{-1}$  atribuídos a vibrações do tipo elongação O–Ti–O, e a  $639\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibrações do tipo elongação da ligação Ti–O [39]. Outro pico situado a *ca.*  $125\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a um fonão de superfície de nanocristais de anatase inseridos na rede da narsarsukite [40]. A presença de pequenas cristalites de anatase ( $\leq 10\text{ nm}$ ) é indicada pela razão das intensidades do fonão de superfície (*ca.*  $125\text{ cm}^{-1}$ ) e o pico principal da anatase (*ca.*  $144\text{ cm}^{-1}$ ) [40].

Deve salientar-se que não se observam nenhuma reflexões de raios-X associadas à presença de anatase nas amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 6.7). A largura a meia altura (FWHM) do pico principal a  $775\text{ cm}^{-1}$  da amostra de narsarsukite não dopada



**Figura 6.14** – Espectros de FT-Raman da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , com os quocientes Ti/Er indicados.

(Ti/Er=∞) aumenta com o aumento do teor em Er<sup>3+</sup>, verificando-se um alargamento de *ca.* 20 cm<sup>-1</sup> para a amostra com Ti/Er=9. O aumento da largura a meia altura do pico a 775 cm<sup>-1</sup> e o aumento da intensidade dos picos de anatase à medida que o conteúdo em érbio aumenta, sugere que na rede da narsarsukite ocorre uma substituição isomórfica do Ti<sup>4+</sup> por Er<sup>3+</sup>. De facto, a substituição isomórfica na rede dos titanossilicatos é às vezes acompanhada por um alargamento e um ligeiro desvio na banda de Raman situada a 775 cm<sup>-1</sup> [41]. Por outro lado, após a inserção do érbio, o titânio expulso é segregado formando uma fase rica em TiO<sub>2</sub> que posteriormente cristaliza na forma de anatase. A Figura 6.14 também mostra que à medida que o conteúdo em Er<sup>3+</sup> aumenta, uma nova banda surge a *ca.* 507 cm<sup>-1</sup>, em detrimento de uma outra a *ca.* 515 cm<sup>-1</sup> atribuída a vibração do tipo elongação Ti–O [38, 39]. Esta nova banda está possivelmente relacionada com vibrações que envolvem directamente o ião lantanídeo (Er–O), uma vez que semelhantes frequências igualmente atribuídas a vibrações locais envolvendo o ião terra rara, também foram detectadas noutras amostras [42, 43]. Refira-se que esta atribuição também está de acordo com os resultados obtidos por EXAFS (secção 6.3.4) que indicam que os átomos de titânio na narsarsukite são substituídos pelos iões de Er<sup>3+</sup> formando ligações do tipo Ti–O–Er e Si–O–Er. Por outro lado, a análise relativa ao surgimento de um nova banda localizada a mais baixa frequência pode ser feita considerando um modelo simples de massas pontuais interligadas por molas [43]. Considere-se então duas pequenas fracções Ti–O–Er e Ti–O–Ti das longas cadeias –O–Ti–O–Ti–O– existentes, respectivamente, na narsarsukite dopada e não dopada. Então, de acordo com este modelo e sabendo que a frequência de vibração da mola para o caso de um oscilador harmónico simples é dada por:

$$\omega = \sqrt{k/m} \quad (6.1)$$

onde *k* é a constante elástica da mola e *m* é a massa, facilmente se verifica que a frequência de vibração Er–O é menor do que a Ti–O, uma vez que o ião lantanídeo é mais pesado do que os iões da rede. Refira-se ainda que esta atribuição é enfatizada pelo resultado obtido no calculo da energia vibracional, a partir dos espectros de excitação da narsarsukite dopada com Er<sup>3+</sup>, apresentados mais à frente.



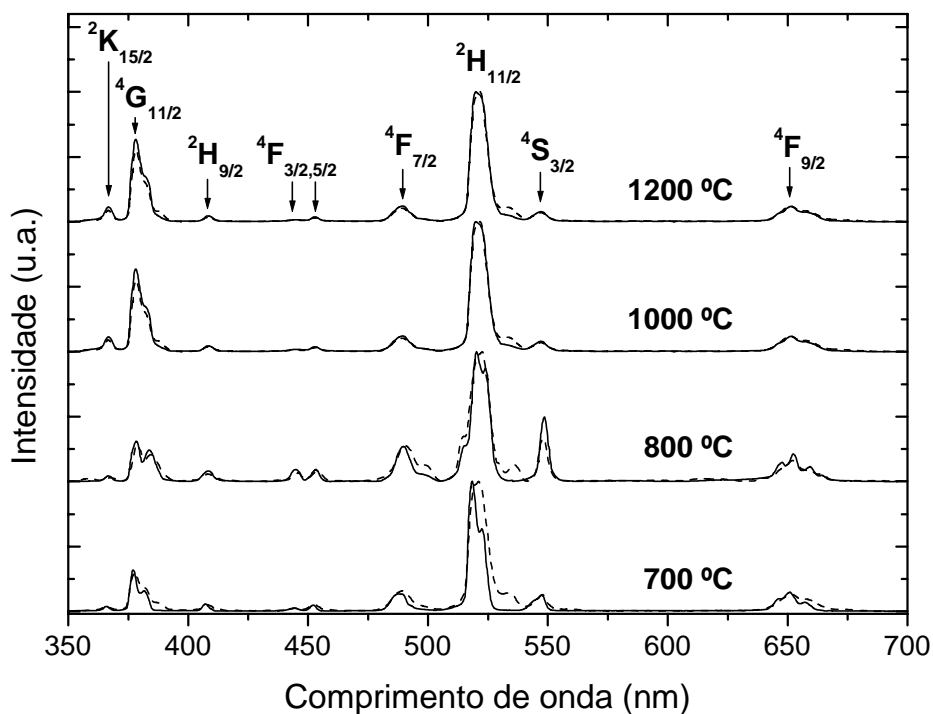
## 6.4 – Caracterização óptica

Refira-se que os valores dos índices de refração e das energias de hiato foram determinados para todas as amostras dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , apresentando valores idênticos aos titanossilicatos não dopados (secção 5.4.3).

### 6.4.1 – Fotoluminescência

#### 6.4.1.1 – Espectros de excitação

A Figura 6.15 apresenta os espectros de excitação das amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  calcinadas a várias temperaturas (700 – 1200 °C).



**Figura 6.15** – Espectros de excitação monitorizados a 1542 nm das amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) e calcinadas às temperaturas indicadas. As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros registadas a 14 e 300 K.

De um modo geral todos os espectros apresentam picos estreitos ( $\text{FWHM} \leq 4 \text{ nm}$ ) atribuídos a transições intra- $4f^{11}$  entre o nível  $^4I_{15/2}$  e os níveis  $^4F_{9/2, 7/2, 5/2, 3/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ ,  $^2H_{11/2, 9/2}$ ,  $^4G_{11/2}$  e  $^2K_{15/2}$ , assim como bandas laterais mais largas associadas a componentes vibrónicas anti-Stokes assistidas por fonões. Estas bandas são observadas nas regiões de baixa energia das transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$  ( $\Delta J=2$ ) [42, 44-47]. De facto, a excitação anti-Stokes verifica-se quando se observa emissão proveniente de um determinado estado localizado a uma energia mais alta do que a utilizada na sua excitação. Como se pode observar, a intensidade integrada destas bandas vibrónicas aumenta com o aumento da temperatura, contrastando com o que acontece às transições electrónicas intra- $4f^{11}$ .

A narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , apresenta para além das referidas bandas vibrónicas, uma banda lateral adicional situada na zona de mais baixa energia da transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  (Figura 6.15) [15]. A presença desta banda lateral vibrónica ( $\Delta J=4$ ) viola as regras de selecção das transições características dos iões lantanídeos [48-51]. Violações similares, geralmente associadas a modos de vibração inactivos no infravermelho, foram observadas para o  $\text{Pr}^{3+}$  ( $^3H_4 \rightarrow ^3P_0$ ) [49, 50],  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^7F_0 \rightarrow ^5D_4$ ) [51, 52] e  $\text{Tm}^{3+}$  ( $^1D_2 \rightarrow ^3H_6$ ) [50].

A energia do fonão associado às bandas laterais vibrónicas é estimada pela diferença entre a sua energia e a das transições electrónicas correspondentes. Os espectros dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  apresentados na Figura 6.15, permitiram por este meio, calcular os valores para as duas bandas vibrónicas associadas às transições  $^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$  e  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4G_{11/2}$ , estando estes compreendidos entre *ca.*  $450 - 530 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Relativamente à fase da narsarsukite o valor encontrado é de  $509 \text{ cm}^{-1}$ , sugerindo que esta frequência de fonões pode estar associada ao modo activo de Raman localizado a *ca.*  $507 \text{ cm}^{-1}$  na Figura 6.14 [15]. A energia de fonão correspondente à banda lateral vibrónica associada à transição  $^4I_{15/2} \rightarrow ^4F_{7/2}$  é inferior, *ca.*  $330 \text{ cm}^{-1}$  [15]. Este valor é semelhante aos obtidos para outros materiais dopados com iões lantanídeos [53-56], e provavelmente corresponde a modos de vibração local das ligações Er-O, inactivos em Raman e infravermelho [57].

O parâmetro de acoplamento electrão – fonão,  $g$ , é uma medida relativa da força da banda lateral vibrónica, sendo dado por:

$$g = \int I_{PSB}(w) dw / \int I_{PET}(w) dw \quad (6.2)$$

onde  $I_{PSB}$  é a intensidade da banda lateral vibrónica e  $I_{PET}$  é a intensidade da transição electrónica [43, 53-56]. De forma a prevenir a saturação das transições electrónicas  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$ ,  ${}^4F_{7/2}$ ,  ${}^4G_{11/2}$ , o parâmetro de acoplamento electrão–fonão foi determinado para os titanossilicatos dopados com pequenas concentrações do ião  $Er^{3+}$  (Ti/Er=23). O parâmetro de acoplamento electrão–fonão determinado para as bandas laterais associadas às transições electrónicas  ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^2H_{11/2}$  e  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^4G_{11/2}$  é *ca.* 0.1 [15]. A temperatura de tratamento térmico não influencia de modo significativo os valores de  $g$  determinados para estas duas bandas vibrónicas. No entanto, o valor calculado para a banda vibrónica associada à transição electrónica  ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$  (que é, tal como foi dito, característica da narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$ ) é aproximadamente o dobro, *g ca.* 0.2 [15]. Este resultado, para além de expressar a existência de um maior acoplamento electrão–fonão associado a esta transição, revela também que existe uma maior carga efectiva em redor dos iões  $Er^{3+}$ , já que as interacções de Coulomb entre os electrões e os iões são fortes [53].

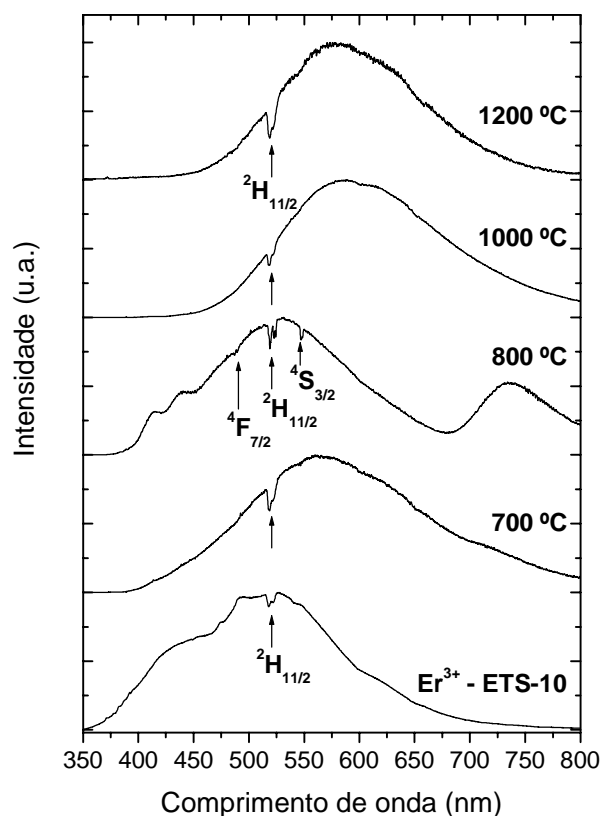
#### 6.4.1.2 – Espectros de emissão

A Figura 6.16 apresenta os espectros de emissão registados a baixa temperatura (14 K) e na região visível do espectro electromagnético das amostras de ETS-10 dopadas com  $Er^{3+}$  e calcinadas a várias temperaturas (700 – 1200 °C). Como se pode verificar, os titanossilicatos dopados com  $Er^{3+}$  apresentam as suas bandas largas de emissão na mesma posição que os titanossilicatos não dopados (Figura 5.16) [14]. Os mecanismos que originam estas bandas largas de emissão que ocorrem nas redes dos titanossilicatos podem estar associados a recombinações do tipo electrão–lacuna, conforme foi referido no capítulo 5. Verificou-se também que o aumento da temperatura origina uma forte diminuição na intensidade das bandas de emissão (não apresentado) características das redes dos titanossilicatos.

Os picos estreitos situados a *ca.* 487–489.5, 519–524.5 e 547 nm, devem-se a absorções do  $\text{Er}^{3+}$  na rede da narsarsukite, e são atribuídos respectivamente a transições entre os níveis  $^4\text{I}_{15/2}$  e  $^4\text{F}_{7/2}$ ,  $^2\text{H}_{11/2}$  e  $^4\text{S}_{3/2}$  do  $\text{Er}^{3+}$  [14]. Para todas as outras amostras observa-se apenas um pico de auto-absorção situado a *ca.* 519 nm atribuído à transição  $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$ . Refira-se que estas observações sugerem a existência de mecanismos de transferência de energia da rede dos titanossilicatos para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  [14].

A Figura 6.17 apresenta os espectros de emissão registados à temperatura ambiente na região do infravermelho das amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e calcinadas a diferentes temperaturas (700 – 1200 °C).

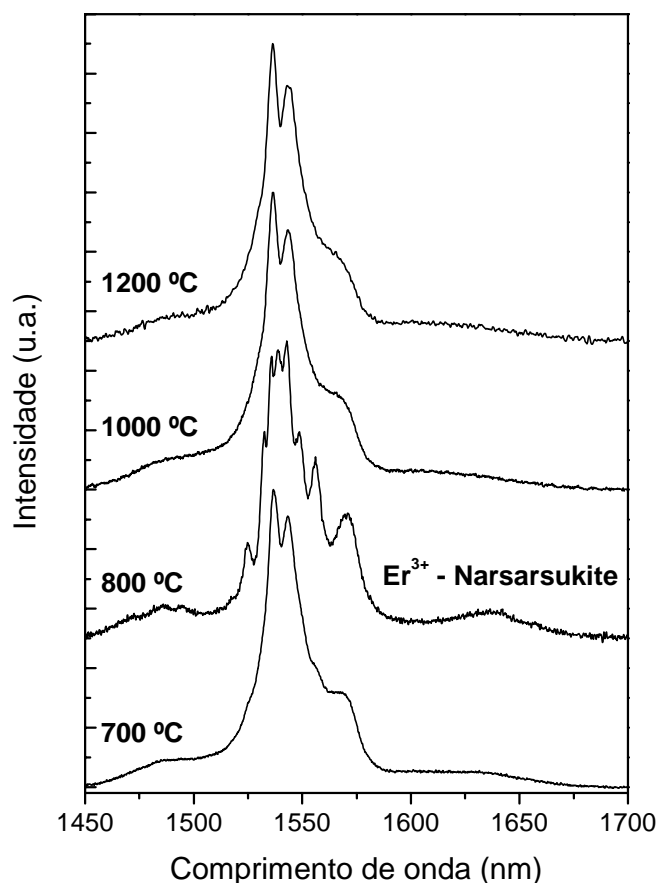
Foram realizadas várias experiências para se tentar observar emissão por parte do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , nomeadamente a diminuição e/ou eliminação de água e grupos hidróxilo, recorrendo para tal à desidratação em vácuo ( $T \leq 450$  °C) da amostra previamente isolada numa ampola de quartzo. Verifica-se que esta amostra não apresenta qualquer luminescência na região do infravermelho. Para minimizar possíveis contribuições não radiativas esta amostra foi também analisada à temperatura do hélio líquido (4.2 K) não apresentando qualquer emissão. Supõe-se que este comportamento não está só relacionado com a presença de moléculas de água coordenadas aos íons  $\text{Er}^{3+}$ , uma vez que no ETS-10 desidratado continua a não se observar qualquer tipo de emissão, mas sim com outros mecanismos de decaimento não radiativos. Estes mecanismos são



**Figura 6.16** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=325$  nm) registados a 14 K das amostras de ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) e das amostras de ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinadas às temperaturas indicadas.

normalmente eliminados com um tratamento térmico que provoca o reposicionamento dos íons na rede e promove a sua emissão, sendo este um procedimento normalmente utilizado em amostras cerâmicas e em semicondutores dopados com  $\text{Er}^{3+}$  [12].

Depois de ocorrer o colapso estrutural do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  ( $T \geq 700$  °C) já é visível a emissão destes titanossilicatos dopados na região do infravermelho. Como se pode observar na Figura 6.17, os espectros de emissão à temperatura ambiente do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado entre 700 e 1200 °C apresentam várias linhas com um pico dominante a *ca.* 1543 nm [14]. Estas linhas são atribuídas a transições intra- $4f^{11}$  entre o nível  $^4I_{13/2}$  do estado excitado e o nível  $^4I_{15/2}$  do estado fundamental do  $\text{Er}^{3+}$ . Analisando a Figura 6.17, verifica-se que a amostra calcinada a 800 °C (narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ ) exibe o espectro com a estrutura mais bem resolvida por efeito do campo local, apresentando 11 componentes de Stark [14].



**Figura 6.17** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488$  nm) registados à temperatura ambiente das amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinadas às temperaturas indicadas.

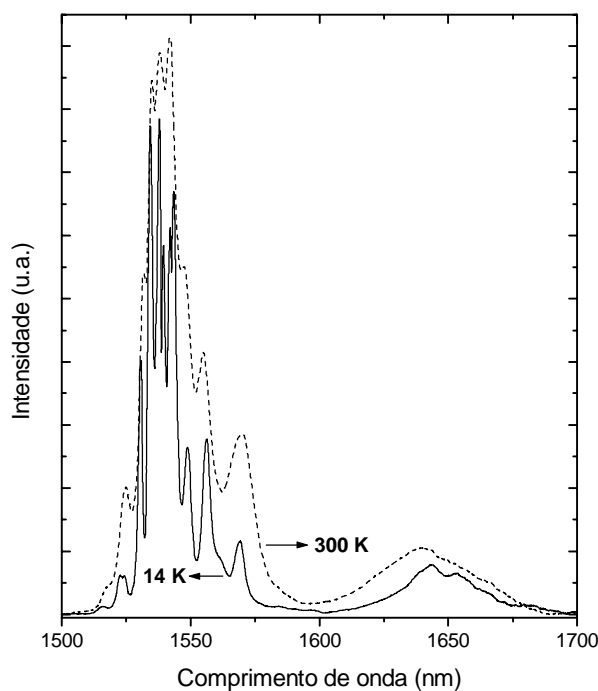
A largura a meia altura do pico situado a *ca.* 1543 nm para os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  varia entre  $14 \text{ cm}^{-1}$  (amostra calcinada a 800 °C) e  $23 \text{ cm}^{-1}$  (amostra calcinada a 1200 °C). Resultados idênticos foram obtidos utilizando como excitação as linhas 496.5 e 514 nm de um laser de Ar. Para além disso, foi também detectada à temperatura ambiente uma eficiente emissão na zona do infravermelho para comprimentos

de onda de excitação (ca. 325 nm linha do laser He-Cd) associados à emissão da rede da narsarsukite. Este facto indica claramente a existência de uma transferência de energia entre a rede da narsarsukite e os centros de  $\text{Er}^{3+}$  opticamente activos [14].

Seguidamente apresenta-se um estudo mais detalhado sobre a luminescência da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  [14, 15].

A Figura 6.18 mostra que a diminuição na temperatura de registo de 300 para 14 K provoca uma alteração nos espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23), nomeadamente a estrutura de Stark da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  apresenta 14 linhas distintas. A largura a meia altura dos seus picos à temperatura ambiente situa-se entre 8 e 50  $\text{cm}^{-1}$ , e diminui quando se baixa a temperatura (14K) para valores entre 4 e 26  $\text{cm}^{-1}$  [14]. O número das componentes de Stark detectadas é maior do que o esperado para os centros de  $\text{Er}^{3+}$  em simetria cúbica (5 componentes) e em simetria inferior à cúbica (8 componentes) [58].

Este facto indica a presença de mais do que um tipo de ambiente local para os iões  $\text{Er}^{3+}$  opticamente activos. Para além disso, o facto de 7 das 14 componentes de Stark observadas a 14 K serem cerca de duas vezes mais estreitas que as restantes linhas, sugere que um dos ambientes locais do  $\text{Er}^{3+}$  exhibe uma maior dispersão de sítio para sítio que o outro (ou outros) [14]. A possibilidade de algumas destas componentes serem provenientes dos segundos ou seguintes níveis de mais baixa energia pertencentes ao primeiro estado excitado ( ${}^4I_{13/2}$ ), normalmente designadas por linhas satélite, tem que ser verificada. Foram então realizadas medidas de luminescência à temperatura do hélio líquido, para garantir que

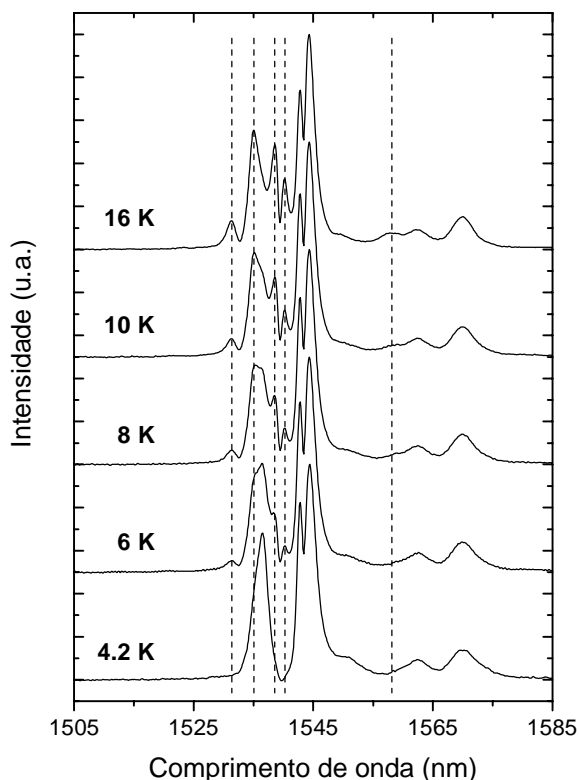


**Figura 6.18** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=496.5 \text{ nm}$ ) da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados a 14 K (linha sólida) e a 300 K (linha a tracejado).

todas as transições radiativas são provenientes do nível de mais baixa energia do primeiro estado excitado (a título exemplificativo e de acordo com a expressão 6.3 apresentada mais à frente, a população de um segundo nível localizado  $20 \text{ cm}^{-1}$  acima do nível de mais baixa energia do primeiro estado excitado  $^4I_{13/2}$  é apenas de 0.1 % à temperatura de 4.2 K).

A Figura 6.19 apresenta os espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados a baixas temperaturas (4.2 – 16 K). Como se pode observar, o número de componentes de Stark a 4.2 K (e mais nitidamente a 6 K, com 10 componentes) é superior ao esperado para os centros de  $\text{Er}^{3+}$  com simetria cúbica ou inferior à cúbica, não se observando novas linhas de emissão nesta gama de temperaturas. Observa-se sim, uma variação na intensidade relativa de algumas linhas, o que permite concluir que até à temperatura de 16 K não se detecta nenhuma linha satélite. Desta forma podemos concluir que na narsarsukite, existem pelo menos, dois ambientes locais diferentes para o íon  $\text{Er}^{3+}$  [15].

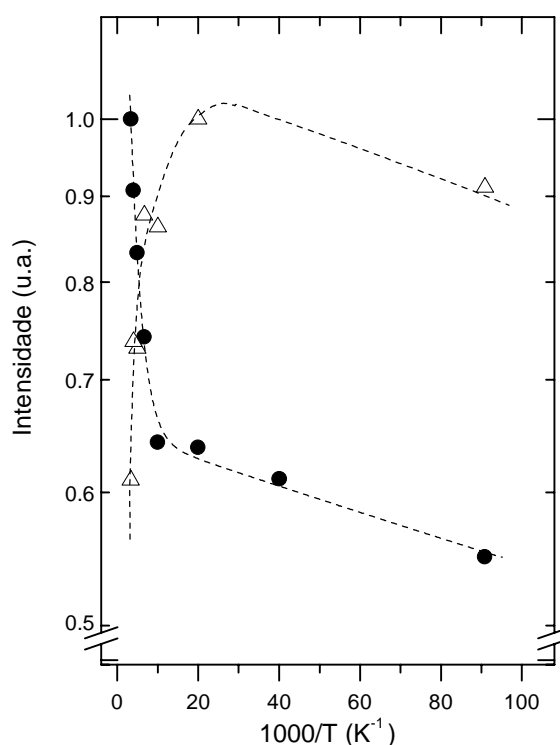
A Figura 6.20 mostra que para comprimentos de onda de excitação intra- $4f^{11}$  ( $\lambda_{\text{exc.}}=488 \text{ nm}$ ), a dependência com a temperatura da intensidade integrada da transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  apresenta uma curva típica de Arrhenius, diminuindo com o aumento da temperatura de um factor de *ca.* 1.6, i.e.,  $I(300 \text{ K}) \approx I(14 \text{ K}) / 1.6$  [14]. Verifica-se que esta pequena extinção da luminescência com o aumento da temperatura (que favorece o aparecimento de processos de desexcitação não radiativa conforme o relatado no capítulo 2) para comprimentos de onda de excitação intra- $4f^{11}$  ( $\lambda_{\text{exc.}}=488 \text{ nm}$ ) não é vulgar, tendo



**Figura 6.19** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488 \text{ nm}$ ) da amostra de narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados às temperaturas indicadas. As linhas a tracejado indicam as linhas electrónicas presentes a 4.2 K que são favorecidas com o aumento da temperatura.

sido somente observada num número limitado de trabalhos, nomeadamente em filmes de SiO<sub>2</sub> dopados com Er<sup>3+</sup> contendo nanocristais de silício [59], e em amostras de silício poroso dopado com Er<sup>3+</sup> [60]. As amostras de silício cristalino dopadas com Er<sup>3+</sup> apresentam um comportamento oposto, exibindo uma elevada extinção da luminescência com o aumento da temperatura, ou seja, a intensidade integrada à temperatura ambiente (300 K) é cerca de 2 ou 3 ordens de grandeza inferior à de baixa temperatura (14 K), verificando-se muitas vezes uma completa ausência de sinal à temperatura ambiente [12, 61].

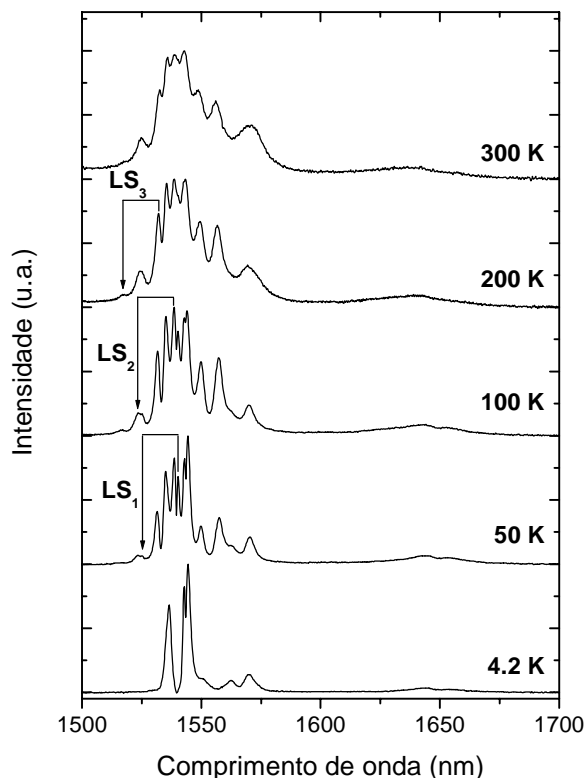
Para comprimentos de onda de excitação assistidos por fonões anti-Stokes ( $\lambda_{exc.}=496.5$  nm), a dependência com a temperatura da intensidade integrada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  revela um comportamento exactamente oposto (Figura 6.20). De facto, para energias de excitação ( $\lambda_{exc.}=496.5$  nm) inferiores à energia do nível  ${}^4F_{7/2}$ , a intensidade integrada aumenta quando a temperatura sobe de 14 para 300 K por um factor de *ca.* 1.8, i.e.,  $I(300\text{ K}) \approx 1.8 \times I(14\text{ K})$ . Este facto está certamente relacionado com o aumento da intensidade integrada das bandas laterais assistidas por fonões anti-Stokes com o aumento da temperatura (Figura 6.15). A determinação da frequência da vibração local desta banda lateral de fonão (*ca.* 330 cm<sup>-1</sup>), e da magnitude do parâmetro de acoplamento electrão-fonão (*ca.* 0.2), foi previamente apresentada na secção 6.4.1.1.



**Figura 6.20** – Gráfico de Arrhenius da intensidade integrada normalizada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  registada para dois comprimentos de onda de excitação, 488 (triângulos abertos) e 496.5 nm (círculos sólidos). As linhas a tracejado que passam pelos pontos servem apenas como auxílio na visualização.



A Figura 6.21 apresenta os espectros de emissão na região do infravermelho da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  registados a várias temperaturas (4.2 - 300 K). Como se pode observar, à medida que a temperatura de registo aumenta surgem novas linhas de emissão. Seguidamente, será apresentado o procedimento utilizado que permitiu identificar estas novas componentes como sendo linhas satélite. Refira-se que estas linhas satélite [61] são normalmente originárias do segundo nível de mais baixa energia do primeiro estado excitado  $^4I_{13/2}$ , e constituem um exemplo das chamadas “*hot photoluminescence lines*” que são favorecidas com o aumento da temperatura [62].



**Figura 6.21** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488$  nm) da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados às temperaturas indicadas. As setas indicam a posição das linhas satélite  $\text{LS}_n$  com  $n=1, 2$  e  $3$ .

O procedimento utilizado na identificação das linhas satélite consistiu em: (i) observar a evolução da intensidade das várias linhas, as electrónicas e as possíveis linhas satélite, em função da temperatura; (ii) calcular a probabilidade de ocorrência destas últimas linhas; e (iii) verificar se elas apresentam o comportamento típico em função da temperatura, i.e., se a sua intensidade cresce com o aumento da temperatura. Assim, quando se observa que a intensidade de uma determinada linha electrónica diminui e simultaneamente uma outra risca surge e aumenta de intensidade com o aumento da temperatura, procede-se ao cálculo da sua probabilidade de ocorrência através da seguinte expressão [54, 63]:

$$\frac{C_J}{C_0} = \frac{g_J}{g_0} \times \exp \left[ -\frac{(E_J - E_0)}{kT} \right] \quad (6.3)$$

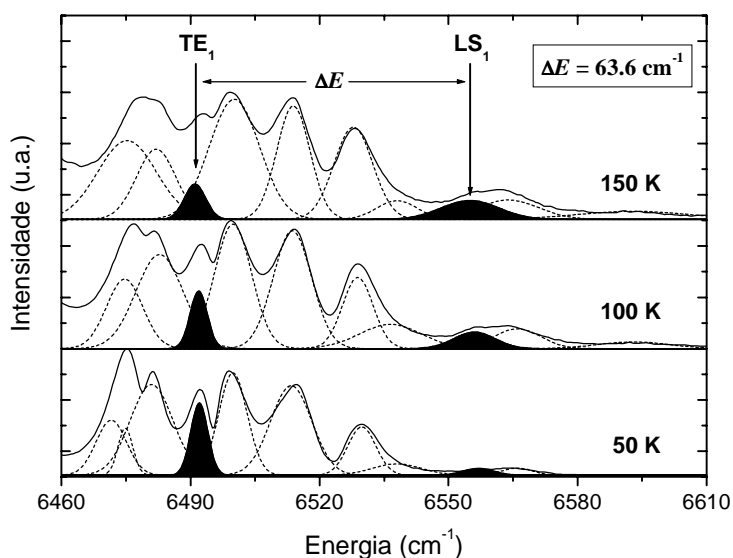
onde  $C_J$  é a população de um qualquer nível  $^{2S+1}L_J$ ,  $C_0$  é a população do estado fundamental,  $g_J = 2J+1$  e  $g_0$  são, respectivamente, a degenerescência do nível  $J$  e do estado fundamental,  $E_J$  e  $E_0$  são, respectivamente, a energia do nível  $J$  e do fundamental,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta [63]. Os valores apresentados mais à frente para a probabilidade de cada linha satélite são sempre relativos à população do nível de mais baixa energia do mesmo estado excitado  $^4I_{13/2}$ . Por último, calcula-se para todas as linhas candidatas a linhas satélite o seguinte quociente [61]:

$$R = I_{LS} / (I_{TE} + I_{LS}) \quad (6.4)$$

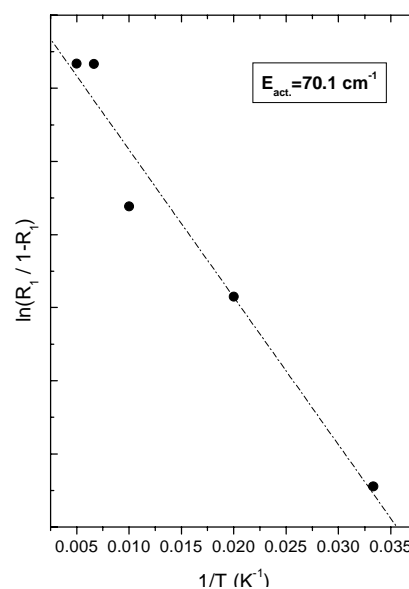
onde  $I_{LS}$  e  $I_{TE}$  são, respectivamente, as intensidades integradas das linhas satélite e electrónica. Refira-se que para as linhas satélite este quociente aumenta com o aumento da temperatura. A diferença energética ( $\Delta E$ ) entre a linha satélite e a sua transição electrónica (TE) corresponde à energia de activação [61]. As energias das transições assim como as suas intensidades integradas foram obtidas ajustando os espectros de emissão a funções gaussianas. Como exemplo, apresenta-se na Figura 6.22 o ajuste feito a alguns dos espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$  (Ti/Er=23), onde se evidencia o primeiro par de linhas electrónica e satélite detectadas, bem como a sua correspondente separação energética (neste caso  $\Delta E = 63.6 \text{ cm}^{-1}$ , calculada através da diferença de energias entre as duas riscas). Por outro lado, na Figura 6.23 representa-se a variação de  $\ln\left(\frac{R_1}{1-R_1}\right)$  em função do inverso da temperatura (onde  $R_1$  representa o *ratio* da expressão 6.4 para o primeiro par de linhas electrónica e satélite detectadas), o que permite calcular a energia de activação a partir do declive da recta de ajuste que passa pelos pontos experimentais (neste caso  $E_{act.} = 70.1 \text{ cm}^{-1}$ ).

Como resultado do procedimento exposto verificou-se que na narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$  até à temperatura de 30 K não se identifica nenhuma linha satélite. No entanto, a 50 K foram detectadas duas linhas satélite designadas por  $LS_1$  e  $LS_2$ . A probabilidade de ocupação do nível gerador das linhas  $LS_1$  e  $LS_2$  a 50 K é 16% da população do nível de mais baixa energia do estado  $^4I_{13/2}$ . De igual modo, também se verifica o comportamento característico das “hot lines” para estas linhas, i.e., o *ratio*  $R$  aumenta com o aumento da temperatura, e apresenta uma energia de activação igual à diferença energética entre as

linhas electrónica e satélite de *ca.*  $64 \text{ cm}^{-1}$ . Uma terceira linha  $LS_3$ , originada a partir do mesmo nível excitado (situado *ca.*  $64 \text{ cm}^{-1}$  acima do mais baixo nível do multiplete  ${}^4I_{13/2}$ ) é detectada a 100 K com uma probabilidade relativa de ocupação do seu nível gerador de 40%. Relativamente à energia de activação calculada ( $E_{\text{act.}}$ ), os seus valores apresentam-se desviados entre 10 e 17 %, relativamente ao valor  $\Delta E$  medido, devido ao facto de existir uma maior incerteza no ajuste feito aos espectros obtidos a mais altas temperaturas.



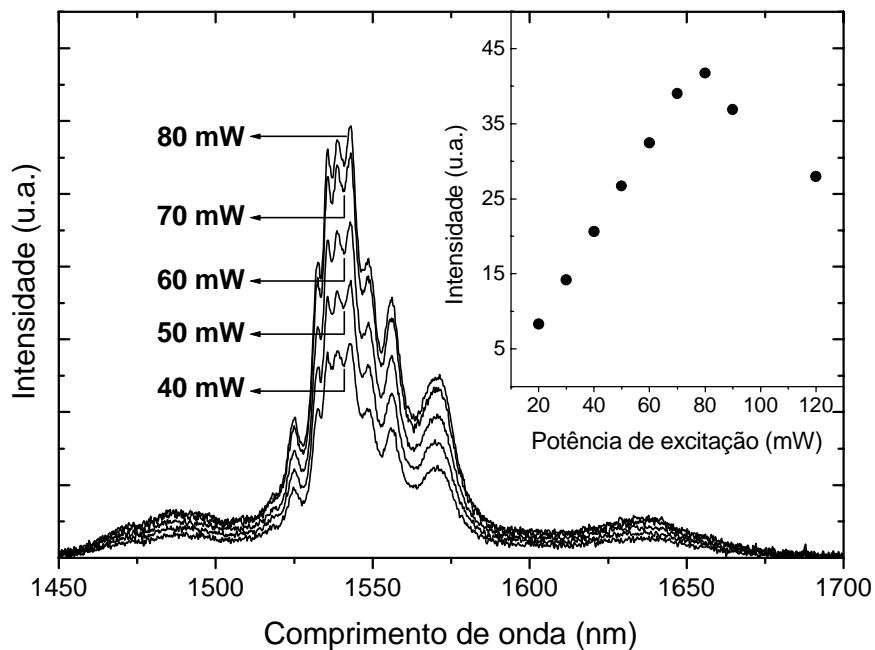
**Figura 6.22** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488 \text{ nm}$ ) da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados às temperaturas indicadas. As linhas a tracejado representam o melhor ajuste gaussiano.  $TE_1$ ,  $LS_1$  e  $\Delta E$  representam, respectivamente, a transição electrónica, a linha satélite e a sua separação energética de  $63.6 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 6.23** – Variação de  $\ln(R_1/1-R_1)$  em função do inverso da temperatura respeitante ao primeiro par de linhas ( $TE_1$  e  $LS_1$ ). A recta a tracejado representa o melhor ajuste linear resultando numa energia de activação de  $70.1 \text{ cm}^{-1}$ .

A Figura 6.24 apresenta os espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  em função da potência de excitação. Como se verifica, a intensidade relativa de todas as componentes de Stark mantém-se constante quando a narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  é submetida a diferentes potências de excitação. Nesta figura, também se pode observar o comportamento da intensidade integrada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  em função da potência de excitação. Verifica-se então que à medida que aumenta a potência de excitação a

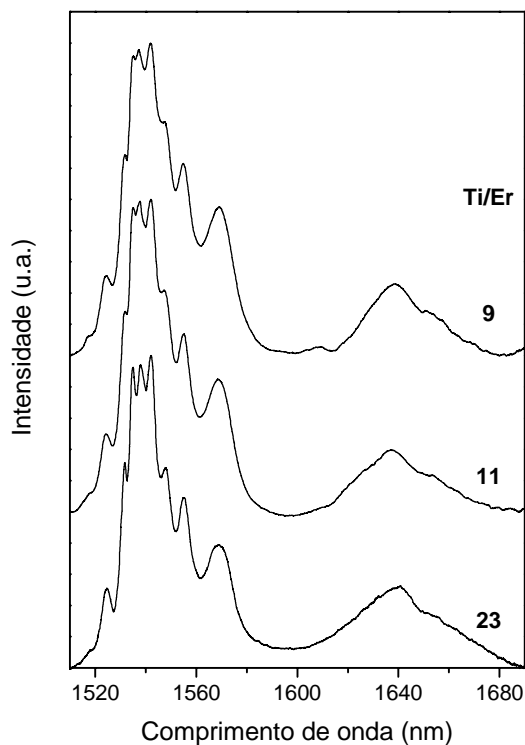
intensidade integrada aumenta linearmente até atingir um máximo a *ca.* 80 mW, diminuindo para valores superiores de potência. Esta saturação pode ser explicada se a percentagem de átomos de érbio opticamente activos for pequena. O aumento da potência conduz a um incremento na concentração de transportadores de carga gerados pela excitação. Para baixas potências o número de centros excitados é inferior ao número total de centros opticamente activos, originando uma proporcionalidade entre a intensidade da luminescência e a potência de excitação. Para valores elevados, o incremento de potência não se traduz num aumento da intensidade integrada porque todos os centros opticamente activos já estão excitados. Comportamento semelhante ao apresentado na Figura 6.24 foi igualmente observado por vários autores [64, 65].



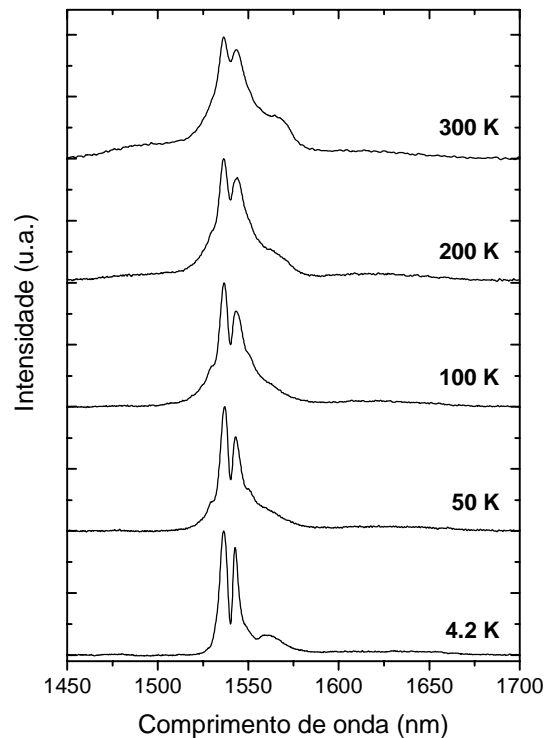
**Figura 6.24** – Espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}=488$  nm) da amostra de narsarsukite dopada com  $Er^{3+}$  (Ti/Er=23) registados à temperatura ambiente para as potências de excitação indicadas. A figura inserida apresenta os valores obtidos para a intensidade integrada da transição  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$  em função da potência de excitação.

A Figura 6.25 apresenta os espectros de emissão registados à temperatura ambiente na região do infravermelho das amostras de narsarsukite dopadas com diferentes percentagens de  $Er^{3+}$ . Como se pode verificar, as amostras mais ricas em  $Er^{3+}$  preservam a sua integridade, apresentando características de emissão semelhantes à

narsarsukite dopada com o menor conteúdo em  $\text{Er}^{3+}$ . Tal como no estudo feito por EXAFS (secção 6.3.4), onde se verifica que não há evidência de correlações  $\text{Er}\cdots\text{Er}$  na ordem local, também aqui não é detectada nenhuma extinção significativa da luminescência na região do infravermelho (transição  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ ), revelando que as interações via íão – íão ou íão – matriz devem ser reduzidas na gama de concentração de  $\text{Er}^{3+}$  utilizada na dopagem da narsarsukite. Refira-se que estas observações são meramente qualitativas, sendo necessário a medição de tempos de vida para se poder quantificar a extinção da luminescência via interação  $\text{Er}\cdots\text{Er}$ . Refira-se ainda que os espectros de emissão destas amostras registados a baixa temperatura (14 K) apresentam um comportamento semelhante. A Figura 6.26 apresenta os espectros de emissão do titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados a várias temperaturas (4.2 – 300 K).



**Figura 6.25** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488$  nm) registados à temperatura ambiente das amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Er}^{3+}$ , com os quocientes Ti/Er indicados.

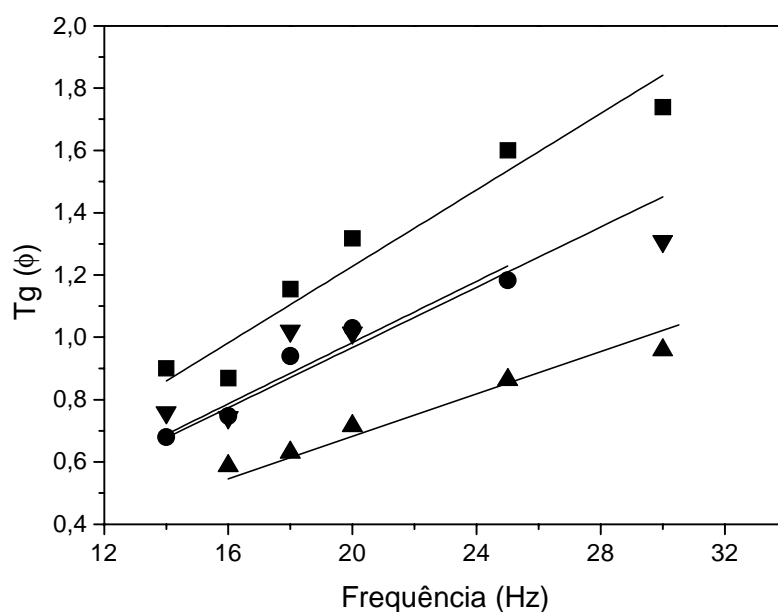


**Figura 6.26** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=488$  nm) do titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) registados às temperaturas indicadas.

O comportamento do titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$  em função da temperatura de registro contrasta com os espectros de emissão das amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 6.21), nomeadamente no número de componentes de Stark, e na ausência de linhas satélite. Como se pode observar, os titanossilicatos vítreos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  apresentam desde a temperatura do hélio líquido (4.2 K) até à temperatura ambiente (300 K), 3 bandas principais situadas a *ca.* 1536.4, 1542.8 e 1560.5 nm, que alargam à medida que a temperatura aumenta.

### 6.4.2 – Tempos de vida

As medidas dos tempos de vida do estado excitado  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (*ca.* 1.54  $\mu\text{m}$ ) dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  foram realizadas no domínio das frequências pelo Professor Doutor Sidney J. L. Ribeiro no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, em Araraquara, São Paulo, Brasil. Como se pode observar na Figura 6.27, a dependência do desvio do ângulo de fase com a frequência é essencialmente linear, apresentando valores da ordem dos milissegundos para os tempos de vida do nível  ${}^4\text{I}_{13/2}$  (Tabela 6.3).



**Figura 6.27** – Dependência da tangente do desvio do ângulo de fase em função da frequência do “*chopper*” para as amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinadas a 700 °C (▲), 800 °C (●), 1000 °C (▼) e 1200 °C (■). As linhas sólidas representam os melhores ajustes lineares aos dados ( $r^2=0.93-0.95$ ).

Refira-se que estas medições não permitem distinguir diferentes tempos de vida, considerando-se o valor apresentado como sendo uma média de todas as suas possíveis contribuições.

**Tabela 6.3** – Tempos de vida registados à temperatura ambiente das amostras de ETS-10 dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23) calcinadas a várias temperaturas.

Amostra	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
Tempos de vida (ms)	$5.4 \pm 0.1$	$7.8 \pm 0.2$	$7.7 \pm 0.3$	$9.9 \pm 0.3$

Os valores encontrados para os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  são semelhantes aos tempos de vida medidos para outros materiais similares, nomeadamente, aluminossilicatos (3.5 ms) [66], titanossilicatos (6.4 ms) [9], borossilicatos (9.9 ms) [9], fosfossilicatos (12 ms) [12] e silicatos de sódio (20 ms) [9].

## 6.5 – Conclusões

Neste capítulo reporta-se um novo método de preparação de materiais luminescentes na região do visível e do infravermelho que poderão ser utilizados em dispositivos de optoelectrónica. Este método utiliza o titanossilicato microporoso ETS-10 como precursor de novos emissores de infravermelho, i.e., narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  e titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$ . Resumidamente, neste método os iões  $\text{Er}^{3+}$  são introduzidos nos poros do ETS-10 via permuta iónica e o material resultante é posteriormente calcinado a várias temperaturas (700 – 1200 °C).

Os resultados de difracção de raios-X de pós, de  $^{29}\text{Si}$  MAS RMN, de FTIR, e de Raman, revelam que as amostras dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  (calcinados e não calcinados) mantêm a integridade estrutural dos titanossilicatos não dopados, assim como apresentam forte evidência de que os iões  $\text{Er}^{3+}$  estão incorporados nas suas estruturas. O ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  é termicamente estável entre 20 e 650 °C, a narsarsukite dopada

com  $\text{Er}^{3+}$  entre 700 e 900 °C, e o titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Er}^{3+}$  entre 1200 e 1500 °C.

Os estudos de EXAFS no limiar  $L_{\text{III}}$  do  $\text{Er}^{3+}$  do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$ , confirmaram a hipótese de que os iões  $\text{Er}^{3+}$  permutados residem perto dos octaedros  $\text{TiO}_6$ . Verifica-se ainda que no ETS-10, o ião  $\text{Er}^{3+}$  está parcialmente ligado aos átomos de oxigénio da rede e a moléculas de água nos poros. A distância  $\text{Er}\cdots\text{Ti}$  determinada por EXAFS (3.3 Å) é semelhante às distâncias  $\text{Na}\cdots\text{Ti}$  (3.15 – 3.20 Å) relatadas anteriormente para o ETS-10 sintetizado só com catiões  $\text{Na}^+$ . Conclui-se então que no ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  os iões lantanídeos estão provavelmente localizados nos poros normalmente ocupados pelos catiões  $\text{Na}^+$ . A localização exacta das unidades de  $\text{ErO}_6$  dentro da estrutura hospedeira da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , obtida pela calcinação do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  a 800 °C, é ainda uma questão em aberto. No entanto, os resultados de EXAFS sugerem que estas unidades substituem predominantemente os iões  $\text{Ti}^{4+}$  da rede, sendo então mais improvável que os iões  $\text{Er}^{3+}$  estejam localizados nas cavidades normalmente ocupadas pelos catiões  $\text{Na}^+$ . Outra conclusão importante obtida dos dados de EXAFS para todas as amostras estudadas, é o facto de não haver evidência de correlações  $\text{Er}\cdots\text{Er}$  na ordem local, indicando a não ocorrência de agregações de átomos de érbio.

A espectroscopia de Raman fornece mais evidências da inserção dos iões  $\text{Er}^{3+}$  na rede da narsarsukite. O aumento da largura a meia altura do pico a *ca.* 775  $\text{cm}^{-1}$ , o aumento da intensidade dos picos de anatase, e o surgimento de uma nova banda a 507  $\text{cm}^{-1}$  à medida que aumenta o conteúdo em érbio, sugerem a existência de uma substituição isomórfica do  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Er}^{3+}$ .

Os vários estudos de luminescência realizados à amostra de ETS-10 dopada com  $\text{Er}^{3+}$  revelaram uma completa inexistência de actividade óptica (emissão) na região do infravermelho. No entanto todos os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  calcinados a temperaturas superiores a *ca.* 700 °C mostraram uma eficiente luminescência a *ca.* 1540 nm à temperatura ambiente. Verificou-se também que para a gama de concentrações de  $\text{Er}^{3+}$  utilizadas, não foram detectadas diferenças significativas nas características de emissão.

A narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  apresenta uma luminescência com um comportamento interessante, tendo sido alvo de um estudo mais aprofundado. Verificou-se que nesta amostra parece ocorrer um mecanismo de transferência de energia



---

entre a rede da narsarsukite e os centros de érbio opticamente activos. Este mecanismo pode ser inferido pela observação de várias experiências, nomeadamente; (i) a luminescência a *ca.* 1540 nm observada à temperatura ambiente quando as amostras são excitadas com comprimentos de onda UV associados à emissão da rede da narsarsukite; (ii) pela presença de auto-absorções do ião  $\text{Er}^{3+}$  no espectro de emissão da rede da narsarsukite; assim como (iii) pela presença de bandas laterais nos espectros de excitação associadas às componentes vibrónicas anti-Stokes assistidas por fonões.

Outra característica importante para a caracterização local da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  advém do número de linhas observadas no espectro de emissão no infravermelho, que indica a presença de pelo menos dois centros de érbio opticamente activos com ambientes locais similares, e com um tempo de vida médio para o nível  $^4\text{I}_{13/2}$  de 7.8 ms. O espectro de excitação da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$  também exhibe bandas laterais anti-Stokes assistidas por fonões que correspondem a duas frequências vibracionais locais de *ca.* 330 e *ca.* 509  $\text{cm}^{-1}$ . O facto destas bandas estarem associadas a vibrações Er–O, e os dados de EXAFS mostrarem que não ocorre nenhuma agregação dos iões érbio, reforça a evidência da inserção dos iões  $\text{Er}^{3+}$  na rede da narsarsukite.

## 6.6 – Referências

- [1] – E. Desurvire, R. J. Simpson e P. C. Becker, *Opt. Lett.* **12**, 888 (1987).
- [2] – H. Schroeder em *Physics of Thin Films: Advances in Research and Development*, editado por G. Hass e R. E. Thun (Academic Press, New York, 1969).
- [3] – B. E. Yoldas e D. P. Partlow, *Thin Solid Films* **129**, 1 (1985).
- [4] – D. P. Partlow e T. W. O’Keeffe, *Appl. Opt.* **29**, 1526 (1990).
- [5] – C. J. Brinker e M. S. Harrington, *Solar Energy Mater.* **5**, 159 (1981).
- [6] – P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, L. Armelao, S. Pelli, G. C. Righini e G. C. Battaglin, *J. Non-Cryst. Solids* **259**, 182 (1999).
- [7] – G. Brusatin, M. Guglielmi, P. Innocenzi, A. Martucci, G. C. Battaglin, S. Pelli e G. C. Righini, *J. Non-Cryst. Solids* **220**, 202 (1997).
- [8] – C. Coutier, M. Audier, J. Fick, R. Rimet e M. Langlet, *Thin Solid Films* **372**, 177 (2000).
- [9] – X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy e Eric Yeatman, *Opt. Mater.* **12**, 1 (1999).
- [10] – R. M. Almeida, X. M. Du, D. Barbier e X. Orignac, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **14**, 209 (1999).
- [11] – C. Strohhofer, J. Fick, H. C. Vasconcelos e R. M. Almeida, *J. Non-Cryst. Solids* **226**, 182 (1998).
- [12] – A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997).
- [13] – S. Coffa, G. Franzò e F. Priolo, *MRS Bulletin*, **23** (4), 25 (1998).
- [14] – J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [15] – J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida e J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 1 (2002).
- [16] – M. W. Anderson, J. R. Agger, D. P. Luigi, A. K. Baggaley e J. Rocha, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2287 (1999).
- [17] – G. Vlaic, D. Andreatta e P. E. Colavita, *Catal. Today* **41**, 261 (1998).
- [18] – S. Taboada, A. de Andres, J. E. Munoz-Santiuste, C. Prieto, J. L. Martinez e A. Criado, *Phys. Rev. B* **50**, 9157 (1994).

- [19] – L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. D. Z. Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno e S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **60**, 10042 (1999).
- [20] – P. M. Peters e S. N. Houde-Walter, *J. Non-Cryst. Solids* **239**, 162 (1998).
- [21] – M. A. Marcus e A. Polman, *J. Non.-Cryst. Solids* **136**, 260 (1991).
- [22] – S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison e G. K. Shenoy, *J. Chem. Phys.* **80**, 2203 (1984).
- [23] – P. M. Peters e S. N. Houde-Walter, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 541 (1997).
- [24] – C. Molina, S. J. L. Ribeiro, K. Dahmouche, C. V. Santilli e A. F. Craievich, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **19**, 615 (2000).
- [25] – C. Molina, K. Dahmouche, C. V. Santilli, A. F. Craievich e S. J. L. Ribeiro, *Chem. Mater.* **13**, 2818 (2001).
- [26] – S. Díaz-Moreno, A. Muñoz-Páez e J. Chaboy, *J. Phys. Chem. A* **104**, 1278 (2000).
- [27] – F. J. Berry, M. Carbuicchio, A. Chiari, C. Johnson, E. A. Moore, M. Mortimer e F. F. Vetel, *J. Mater. Chem.* **10**, 2131 (2000).
- [28] – F. J. Berry, J. F. Marco e A. T. Steel, *J. Alloys Comp.* **194**, 167 (1993).
- [29] – X. Wang e A. J. Jacobson, *Chem. Commun.* 973 (1999).
- [30] – Parâmetros estruturais obtidos dos dados de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$  da amostra de  $Er_2O_3$  registados 50 K (o número de coordenação e a distância da estrutura cristalina são dados entre parêntesis):  $Er-O = 2.259(6) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0110(11) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ,  $r_{\text{cryst}} = 2.27 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 3.508(2) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0049(2) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ,  $r_{\text{cryst}} = 3.49 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 3.985(2) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0060(3) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ,  $r_{\text{cryst}} = 4.00 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 5.279(6) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0081(9) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ,  $r_{\text{cryst}} = 5.30 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 6.069(14) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0040(24) \text{ \AA}^2$  ( $N = 3$ ,  $r_{\text{cryst}} = 6.02 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 6.310(20) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0121(41) \text{ \AA}^2$  ( $N = 9$ ,  $r_{\text{cryst}} = 6.32 \text{ \AA}$ );  $Er\cdots Er = 6.643(8) \text{ \AA}$ ,  $2\sigma^2 = 0.0061(11) \text{ \AA}^2$  ( $N = 9$ ,  $r_{\text{cryst}} = 6.62 \text{ \AA}$ );  $EF = -8.9(5) \text{ eV}$ ,  $R = 20.8\%$ ,  $\Delta k = 2.2-14.8 \text{ \AA}^{-1}$ .
- [31] – C. Piamonteze, A. C. Iñiguez, L. R. Tessler, M. C. Martins Alves e H. Tolentino, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4652 (1998).
- [32] – C. Wagner, G. C. Parodi, M. Semet, J. L. Robert, M. Berrahma e D. Velde, *Eur. J. Mineral.* **3**, 575 (1991).
- [33] – M. T. Anderson, M. L. F. Phillips, M. B. Sinclair e G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **8**, 248 (1996).

- [34] – D. R. Peacor e M. J. Buerger, *Am. Mineral.* **47**, 539 (1962).
- [35] – Er–O = 2.190(5) Å,  $2\sigma^2 = 0.0081(8) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ); Er··Ti = 3.995(9) Å,  $2\sigma^2 = 0.0029(20) \text{ \AA}^2$  ( $N = 2$ );  $EF = -6.6(5) \text{ eV}$ ,  $R = 27.5\%$ ,  $\Delta k = 2.5\text{--}10.5 \text{ \AA}^{-1}$ .
- [36] – Er–O = 2.188(4) Å,  $2\sigma^2 = 0.0083(7) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ); Er··Ti = 4.016(9) Å,  $2\sigma^2 = 0.0188(21) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ );  $EF = -6.4(5) \text{ eV}$ ,  $R = 27.1\%$ ,  $\Delta k = 2.5\text{--}10.5 \text{ \AA}^{-1}$ .
- [37] – Er–O = 2.194(4) Å,  $2\sigma^2 = 0.0083(6) \text{ \AA}^2$  ( $N = 6$ ); Er··Ti = 4.055(28) Å,  $2\sigma^2 = 0.0177(67) \text{ \AA}^2$  ( $N = 2$ ); Er··Si = 3.766(11) Å,  $2\sigma^2 = 0.0082(22) \text{ \AA}^2$  ( $N = 4$ );  $EF = -7.4(4) \text{ eV}$ ,  $R = 20.9\%$ ,  $\Delta k = 2.5\text{--}10.5 \text{ \AA}^{-1}$ .
- [38] – Y. Su, M. L. Balmer e B. C. Bunker, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8160 (2000).
- [39] – T. Ohsaka, F. Izumi e Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* **7**, 321 (1978).
- [40] – J. P. Rainho, J. Rocha, L. D. Carlos e R. M. Almeida, *J. Mater. Res.* **16** (8), 2369 (2001).
- [41] – Z. Lin, J. Rocha, A. Ferreira e M. W. Anderson, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **179**, 133 (2001).
- [42] – F. Auzel e Y. H. Chen, *J. Lumin.* **66&67**, 224 (1996).
- [43] – S. Todoroki, K. Hirao e N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **143**, 46 (1992).
- [44] – G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968).
- [45] – J. Ballato, R. Esmacher, R. Schwartz e M. Dejneka, *J. Lumin.* **86**, 101 (2000).
- [46] – F. Auzel, *J. Lumin.* **12&13**, 715 (1976).
- [47] – F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13**, 2809 (1976).
- [48] – O. L. Malta, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1053 (1995).
- [49] – A. F. Campos, C. de Melo Donegá e O. L. Malta, *J. Lumin.* **72-74**, 166 (1997).
- [50] – A. F. Campos, A. Meijerink, C. de Melo Donegá e O. L. Malta, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 1489 (2000).
- [51] – C. de Melo Donegá, A. Meijerink e G. Blasse, *J. Phys. Condens. Matter.* **4**, 8889 (1992).
- [52] – M. Tanaka e T. Kushida, *Phys. Rev. B* **60**, 14732 (1999).
- [53] – K. Soga, H. Inoue e A. Makishima, *J. Lumin.* **55**, 17 (1993).
- [54] – M. Dejneka, E. Snitzer e R. E. Riman, *J. Lumin.* **65**, 227 (1995).
- [55] – S. Tanabe, S. Todoroki, K. Hirao e N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 59 (1990).

- 
- [56] – S. J. L. Ribeiro, R. E. O. Diniz, Y. Messaddeq, L. A. Nunes e M. A. Aegerter, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 214 (1994).
- [57] – G. Blasse em *Advances in Non-Radiative Processes in Solids*, editado por B. Di Bartolo (Plenum Press, New York, 1991).
- [58] – B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1965).
- [59] – M. Fujii, M. Yoshida, S. Hayashi e K. Yamamoto, *J. Appl. Phys.* **84**, 4525 (1998).
- [60] – X. Wu, U. Hömmerich, F. Namavar e A. M. Cremins-Costa, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1903 (1996).
- [61] – H. H. Przybylinska, W. Jantsch, Y. Suprun-Belevitch, M. Stepikhova, L. Palmetshofer, G. Hendorfer, A. Kozanecki, R. J. Wilson e B. J. Sealy, *Phys. Rev. B* **54**, 2532 (1996).
- [62] – K. Rebane e P. Saari, *J. Lumin.* **12&13**, 23 (1976).
- [63] – W. T. Carnall, P. R. Fields e K. Ranjnak, *J. Chem. Phys.* **49**, 4412 (1968).
- [64] – S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, A. Polman e R. Serna, *Phys. Rev. B* **49**, 16313 (1994).
- [65] – A. Polman, G. N. van den Hoven, J. S. Custer, J. H. Shin, R. Serna e P. F. A. Alkemade, *J. Appl. Phys.* **77**, 1256 (1995).
- [66] – M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouzaoui, W. Tchana e J. P. Vilcot, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 428 (1997).



# Capítulo 7 – Titanossilicatos dopados com európio

## Índice

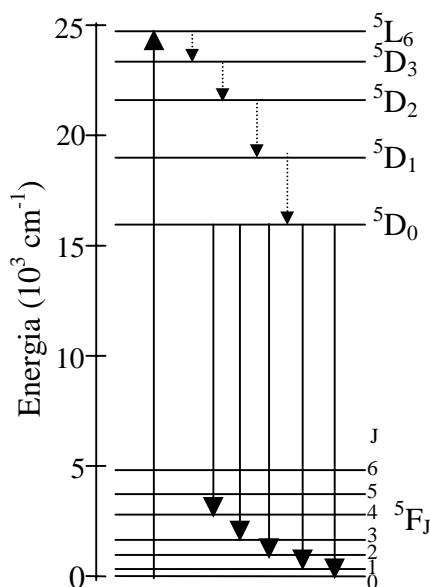
7.1 – Introdução.....	172
7.2 – Síntese.....	173
7.2.1 – Via hidrotérmica.....	173
7.2.2 – Via sol-gel.....	174
7.3 – Caracterização estrutural.....	174
7.3.1 – Análise térmica diferencial.....	174
7.3.2 – Difracção de raios-X de pós.....	175
7.3.3 – Espectroscopia de RMN de <sup>29</sup> Si.....	176
7.3.4 – Espectroscopia de Raman.....	178
7.4 – Caracterização óptica.....	179
7.4.1 – Fotoluminescência.....	179
7.4.1.1 – Espectros de excitação.....	179
7.4.1.2 – Espectros de emissão.....	182
7.4.2 – Tempos de vida.....	197
7.5 – Conclusões.....	204
7.6 – Referências.....	206

## 7.1 – Introdução

Até ao momento, poucos são os trabalhos de investigação em que se estudam titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  [1, 2]. No entanto, os resultados obtidos mostram que estes materiais são fortemente luminescentes entre 14 e 300 K, permitindo o seu uso em aplicações tecnológicas no domínio da óptica. Por outro lado, as características da luminescência dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , permitem correlacionar, conforme tem sido feito em inúmeros materiais cristalinos e amorfos [3-8], as propriedades ópticas com o ambiente local do  $\text{Eu}^{3+}$ . Uma vez que não foram realizadas experiências de EXAFS aos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , os ambientes locais destes iões são completamente desconhecidos, tornando-se imprescindível portanto, a sua caracterização óptica.

O diagrama dos níveis de energia do ião  $\text{Eu}^{3+}$  (Figura 7.1) é relativamente simples, permitindo facilmente a análise dos espectros e a identificação das transições envolvidas. A presença de uma transição não degenerada,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , permite identificar e quantificar o número de centros ópticos activos de  $\text{Eu}^{3+}$  quimicamente distintos numa dada amostra. Conforme foi referido no capítulo 2, o ião  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta nos seus espectros de emissão dois tipos de transições, as dipolares magnéticas e as dipolares eléctricas.

A transição dipolar magnética normalmente observável é a  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , sendo utilizada como padrão interno porque é insensível ao ambiente local do ião. A transição dipolar eléctrica mais intensa é a  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , normalmente designada como hipersensível por ser muito sensível ao ambiente local em que o ião  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido. Atendendo ao exposto, e para além das aplicações tecnológicas onde o ião  $\text{Eu}^{3+}$  é normalmente aplicado [9], este pode também ser utilizado como sonda estrutural [10-12].



**Figura 7.1** – Esquema dos níveis de energia do ião  $\text{Eu}^{3+}$ .



O trabalho apresentado neste capítulo segue a metodologia apresentada no capítulo anterior em termos da preparação de amostras e caracterização estrutural, excepto quanto à análise por EXAFS. Tendo por objectivo o desenvolvimento de novos materiais luminescentes à temperatura ambiente, prepararam-se titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . Recorreu-se para tal à síntese hidrotérmica [13] e ao processo sol-gel [14]. Estes materiais apresentam uma intensa emissão a 300 K. A análise espectral permitiu extrair dados e tecer considerações acerca do ambiente local do ião, permitindo deste modo complementar as informações obtidas com os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$ .

## 7.2 – Síntese

### 7.2.1 – Via hidrotérmica

Os titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  foram preparados da mesma maneira que os titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , i.e., utilizando o novo método de preparação de amostras luminescentes relatado no capítulo 6, secção 6.2 [15]. Conforme foi referido, este método consiste em três etapas distintas que são: (i) síntese hidrotérmica do titanossilicato microporoso ETS-10 (capítulo 5, secção 5.2), (ii) permuta iónica dos catiões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  (que se encontram nos poros do ETS-10) por iões  $\text{Eu}^{3+}$  (capítulo 6, secção 6.2.2), e (iii) tratamento térmico do precursor dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ .

As amostras de ETS-10 estudadas aqui estão contaminadas com uma pequena quantidade de quartzo e, quando dopadas, apresentam razões molares Ti/Eu de *ca.* 10 e 56 (ICP–AES) [13]. O tratamento térmico utilizado para a obtenção dos vários titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  foi igual ao referido na secção 6.2.3, i.e., taxa de aquecimento de 5 °C/min desde a temperatura ambiente até à temperatura desejada, seguida de um patamar de três horas. No total foram preparadas 8 amostras para estudar a influência da temperatura de calcinação no ambiente local do ião  $\text{Eu}^{3+}$ , assim como a influência da concentração deste ião nas características luminescentes.

### 7.2.2 – Via sol-gel

A preparação de titanossilicatos cristalinos pelo processo sol-gel, nomeadamente de narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , constitui um processo de síntese alternativo ao método do precursor microporoso. Esta via sintética poderá possibilitar, futuramente, a produção deste tipo de materiais na forma de filmes finos, por exemplo por *spin-coating*.

A síntese típica da narsarsukite pela via sol-gel pode ser resumida da seguinte maneira: 16.25 g de TEOS (ortossilicato de tetraetilo, Aldrich, 98%) são pré-hidrolisadas numa mistura de 2.36 g de água destilada, 3.59 g de etanol absoluto (EtOH, Merk, 99%) e 0.70 g de HCl (0.1 M). A solução obtida é colocada em agitação e refluxo durante 2 horas a 70 °C. Seguidamente, adiciona-se 5.70 g de TPOT (isopropóxido de titânio (IV), Aldrich, 97%) dissolvidas em 1.20 g de isopropanol e 1.20 g de ácido acético. A solução é mantida em agitação durante mais 2 horas adicionando-se posteriormente, gota a gota, 20.0 g de água. Finalmente, adiciona-se 3.40 g de nitrato de sódio e 47.75 g de água. Após algumas horas a solução gelifica sendo posteriormente seca numa estufa a 60 °C. O material é em seguida calcinado com uma taxa de 10 °C/min desde a temperatura ambiente até 800 °C, sendo mantido a esta temperatura durante 4 horas.

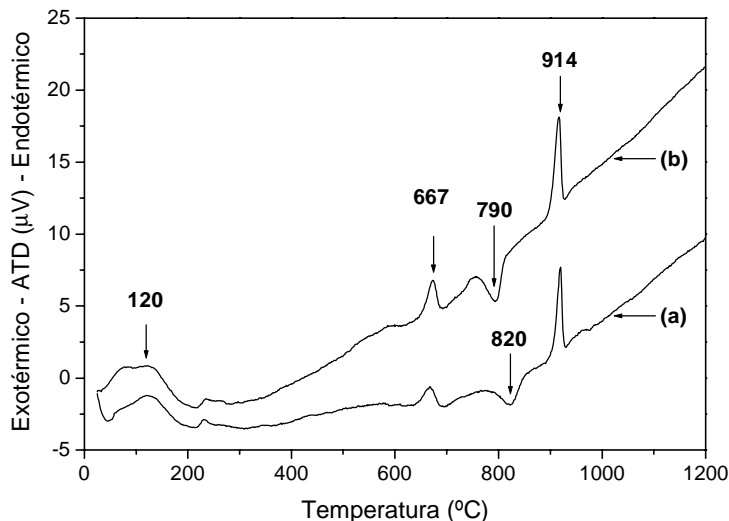
A narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  é sintetizada usando o mesmo procedimento, adicionando-se o nitrato de európio (III) penta-hidratado (99.9 %, Sigma-Aldrich) à solução de nitrato de sódio. Para se obter uma razão molar Ti/Eu *ca.* 200 adiciona-se 44 mg de nitrato de európio, e para uma razão Ti/Eu *ca.* 20 adicionam-se 438 mg. Estas duas amostras foram sintetizadas pelo Doutor Zhi Lin.

## 7.3 – Caracterização estrutural

### 7.3.1 – Análise térmica diferencial

A Figura 7.2 apresenta as curvas de análise térmica diferencial do ETS-10 e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ . Como se pode observar, e em concordância com o relatado no capítulo 6, secção 6.3.1, também aqui se verifica que as amostras do ETS-10 dopado e não dopado sofrem as mesmas transformações estruturais. No entanto, o ETS-10 dopado com

$\text{Eu}^{3+}$  transforma-se em narsarsukite a temperaturas mais baixas (ca. 30 °C) do que o material não dopado.



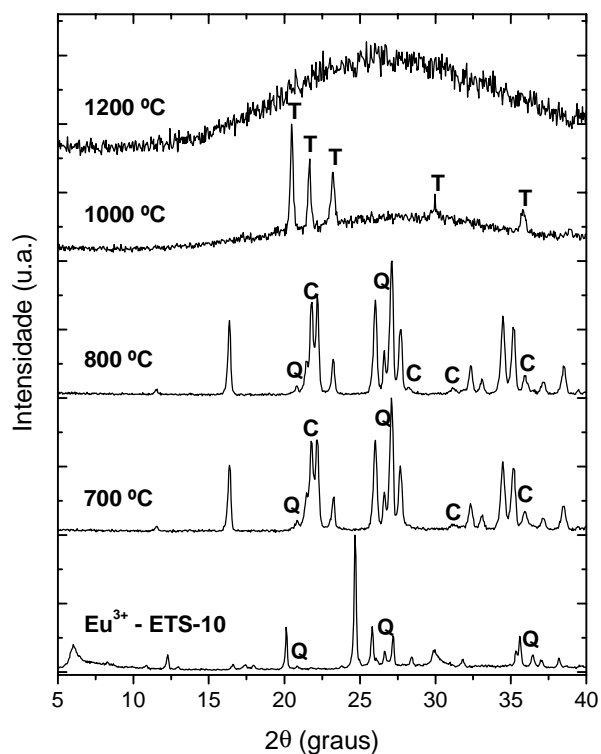
**Figura 7.2** – Análise térmica diferencial do (a) ETS-10 e do (b) ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56).

### 7.3.2 – Difrração de raios-X de pós

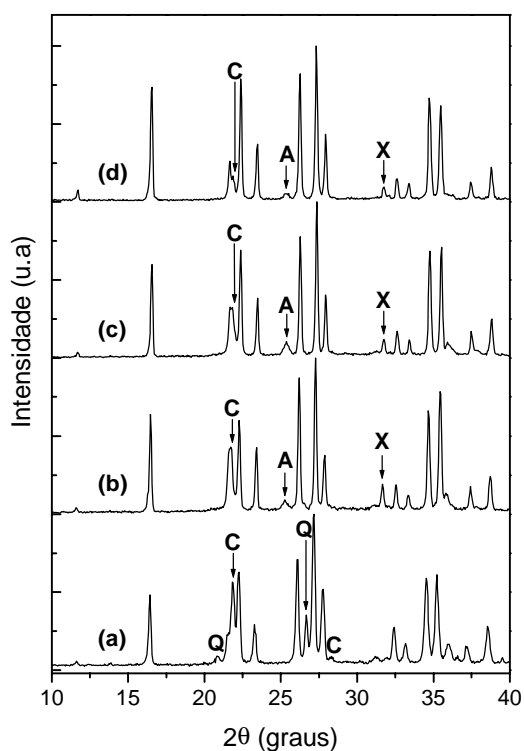
A Figura 7.3 apresenta os difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) quando calcinado a diferentes temperaturas. Como se pode observar, o comportamento é semelhante ao observado na transformação estrutural do ETS-10 (secção 5.4.2.2), e do ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (secção 6.3.2). No entanto, o difractograma de raios-X de pós da amostra de ETS-10 dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinada a 700 °C, quando comparado com o da amostra dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , revela a presença de uma quantidade superior de narsarsukite.

Da análise dos difractogramas de raios-X de pós das amostras de titanossilicatos dopados com diferentes quantidades de  $\text{Eu}^{3+}$  (não apresentados), verifica-se que com o aumento do teor em európio as estruturas do ETS-10 e da narsarsukite mantêm a sua integridade, embora nesta última o aumento de európio favoreça o aumento da quantidade de impurezas siliciosas. Tal facto parece não ser tão evidente nas amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  preparadas pelo processo sol-gel, conforme se pode ver na Figura 7.4.

Por outro lado, as amostras preparadas pelo processo sol-gel apresentam menores quantidades de impurezas siliciosas, verificando-se mesmo a eliminação completa de quartzo. No entanto, a narsarsukite preparada pelo processo sol-gel apresenta novas impurezas, i.e., anatase e cloreto de sódio.



**Figura 7.3** – Difractogramas de raios-X de pós do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Er=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Er=56) calcinado às temperaturas indicadas. Q, C, e T indicam, respectivamente, as reflexões das impurezas de quartzo, cristobalite e tridimite.

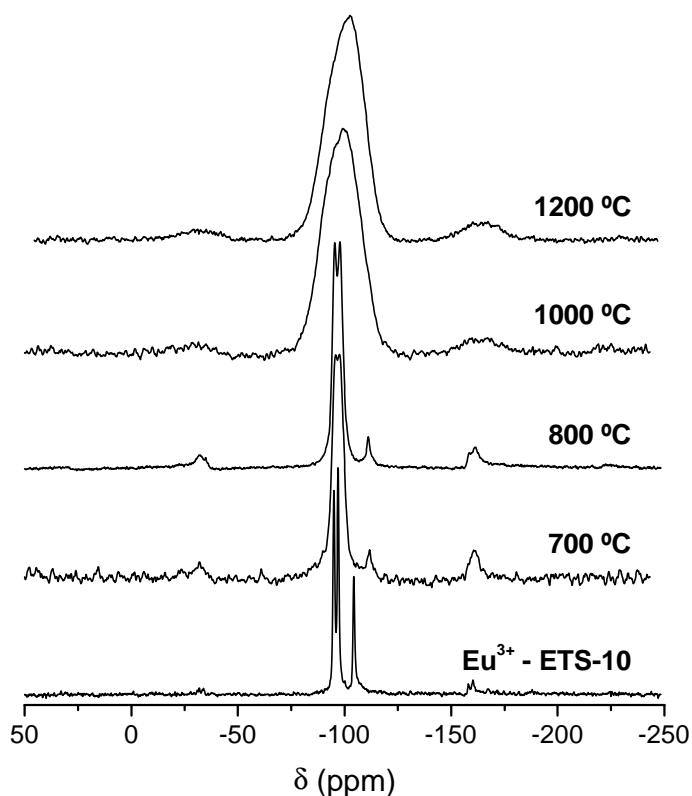


**Figura 7.4** – Difractogramas de raios-X de pós de (a) narsarsukite obtida via ETS-10, (b) narsarsukite obtida via sol-gel, (c) narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=200) obtida via sol-gel e (d) narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=20) obtida via sol-gel. Q, C, A, X indicam respectivamente, as reflexões das impurezas de quartzo, cristobalite, anatase e cloreto de sódio.

### 7.3.3 – Espectroscopia de RMN de $^{29}\text{Si}$

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e deste material calcinado a diferentes temperaturas são

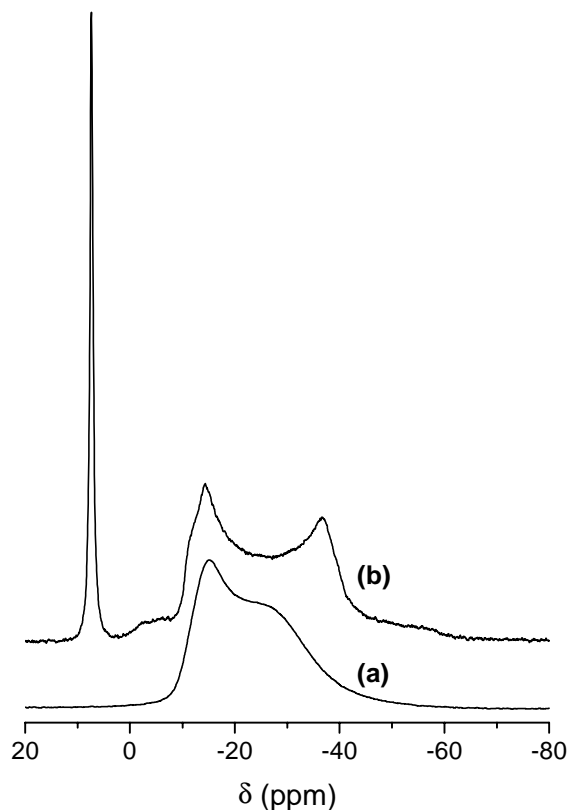
apresentados na Figura 7.5. A posição das ressonâncias detectadas em cada espectro é coincidente com a das amostras não dopadas (Figura 5.7), tendo sido feita a sua atribuição no capítulo 5, secção 5.4.2.3. Tal como foi verificado nos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS dos titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  (Figura 6.8), também aqui se observa a presença de bandas laterais de rotação que indicam a inserção dos iões  $\text{Eu}^{3+}$  nas respectivas redes. Nesta série de amostras também se verifica que as ressonâncias alargam e a intensidade das bandas laterais aumenta com o aumento da quantidade de  $\text{Eu}^{3+}$  (não apresentado). Os espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS das amostras de narsarsukite (dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  e não dopadas) preparadas pelo processo sol-gel, são idênticos aos das amostras de narsarsukite preparadas via ETS-10 (não apresentado).



**Figura 7.5** – Espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  MAS do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas.

Como se pode observar na Figura 7.6, o espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS RMN da narsarsukite preparada via sol-gel apresenta características diferentes do espectro da narsarsukite preparada via ETS-10.

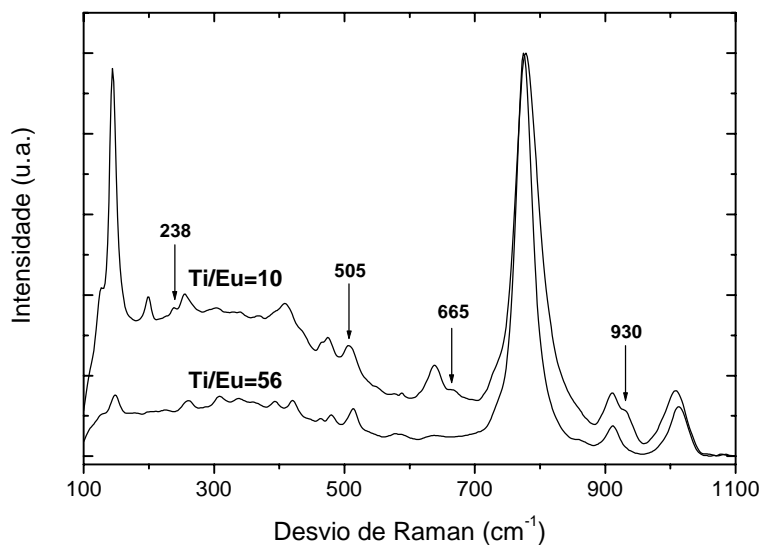
De facto, a narsarsukite preparada via sol-gel apresenta um espectro de  $^{23}\text{Na}$  MAS RMN típico de um núcleo quadrupolar com um único tipo de ambiente para os cátions de sódio, contrastando com o espectro da narsarsukite obtida via ETS-10 que apresenta mais do que um tipo de ambiente, conforme relatado no capítulo 5 (secção 5.4.2.3). No espectro da amostra preparada via sol-gel, observa-se também um pico estreito localizado a *ca.* 7.1 ppm atribuído a NaCl, e uma banda larga *ca.* -4.5 ppm devido provavelmente à presença de uma impureza amorfa.



**Figura 7.6** – Espectros de RMN de  $^{23}\text{Na}$  MAS da narsarsukite obtida (a) via ETS-10 e (b) via sol-gel.

### 7.3.4 – Espectroscopia de Raman

A Figura 7.7 apresenta os espectros de FT-Raman das amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ . Conforme se pode observar, os modos vibracionais patentes nesta figura são coincidentes com os modos da narsarsukite não dopada, tendo já sido previamente atribuídos no capítulo 5 (secção 5.4.2.5). Tal como foi verificado nos espectros de FT-Raman da narsarsukite dopada com  $\text{Er}^{3+}$ , também aqui à medida que aumenta a percentagem de  $\text{Eu}^{3+}$ , aumenta a intensidade dos picos atribuídos à anatase. Conforme relatado no capítulo 6 (secção 6.3.5), nos espectros de Raman da Figura 7.7 também se verifica o surgimento de uma nova banda localizada a *ca.*  $505\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração de alongação  $\text{Eu-O}$ , à medida que aumenta a percentagem de  $\text{Eu}^{3+}$ . Para além desta, três novas bandas localizadas a *ca.* 238, 665, e  $930\text{ cm}^{-1}$  evidenciam semelhante comportamento.



**Figura 7.7** – Espectros de FT-Raman da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , com os quocientes Ti/Eu indicados.

Verifica-se também que os espectros de FT-Raman do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  calcinado a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (não apresentados), são iguais aos espectros das amostras não dopadas e não apresentam qualquer alteração com o aumento do conteúdo em  $\text{Eu}^{3+}$ .

## 7.4 – Caracterização óptica

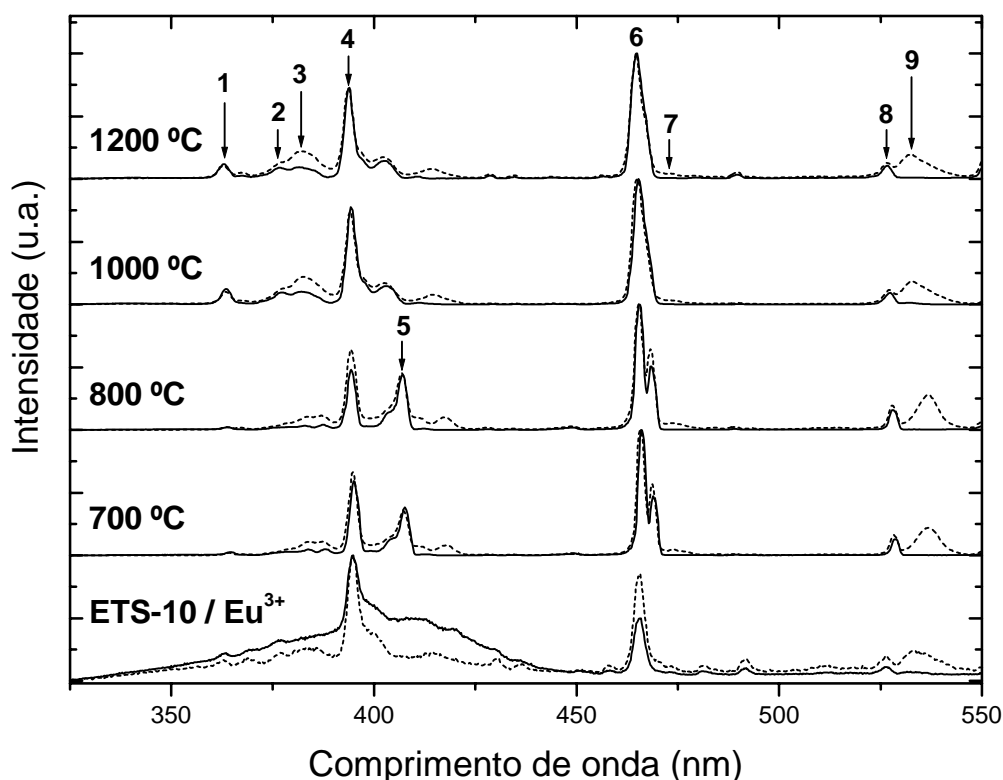
Os valores dos índices de refração e das energias de hiato foram determinados para todas as amostras dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , apresentando valores iguais aos dos titanossilicatos não dopados reportados no capítulo 5, secção 5.4.3.

### 7.4.1 – Fotoluminescência

#### 7.4.1.1 – Espectros de excitação

A Figura 7.8 apresenta os espectros de excitação do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  e deste material calcinado a várias temperaturas ( $700^\circ - 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Como se pode observar, estes espectros são constituídos por uma banda larga compreendida entre 370 e 430 nm, e

uma série de picos estreitos e bem definidos entre 360 e 550 nm. A banda larga patente em todas as amostras (claramente visível para o ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$ ), deve-se provavelmente à sobreposição de uma banda associada aos processos de transferência de carga entre o ligando e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , com alguns picos estreitos atribuídos a transições intra- $4f^6$ .



**Figura 7.8** – Espectros de excitação, monitorizados a 611 nm, do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas. As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros registados a 14 e a 300 K. (1), (2), (3), (4), (5), (6), (8):  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^5\text{G}_J$ ,  ${}^5\text{L}_{7,6}$ ,  ${}^5\text{D}_{3,2,1}$ ; (7), (9):  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_{2,1}$ .

Estes processos de transferência de carga resultam da sobreposição das orbitais pertencentes aos ligandos com as orbitais da configuração  $4f^6$  [16, 17]. A energia dos estados de transferência de carga depende do tipo e do número de ligandos, verificando-se que em sistemas onde os ligandos são maioritariamente átomos de oxigénio, e o íon é  $\text{Eu}^{3+}$ , esta situa-se entre  $25000$  e  $45500 \text{ cm}^{-1}$  ( $220 - 400 \text{ nm}$ ) [18-21]. Os picos estreitos detectados a 14 K são atribuídos às transições  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ , e  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ , e permanecem praticamente invariáveis a diferentes temperaturas. No entanto, verifica-se que existem outras transições intra- $4f^6$  que apresentam um



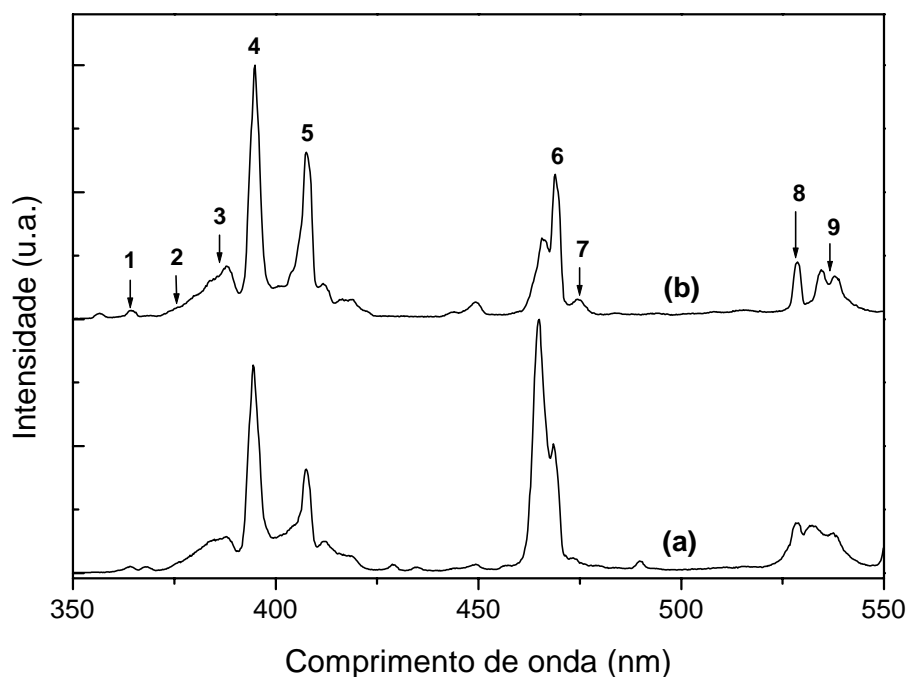
comportamento distinto, i.e., aumentam de intensidade à medida que aumenta a temperatura, como é o caso das transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_J$ ,  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$ ,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ,  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$ . Conforme se pode verificar na Figura 7.8, não se observam grandes variações na energia das transições quando as amostras são submetidas a diferentes tratamentos térmicos (Tabela 7.1); no entanto, as suas intensidades relativas modificam-se.

**Tabela 7.1** – Energia ( $\text{cm}^{-1}$ ) / Intensidade relativa das transições observadas nos espectros de excitação registados à temperatura ambiente do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas.

	Transição	ETS-10 / $\text{Eu}^{3+}$	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
1	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$	27560 / 0.16	27457 / 0.02	27486 / 0.02	27502 / 0.10	27559 / 0.10
2	${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_1$	26534 / 0.23	26472 / 0.04	26449 / 0.05	26497 / 0.13	26518 / 0.13
3	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$	26034 / 0.26	25927 / 0.10	25952 / 0.10	26140 / 0.22	26161 / 0.22
4	${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$	25325 / 1.00	25329 / 0.66	25367 / 0.64	25365 / 0.74	25400 / 0.72
5	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$	–	24560 / 0.36	24580 / 0.45	–	–
6	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$	21486 / 0.83	21470 / 1.00	21492 / 1.00	21512 / 1.00	21518 / 1.00
7	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_2$	21115 / 0.12	21089 / 0.04	21131 / 0.06	21129 / 0.03	21125 / 0.04
8	${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$	18996 / 0.20	18927 / 0.16	18941 / 0.19	18973 / 0.11	18988 / 0.12
9	${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$	18755 / 0.25	18631 / 0.22	18636 / 0.28	18765 / 0.18	18780 / 0.19

De igual modo, a energia das transições intra- $4f^6$  não sofre nenhuma alteração significativa com a variação do teor de  $\text{Eu}^{3+}$  (não apresentado), não se verificando o mesmo nas suas intensidades relativas. De facto, verifica-se que nas amostras de ETS-10 e narsarsukite dopadas com baixas concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) as transições  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  (394 nm) e  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$  (407 nm) são favorecidas, e para concentrações mais elevadas (Ti/Eu=10) é favorecida a transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  (465 nm).

A análise dos espectros de excitação em função do comprimento de onda de emissão (Figura 7.9) foi realizada para as amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  preparadas pelo processo sol-gel. Estes espectros mostram que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (ca. 612 nm) é preferencialmente excitada a ca. 465 nm (nível  ${}^5D_2$ ), enquanto que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  é favorecida pela excitação do estado  ${}^5L_6$  (ca. 394 nm).

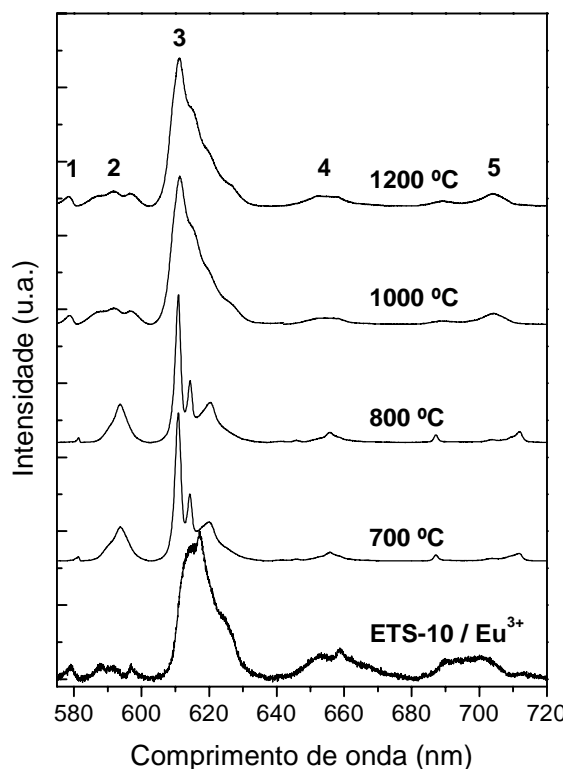


**Figura 7.9** – Espectros de excitação registados à temperatura ambiente e monitorizados a (a) 612.0 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ) e (b) 593.7 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ) da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=200) preparada via sol-gel. (1), (2), (3), (4), (5), (6), (8):  $^7F_0 \rightarrow ^5D_4, ^5G_1, ^5L_{7,6}, ^5D_{3,2,1}$ ; (7), (9):  $^7F_1 \rightarrow ^5D_{2,1}$ .

#### 7.4.1.2 – Espectros de emissão

A Figura 7.10 apresenta os espectros de emissão, registados à temperatura ambiente, do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado a diferentes temperaturas (700 – 1200 °C). Conforme se pode observar, a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  nas redes dos titanossilicatos é constituída por uma série de riscas estreitas e bem definidas, entre 570 e 720 nm, associadas a transições entre o primeiro estado excitado  $^5D_0$  e os primeiros cinco níveis do septeto fundamental  $^7F_{0-4}$ . Não se observa qualquer emissão por parte de estados excitados de mais alta energia, nomeadamente, estados  $^5D_J$  com  $J=1, 2, 3$  e  $4$ , o que indica a presença de transições não radiativas eficientes entre os estados  $^5D_J$  e  $^5D_0$ . A Figura 7.10 sugere que a emissão do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  é menos eficiente que as emissões das amostras calcinadas, o que está de acordo com os resultados obtidos para o ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (capítulo 6), onde não se observa nenhuma actividade óptica dos iões  $\text{Er}^{3+}$  [15, 22].

Este facto deve-se à presença de um número significativo de moléculas de água coordenadas aos iões  $\text{Eu}^{3+}$  no interior dos poros do ETS-10, responsáveis pela diminuição das transições radiativas, e reduzindo desta forma a sua actividade óptica. Quando o ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  é calcinado, as moléculas de água são retiradas da primeira esfera de coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$  e, por consequência, os centros luminescentes tornam-se mais eficientes aumentando assim a actividade óptica [13]. De acordo com o previsto pela teoria de Judd-Ofelt [23-25], as riscas correspondentes às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2,4}$  apresentam-se mais bem definidas e mais intensas do que as riscas associadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,3}$  (Figura 7.10).



**Figura 7.10** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=465$  nm) registados à temperatura ambiente do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas. (1), (2), (3), (4), (5):  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ .

Tal como foi referido no capítulo 2, apesar da maioria das transições observadas nos espectros de emissão serem de natureza dipolar eléctrica, algumas delas têm uma contribuição dipolar magnética predominante, nomeadamente a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  [26-30]. As regras de selecção das transições dipolares eléctricas e magnéticas apresentadas respectivamente, nas secções 2.5.1 e 2.5.2, não permitem a ocorrência das transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,3}$ . No entanto, a teoria de grupos aplicada aos grupos pontuais de simetria  $C_s$ ,  $C_{1,2,3,4,6}$  e  $C_{2v,4v,6v}$  permite que tais transições ocorram com características predominantemente dipolares eléctricas [31-33]. Na origem destas transições devem estar possivelmente efeitos relacionados com a mistura de estados com valores de  $J$  próximos (“ $J$ -mixing”) [34-39], ou efeitos de terceira ordem da interacção spin-órbita [40, 41]. O

efeito “*J-mixing*” faz com que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  ocorra graças às contribuições das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=2, 4, 6$ ) e  ${}^5D_J \rightarrow {}^7F_0$  ( $J=2, 4$ ).

No caso particular da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , a origem e a natureza não estão ainda completamente compreendidas; tem, no entanto, sido aceite pela comunidade científica a hipótese de que o potencial do campo cristalino provoca a mistura de estados com valores próximos de  $J$  da configuração  $4f^6$ , i.e., as funções de onda dos estados  $J \neq 0$  são misturadas no estado  $J=0$  por acção dos termos de paridade par do campo cristalino [25, 43]. Tal facto resulta na participação dos estados  ${}^7F_2$ ,  ${}^7F_4$  e  ${}^7F_6$  na composição final do estado  ${}^7F_0$ , onde o estado  ${}^7F_2$  tem maior participação, originando com que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  seja considerada pseudo-hipersensível, visto que ela depende explicitamente da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  [25, 43]. A relação entre as intensidades integradas das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é dada pelo parâmetro  $R_{02}$ , que possibilita uma avaliação mais precisa da hipersensibilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , assim como indica o modelo que melhor descreve a sua intensidade, i.e., efeitos de “*J-mixing*” [12, 44] ou mecanismos de terceira ordem [40, 41].

A Tabela 7.2 apresenta o resultado dos cálculos do parâmetro  $R_{02}$  dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  calcinados a várias temperaturas. Pode concluir-se que para as amostras do ETS-10 e do titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  o efeito da mistura de estados com valores próximos de  $J$  tem um papel fundamental na intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , enquanto que para a amostra de narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  este efeito não é suficiente para descrever a sua intensidade [38, 44, 45]. A Tabela 7.3 apresenta os valores das intensidades relativas (normalizadas à risca de maior intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ), das intensidades integradas e dos centros de gravidade das transições observadas nos espectros de emissão registados à temperatura ambiente para os titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ti}/\text{Eu}=56$ ).

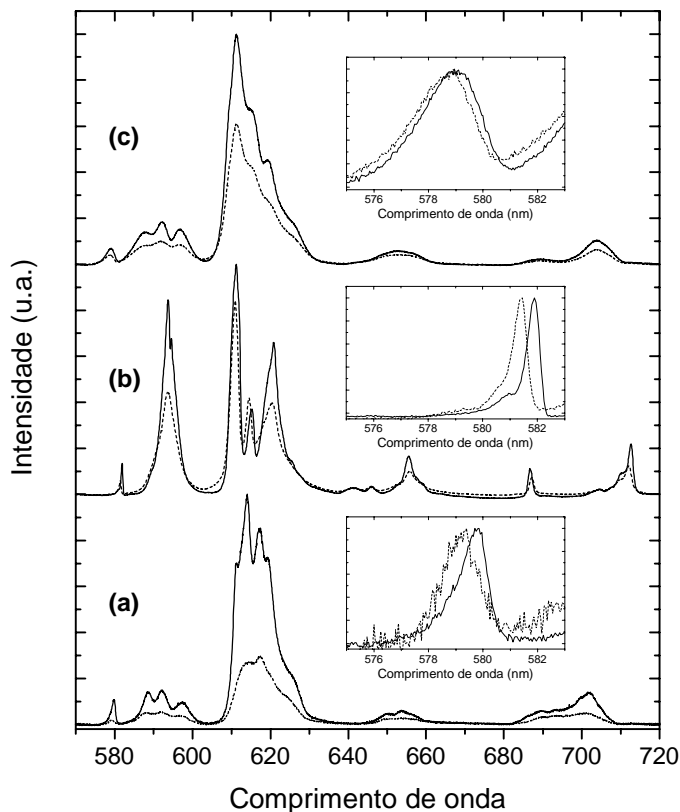
**Tabela 7.2** – Parâmetros  $R_{02}$  determinados nos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=465$  nm) registados à temperatura ambiente dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ti}/\text{Eu}=56$ ) calcinados às temperaturas indicadas.

	ETS-10 / $\text{Eu}^{3+}$	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
$R_{02} (\times 10^{-3})$	18.53	7.12	6.67	16.69	18.47

**Tabela 7.3** – Intensidades relativas (I. R.), intensidades integradas (I. I.) e centros de gravidade (C. G.) das transições observadas nos espectros de emissão registados à temperatura ambiente do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas.

Amostra	$\lambda_{\text{exc.}}$ (nm)		${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	394	I. R.	6	18	100	10	15
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	394	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	10429.9	181034.5	1094100.0	119320.8	218763.9
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	394	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17269	16899	16202	15270	14338
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	465	I. R.	10	11	100	21	16
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	465	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	12005.2	46734.1	647728.4	171217.1	150892.8
ETS-10/ $\text{Eu}^{3+}$	465	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17272	16916	16199	15199	14331
700 °C	394	I. R.	5	42	100	9	9
700 °C	394	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	9482.6	384100.7	1047380.0	98294.4	98990.4
700 °C	394	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17210	16849	16268	15259	14108
700 °C	465	I. R.	3	23	100	6	5
700 °C	465	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	9144.7	339412.6	1285200.0	108502.1	95385.5
700 °C	465	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17216	16850	16297	15254	14134
800 °C	394	I. R.	7	53	100	11	15
800 °C	394	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	6111.2	290841.6	711495.1	90189.5	90348.7
800 °C	394	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17205	16849	16259	15258	14097
800 °C	465	I. R.	3	26	100	7	7
800 °C	465	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	5545.5	232240.4	831432.4	87675.5	82294.2
800 °C	465	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17209	16849	16293	15250	14127
1000 °C	394	I. R.	6	14	100	4	10
1000 °C	394	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	18345.9	190218.1	1209970.0	59244.1	122761.8
1000 °C	394	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17289	16900	16276	15284	14239
1000 °C	465	I. R.	6	11	100	4	7
1000 °C	465	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	22197.5	176779.1	1329650.0	72400.6	109028.7
1000 °C	465	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17291	16900	16292	15271	14238
1200 °C	394	I. R.	6	14	100	7	11
1200 °C	394	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	8107.9	94310.4	581909.2	49113.5	64119.5
1200 °C	394	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17290	16902	16279	15306	14235
1200 °C	465	I. R.	6	10	100	7	8
1200 °C	465	I. I. ( $\text{cm}^{-1}$ )	12366.3	75738.5	669604.9	60841.5	66650.2
1200 °C	465	C. G. ( $\text{cm}^{-1}$ )	17301	16896	16294	15271	14246

A Figura 7.11 apresenta os espectros de emissão, em função da temperatura (14 e 300 K), das amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com Eu (Ti/Eu=56).



**Figura 7.11** – Espectros de emissão ( $\lambda_{exc.}=394$  nm) das amostras (a) ETS-10, (b) narsarsukite e (c) titanossilicato vítreo, dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros registados a 14 e a 300 K. As figuras inseridas representam as transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  normalizadas.

Como se pode observar na Figura 7.11, a luminescência dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  depende da fase estrutural considerada. De facto, o aumento da temperatura de 14 para 300 K, reduz, respectivamente, em 70, 15, e 40 % a intensidade dos picos de emissão das amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). Da análise desta figura pode concluir-se pela largura a meia altura (FWHM) dos picos, assim como pelo número de componentes de Stark desdobradas por efeito do campo cristalino, que os centros de  $\text{Eu}^{3+}$  opticamente activos se encontram num ambiente “mais cristalino” no caso da fase da narsarsukite, e num ambiente “mais amorfo” no caso do titanossilicato vítreo. Refira-se que a designação respeitante a um ambiente

“mais cristalino” ou “mais amorfo” deve ser entendida, respectivamente, como uma menor ou maior distribuição dos comprimentos e ângulos de ligações que os iões  $\text{Eu}^{3+}$  estabelecem com os seus vizinhos.

Uma análise mais pormenorizada dos espectros de emissão, nomeadamente na região da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  (Figura 7.11), mostra que o aumento da temperatura de registo de 14 para 300 K origina um pequeno aumento na largura a meia altura dos picos, assim como um deslocamento das transições para maiores energias. O aumento da largura a meia altura nos picos da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  nas amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) é, respectivamente, de *ca.* 6.6, 2.4 e  $0.7 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 7.11). Verifica-se também que a FWHM da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , registada à temperatura ambiente, das amostras ETS-10 (FWHM =  $43.2 \text{ cm}^{-1}$ ) e narsarsukite (FWHM =  $18.4 \text{ cm}^{-1}$ ) dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta valores semelhantes aos, respectivamente, do zeólito Y dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  [46] e de um titanossilicato cerâmico [1]. No entanto, o titanossilicato vítreo dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  (FWHM =  $79.2 \text{ cm}^{-1}$ ) apresenta valores uma ordem de grandeza inferiores aos de vidros aluminossilicatos e de titanossilicatos de cálcio [1, 2]. A Figura 7.11 mostra que a diminuição da temperatura origina uma diminuição da energia da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ . Por outro lado, o valor  $\Delta E(T) = E({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0)_{300 \text{ K}} - E({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0)_{14 \text{ K}}$  diminui à medida que aumenta a temperatura de calcinação, ou seja, as amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) apresentam, respectivamente, um desvio de *ca.* 16.6, 14.9 e  $7.5 \text{ cm}^{-1}$ . Apesar deste comportamento ter sido já observado em outros materiais [47-50], só Hill e Hüfner o atribuíram à difusão de Raman de fonões ópticos [50].

De acordo com o relatado por vários autores [51-55], pode concluir-se que a variação da largura a meia altura com a temperatura assim como a posição energética dos picos estreitos são determinadas pela interacção dos electrões  $f$  com as vibrações da rede cristalina.

Conforme foi referido no capítulo 2, quando o ião  $\text{Eu}^{3+}$  é incorporado num determinado ambiente químico os seus níveis são desdobrados por acção do campo cristalino, sendo o potencial de interacção entre o ião e o campo local dado por:

$$H_{CL} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^k(\vartheta_i, \varphi_i) \quad (7.1)$$

onde  $B_q^k$  são os parâmetros fenomenológicos do campo cristalino e  $C_q^k$  são os operadores tensoriais [27]. O número de termos a considerar na expressão do Hamiltoniano de campo local (equação 7.1) está limitado à simetria do sítio que um dado ião ocupa. De facto, o número de parâmetros  $B_q^k$  não nulos depende do grupo pontual de simetria do ião na rede, sendo que quanto mais baixa for a simetria maior será o número de parâmetros.

De seguida exemplifica-se o procedimento normalmente utilizado para determinar as transições permitidas pelo ião lantanídeo quando este está inserido num determinado grupo pontual de simetria. Podemos, então, considerar a interacção do campo local com apenas um electrão, de tal modo que a expressão anterior pode ser reescrita como:

$$H_{CL} = \sum_{k,q} B_q^k C_q^k \quad (7.2)$$

Considerando as regras básicas da teoria de grupos [56, 57], verifica-se que  $H_{CL}$  tem que ser invariante perante todas as operações de simetria de um dado grupo pontual [58], i.e., deve verificar-se o seguinte:

$$O_\lambda H_{CL} = H_{CL} \quad (7.3)$$

onde  $O_\lambda$  representa uma qualquer operação de simetria. Então, podemos reescrever a equação 7.3 da seguinte maneira:

$$O_\lambda H_{CL} = \sum_{k,q} B_q^k O_\lambda C_q^k \quad (7.4)$$

onde se admite que a operação de simetria actua apenas nas coordenadas do electrão. Como a coordenada radial é invariante para todos os 32 grupos pontuais de simetria, basta apenas analisar o resultado de  $O_\lambda C_q^k$  para todas as operações de simetria de um determinado grupo pontual [58]. Por exemplo, considere-se que um determinado ião  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra num grupo pontual de simetria  $C_i$  pertencente ao sistema triclínico. Este grupo  $C_i$  tem duas operações de simetria características, a operação identidade (E) e a operação inversão (I), obtendo-se respectivamente de  $E C_q^k$  e  $I C_q^k$  o resultado  $C_q^k$  e  $(-1)^k C_q^k$ . Pode concluir-se, então, que da primeira operação (E) todos os parâmetros  $B_q^k$  são permitidos na



expressão 7.2, sendo o resultado final somente condicionado pela segunda operação (I), sendo só admitidos os  $B_q^k$  com k par, visto que para k ímpar a expressão 7.2 só é verdadeira para valores  $B_q^k$  nulos. De um modo geral, pode inferir-se o grupo pontual de simetria em que o ião se encontra a partir da observação de determinadas transições dipolares magnéticas e dipolares eléctricas, da intensidade relativa, e do número de componentes de Stark.

Na Tabela 7.4 apresenta-se o número de componentes de Stark detectadas nas transições dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ . Da análise da Figura 7.11, da Tabela 7.4, e considerando os tempos de vida, apresentados mais à frente neste capítulo, pode concluir-se que os iões  $\text{Eu}^{3+}$  apresentam mais do que um tipo de coordenação local.

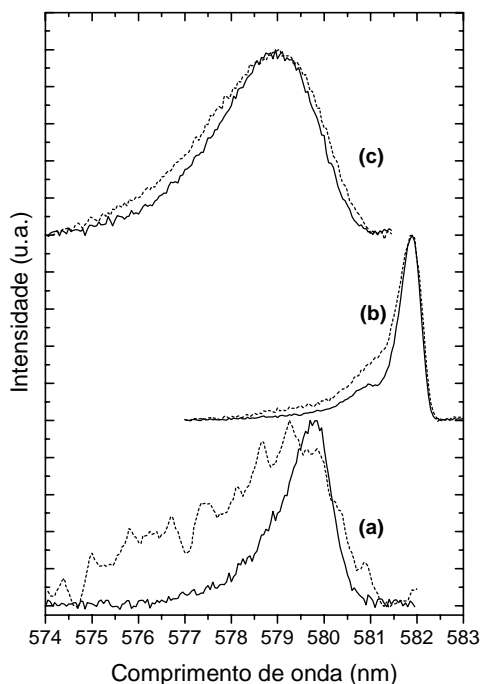
**Tabela 7.4** – Número de componentes de Stark detectadas nos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=394$  nm) das diferentes fases dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56), registados a 14 K.

Fase	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$
ETS-10	2	6	7	3	8
Narsarsukite	2	5	9	7	7
Vidro	2	6	5	4	5

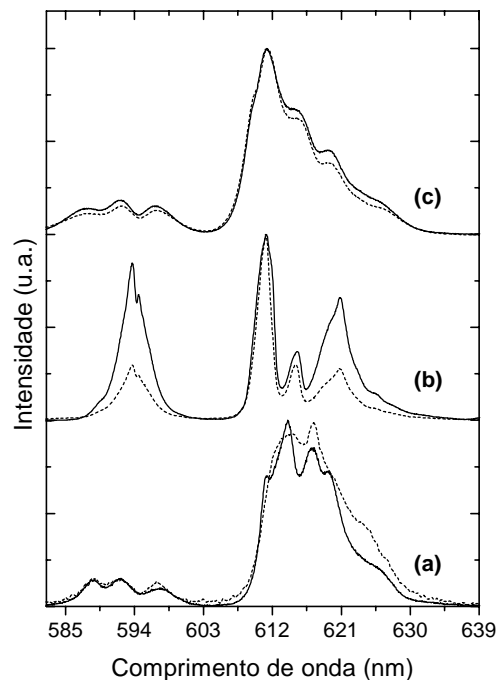
Conforme foi referido, a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , quando permitida pela simetria local, é caracterizada apenas por uma componente de Stark visto que ambos os estados são não degenerados. Como se pode verificar, nas diferentes fases dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) observam-se duas componentes de Stark respeitantes à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , o que corresponde a dois ambientes locais diferentes para o ião  $\text{Eu}^{3+}$ , dificultando desta forma a determinação unívoca do grupo pontual de simetria associado a cada transição. Se por um lado é indiscutível a identificação de dois centros de  $\text{Eu}^{3+}$  no espectro de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56), no caso das amostras de ETS-10 e titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) semelhante resultado é inferido não pelo desdobramento da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , mas antes pela sua largura a meia altura, pelo comportamento da sua emissão face a diferentes excitações, e pelos tempos de vida.

Para identificar o sistema cristalográfico que engloba o grupo pontual de simetria de um determinado centro de  $\text{Eu}^{3+}$ , têm de se comparar os desdobramentos observados em cada um dos níveis J para os 32 grupos pontuais de simetria (Tabela 2.2, capítulo 2), com o número de componentes de Stark detectadas (Tabela 7.4), respeitando as regras de selecção associadas a cada um dos referidos grupos [59, 60]. Deste modo, os dois grupos pontuais de simetria das amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) pertencem ao sistema triclínico [ $S_2$  (ou  $C_i$ ) e  $C_1$ ] e/ou monoclínico [ $C_{2h}$ ,  $C_2$  e  $C_s$  (ou  $C_{1h}$ )] e/ou ortorrômbico [ $D_{2h}$ ,  $D_2$  e  $C_{2v}$ ]. Pela análise da Figura 7.11, verifica-se que as transições dipolares eléctricas apresentam valores de intensidade superiores aos das transições dipolares magnéticas, indicando que os dois grupos pontuais de simetria não possuem centro de inversão. Tal observação é justificada pelo facto de o operador de inversão trocar a paridade das funções [27, 42, 59], i.e., as componentes da interacção de campo local de paridade ímpar, que são uma das causas responsáveis (capítulo 2), pela existência das transições dipolares eléctricas, invertem a sua paridade. Assim, estas transições diminuem de intensidade uma vez que só podem ocorrer devido à acção das vibrações da rede cuja paridade não é alterada pela existência de um centro de inversão. Então, a existência de um centro de inversão pode ser verificada directamente pela observação de uma transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  mais intensa em relação à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ou, indirectamente, através do teorema da interdependência entre as operações de simetria [56, 57]. Segundo este, todos os grupos pontuais de simetria que admitam simultaneamente rotações de grau par e reflexões horizontais admitem também a operação de inversão. Como no presente caso os iões  $\text{Eu}^{3+}$  não possuem centro de inversão podem excluir-se os seguintes grupos pontuais [59, 61]:  $S_2$  (ou  $C_i$ ),  $S_6$  (ou  $C_{3i}$ )  $C_{2h}$ ,  $D_{2h}$ ,  $C_{4h}$ ,  $D_{4h}$ ,  $C_{6h}$ ,  $D_{6h}$ ,  $D_{3d}$ ,  $T_h$ ,  $O_h$  e  $O$ . Assim, dos oito grupos pontuais associados aos sistemas triclínico, monoclínico e ortorrômbico, são excluídos os grupos  $S_2$  (ou  $C_i$ ),  $C_{2h}$  e  $D_{2h}$ , restando como possíveis os grupos  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$  e  $D_2$ . Conforme já foi referido, as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,3}$  podem ocorrer para alguns grupos pontuais, nomeadamente  $C_s$ ,  $C_{1,2,3,4,6}$  e  $C_{2v,4v,6v}$  [59, 62]. Por conseguinte, a simetria local dos dois centros de európio nas amostras de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo é dada pelos grupos pontuais  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_s$ ,  $C_{2v}$  [13].

As Figuras 7.12 e 7.13 apresentam os espectros de emissão de ETS-10, narsarsukite e titanossilicato vítreo dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  em função do comprimento de onda de excitação.



**Figura 7.12** – Espectros de emissão, registados a 14 K e normalizados à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , de (a) ETS-10, (b) narsarsukite e (c) titanossilicato vítreo dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros de emissão excitados a 394 e 465 nm.



**Figura 7.13** – Espectros de emissão, registados a 14 K e normalizados à transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , de (a) ETS-10, (b) narsarsukite e (c) titanossilicato vítreo dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros de emissão excitados a 394 e 465 nm.

Na Figura 7.12, a presença de dois ambientes locais para o ião  $\text{Eu}^{3+}$  é revelada pela variação do comprimento de onda de excitação. De facto, verifica-se para todos os titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  que à medida que o comprimento de onda de excitação aumenta de 394 para 465 nm a intensidade relativa da banda localizada a mais alta energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  também aumenta, revelando que os distintos centros são excitados por diferentes energias. Semelhantes alterações nas intensidades relativas das componentes de Stark dos estados  $^7F_{1,2}$  podem ser observadas na Figura 7.13, nomeadamente nos espectros da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ , onde a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  é preferencialmente excitada a 394 nm, enquanto que a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  é preferencialmente excitada a 465 nm. Verifica-se, também, que na narsarsukite o ambiente local, preferencialmente excitado a 394 nm, encontra-se numa simetria próxima de um centro de inversão. Nesta amostra, à medida que aumenta o teor em  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta o *ratio*

entre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  /  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (não apresentado), sugerindo que a posição preferencialmente ocupada pelos iões para baixas concentrações de  $\text{Eu}^{3+}$  é a que está próxima de um centro de inversão. Com o aumento do teor de  $\text{Eu}^{3+}$  esta posição fica “saturada”, sendo posteriormente outra posição de baixa simetria ocupada.

Na Figura 7.12 verifica-se que as energias das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  variam com a temperatura de calcinação. Tal facto pode ser explicado pelo conhecido efeito nefelauxético descrito por Jörgensen em 1958 [63]. Em sólidos, os centros de gravidade dos níveis de energia observados para os iões  $4f^N$  e  $3d^N$ , apresentam um desvio para o vermelho comparativamente aos correspondentes níveis observados em solução aquosa, que depende do tipo de rede [30]. Estes desvios estão relacionados com o correspondente decréscimo dos integrais de Slater e do parâmetro de acoplamento spin-órbita dos iões  $\text{Eu}^{3+}$ . Este efeito nefelauxético (que significa expansão da nuvem, em grego), é resultante de contribuições covalentes envolvendo a expansão das funções de onda das orbitais exteriores *f* e *d* devido à penetração da distribuição de cargas vizinhas [64]. Esta distorção diminui o potencial atractivo dos iões provocando, relativamente aos valores observados para o ião livre, uma redução no valor dos parâmetros de repulsão interelectrónica (integrais de Slater,  $F^k$ , com  $k=2, 4, 6$  para as orbitais  $4f$  e  $k=2, 4$  para as orbitais  $3d$ ) e do parâmetro de acoplamento spin-órbita,  $\xi$ , (capítulo 2) [10, 30, 42, 63]. Posteriormente, foram sugeridas outras descrições alternativas para explicar este decréscimo [64-67].

Recentemente, Horrocks e colaboradores [68] relacionaram o efeito nefelauxético com o desvio observado para o vermelho (menores energias) da energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , em relação ao valor calculado para o  $\text{Eu}^{3+}$  gasoso ( $17374 \text{ cm}^{-1}$ ) [69], por meio da seguinte equação fenomenológica:

$$\begin{aligned} \Delta E &\equiv E({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)_{\text{Complexo}} - E({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0)_{\text{gasoso}} \\ &= C_N (n_1 \delta_1 + n_2 \delta_{21} + \dots + n_j \delta_j) \end{aligned} \quad (7.5)$$

onde  $C_N$  representa o número total de primeiros ligandos do  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $n_j$  representa o número de átomos do tipo *j* na primeira esfera de coordenação, e  $\delta_j$  representa o parâmetro de ajuste que mede a tendência de um determinado átomo se ligar covalentemente aos iões de  $\text{Eu}^{3+}$  [68]. Os resultados obtidos com a equação 7.5 mostraram que o efeito nefelauxético depende do número de coordenação e das características particulares do ambiente químico

do ião [68]. Embora no presente trabalho não seja possível verificar tal relação porque desconhece-se  $\delta_j$ , Carlos e colaboradores calcularam os valores para o desvio da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  em híbridos orgânicos/inorgânicos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , tendo verificado uma boa concordância com os valores experimentais [12].

Embora os números de coordenação do  $\text{Eu}^{3+}$  nos titanossilicatos estudados possam ser diferentes (de acordo com os resultados de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $\text{Er}^{3+}$  relatados no capítulo 6), a posição da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  nos espectros da Figura 7.12 será analisada de acordo com o efeito nefelauxético, devido à semelhante composição das várias fases [70]. Deste modo, pode concluir-se que as ligações  $\text{Eu}^{3+}$ -ligandos no ETS-10 ( $\Delta E = -127 \text{ cm}^{-1}$ ) e no titanossilicato vítreo ( $\Delta E = -102 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam uma natureza mais iónica, enquanto que na narsarsukite ( $\Delta E = -189 \text{ cm}^{-1}$ ) apresentam um carácter mais covalente. De acordo com Lochhead e colaboradores [71], pode também inferir-se a natureza da ligação  $\text{Eu-O}$  em cada um dos dois ambientes locais de  $\text{Eu}^{3+}$  presentes em cada fase. O centro associado à banda a mais baixa energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  possui uma ligação  $\text{Eu-O}$  mais covalente, enquanto que o centro associado à banda a mais alta energia possui uma ligação  $\text{Eu-O}$  mais iónica.

Seguidamente, conclusões semelhantes serão obtidas, não pela energia da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , mas por um outro parâmetro  $\Delta E$  que mede a separação máxima entre as componentes de Stark de maior e menor energia de um dado nível. Este parâmetro está relacionado com as contribuições electrostáticas dos ligandos e permite inferir o tipo de carácter dos ambientes de  $\text{Eu}^{3+}$ . O  $\Delta E$  é um parâmetro extremamente sensível à vizinhança química porque depende directamente dos parâmetros  $B_q^k$  do campo cristalino que aparecem na expressão 2.15 do Hamiltoniano de campo local (capítulo 2) [72-75]. O  $\Delta E({}^7F_1)$  é determinado experimentalmente, correspondendo à diferença energética entre os picos extremos da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  do espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo normalmente da ordem de *ca.*  $200 \text{ cm}^{-1}$ . O desdobramento máximo do nível  ${}^7F_1$ ,  $\Delta E({}^7F_1)$ , está relacionado com as contribuições electrostáticas dos ligandos vizinhos [21, 76, 77], permitindo inferir o tipo de carácter dos ambientes de  $\text{Eu}^{3+}$ : maiores  $\Delta E({}^7F_1)$  correspondem a ambientes com um carácter mais iónico, enquanto que menores  $\Delta E({}^7F_1)$  a ambientes mais covalentes.

Pela análise dos espectros apresentados nas Figuras 7.11 e 7.13, facilmente se verifica que para os titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) a separação máxima entre os níveis de Stark da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  depende da fase cristalina. Podemos analisar essa variação a partir da Tabela 7.5 e concluir que a ligação Eu–O nas amostras de ETS-10 e titanossilicato vítreo apresentam um carácter mais iónico, enquanto que na fase da narsarsukite apresentam um carácter mais covalente. Em todos os espectros o desdobramento e o número de componentes de Stark presentes não permitem determinar de forma independente o  $\Delta E(^7\text{F}_1)$  associado a cada tipo de ambiente de  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo os valores apresentados na Tabela 7.5 o resultado da contribuição dos dois centros. No entanto, e como se pode verificar mais à frente a partir dos espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada via sol-gel (Figura 7.14), o espectro excitado a 465 nm apresenta um maior desdobramento  $\Delta E(^7\text{F}_1)$  do que o excitado a 394 nm, sugerindo que as ligações Eu–ligandos respeitantes ao ambiente mais próximo do centro de inversão apresentam um carácter menos iónico, enquanto que o ambiente preferencialmente excitado a 465 nm está relacionado com um carácter mais iónico.

**Tabela 7.5** – Parâmetros  $\Delta E(^7\text{F}_1)$  determinados nos espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=465$  nm), registados à temperatura ambiente, dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinados às temperaturas indicadas.

	ETS-10 / $\text{Eu}^{3+}$	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
$\Delta E$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	249	195	187	255	269

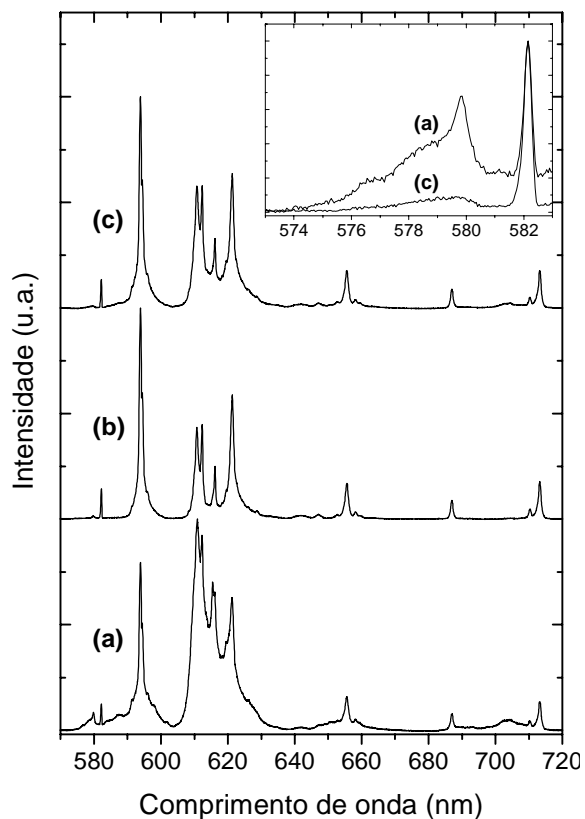
Conforme foi referido, a preparação pelo processo sol-gel de titanossilicatos cristalinos, nomeadamente a narsarsukite, pode possibilitar a obtenção deste tipo de materiais na forma de filme, permitindo a sua utilização quando dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , por exemplo, em dispositivos de amplificação óptica [78].

A Figura 7.14 apresenta os espectros de emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada pelo processo sol-gel e excitada a diferentes comprimentos de onda. Como se pode observar, e de acordo com o relatado para a narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  obtida da calcinação do ETS-10, os espectros de emissão apresentam de uma forma clara e indiscutível a presença de mais do que um ambiente local para o  $\text{Eu}^{3+}$ . Este resultado é

inferido pela presença de quatro transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  distintas localizadas a *ca.* 578.4, 579.6, 580.9 e 582.0 nm.

À medida que o comprimento de onda aumenta de 394 para 465 nm, a intensidade das três bandas (*ca.* 578.4, 579.6, 580.9 nm) a mais alta energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  aumenta, indicando que os diferentes centros de  $\text{Eu}^{3+}$  são preferencialmente excitados por diferentes energias. Tal como acontece com a narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada via ETS-10, também nestas amostras se verificam alterações na intensidade dos picos dos níveis  $^7F_{1,2}$  quando excitados a diferentes comprimentos de onda, i.e., o pico principal da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (*ca.* 593.9 nm) é preferencialmente excitado a 394 nm, enquanto que o pico da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (*ca.* 610.8 nm) é preferencialmente excitado a 465 nm.

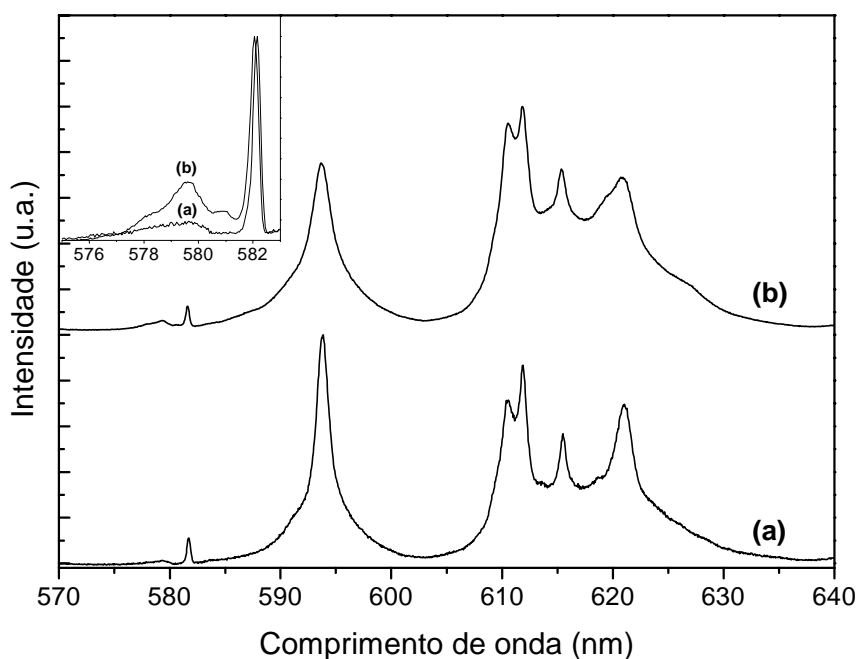
Pode, então, concluir-se que o ambiente de  $\text{Eu}^{3+}$  que apresenta a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  localizada a *ca.* 582.0 nm tem simetria local próxima de um centro de inversão, sendo preferencialmente excitado a 394 e 407 nm. Relembre-se que na narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada via ETS-10 as energias das duas transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  são coincidentes com as respectivas transições localizadas a maiores comprimentos de onda detectadas nestas amostras. As duas restantes transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , localizadas a *ca.* 578.4 e 579.6 nm devem-se possivelmente à presença de pequenas quantidades de impurezas somente detectadas nas amostras preparadas pelo processo sol-gel, reforçando a ideia de que futuramente será necessário otimizar os parâmetros de síntese de modo a permitir a sua



**Figura 7.14** – Espectros de emissão (14 K) da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=200) preparada via sol-gel e excitada a (a) 465, (b) 407 e (c) 394 nm. A figura inserida mostra a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  normalizada dos respectivos espectros de emissão excitados a (a) 465 e (c) 394 nm.

eliminação. Refira-se que as energias destas duas transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  localizadas a *ca.* 578.4 e 579.6 nm são iguais às detectadas nos espectros de emissão dos sais de  $\text{EuCl}_3$  e  $\text{EuNO}_3$ .

A Figura 7.15 mostra a influência do teor em európio na emissão da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$ . À medida que o teor em európio aumenta, a intensidade relativa das transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  (pico a *ca.* 580.9 nm) e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (*ca.* 610.8 nm) aumenta, enquanto que a intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  diminui. Este comportamento também é exibido pelas amostras de narsarsukite dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$  preparadas a partir da calcinação do ETS-10 (Ti/Eu=9 e 56). Estas observações sugerem que, para altos *ratios* Ti/Eu os iões  $\text{Eu}^{3+}$  que apresentam a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  localizada a mais baixa energia (*ca.* 582.0 nm) têm uma simetria próxima de um centro de inversão. À medida que a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$  aumenta, o número de iões de európio localizados em sítios associados com as três transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  localizadas a mais alta energia também aumenta.



**Figura 7.15** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=394$  nm), registados à temperatura ambiente, de narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (a) Ti/Eu=200, (b) Ti/Eu=20, preparada via sol-gel. A figura inserida mostra a transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  normalizada.

De acordo com o efeito nefelauxético, podemos relacionar a energia da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  com o grau de covalência associado ao ambiente Eu–O [71]. Para além disso, e



tal como já foi referido, o desdobramento máximo do nível  ${}^7F_1$ , está relacionado com todas as contribuições electrostáticas provocadas pelo ambiente local do  $\text{Eu}^{3+}$  [77]. Pelo exposto, e pela análise das Figuras 7.14 e 7.15, pode concluir-se que na narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada pelo processo sol-gel o centro  $\text{Eu}^{3+}$  que apresenta a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  localizada a mais alta energia (ca. 580.9 nm) está relacionado com uma interacção de campo local mais forte, evidenciada por um maior desdobramento do nível  ${}^7F_1$  [ $\Delta E({}^7F_1) = 132 \text{ cm}^{-1}$ ], permitindo inferir um carácter mais iónico para as ligações Eu–O. De igual modo, o centro  $\text{Eu}^{3+}$  relativo à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  a mais baixa energia (ca. 582.0 nm) apresenta um menor desdobramento [ $\Delta E({}^7F_1) = 103 \text{ cm}^{-1}$ ] e, consequentemente, as suas ligações Eu–O são mais covalentes.

#### 7.4.2 – Tempos de vida

O estudo da intensidade de uma dada transição radiativa durante um determinado intervalo de tempo (com início após o término do processo de excitação) permite, regra geral, caracterizar o seu decaimento e determinar o tempo de vida do estado de maior energia envolvido nessa transição.

A determinação experimental do tempo de vida das várias amostras dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , foi realizada ajustando o espectro experimental à seguinte expressão:

$$I_{\text{exp}}(t) = K + I_{0_R} e^{-t/\tau_R} + I_{0_L} e^{-t/\tau_L} \quad (7.6)$$

onde  $I_{0_R}$  e  $I_{0_L}$ , são respectivamente, os valores da intensidade da componente rápida e lenta em  $t = 0$  s, e  $\tau_R$  e  $\tau_L$  são, respectivamente, os tempos de vida da componente rápida e lenta. A metodologia utilizada na realização deste ajuste biexponencial consistiu em (i) subtrair a linha de base (calculada a partir do valor médio dos dados experimentais residuais) aos dados experimentais obtendo-se assim o espectro corrigido e, posteriormente, (ii) subtrair este espectro à componente mais lenta para a obtenção da contribuição mais rápida [79].

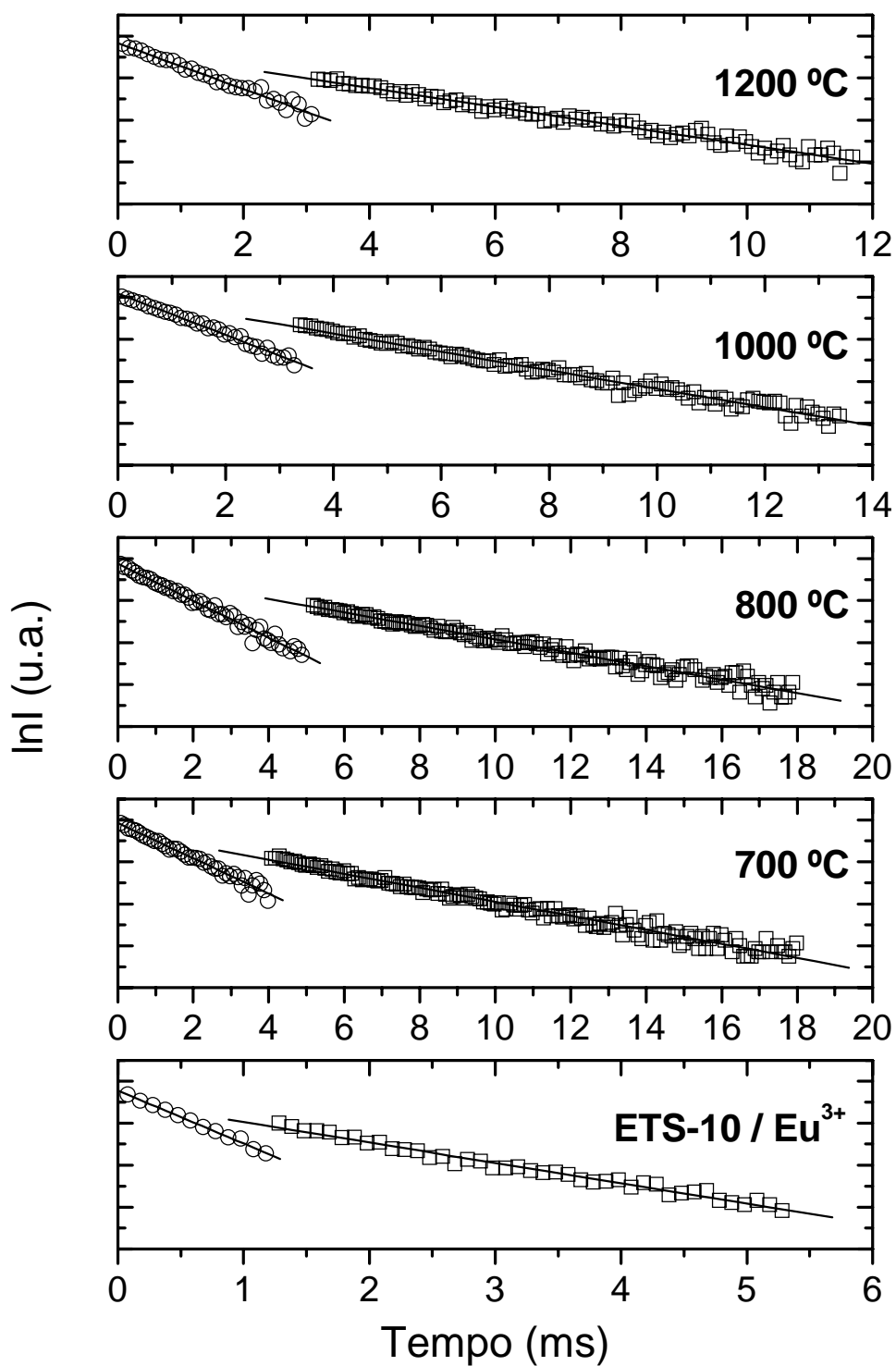
A Figura 7.16 apresenta o logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado  $^5D_0$  das amostras dos titanossilicatos dopados com  $Eu^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinadas a várias temperaturas. Como se pode observar, a dependência da intensidade em função do tempo é biexponencial, o que está de acordo com os dois ambientes locais de  $Eu^{3+}$  anteriormente relatados. Os valores dos tempos de vida variam entre 0.40 e 1.19 ms para a componente mais rápida e entre 1.03 e 3.12 ms para a componente mais lenta.

A Tabela 7.6 apresenta os valores calculados para os tempos de vida, registados a 14 e 300 K dos titanossilicatos dopados com  $Eu^{3+}$  calcinados a diferentes temperaturas. Resultados semelhantes (não apresentados), foram também obtidos para as amostras dopadas com maiores percentagens de  $Eu^{3+}$  (Ti/Eu=10), verificando-se de um modo geral, uma diminuição entre 10 e 20 % nos valores dos seus tempos de vida.

**Tabela 7.6** – Valores calculados para a componente rápida  $\tau_R$  (ms) e lenta  $\tau_L$  (ms) do tempo de vida do estado  $^5D_0$  detectado na componente mais intensa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  dos titanossilicatos dopados com  $Eu^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinados a diferentes temperaturas.

T (K)	$\lambda_{exc.}$ (nm)		ETS-10 / $Eu^{3+}$	700 °C	800 °C	1000 °C	1200 °C
14	394	$\tau_R$	$0.41 \pm 0.01$	$1.42 \pm 0.03$	$1.26 \pm 0.03$	$1.28 \pm 0.03$	$1.12 \pm 0.02$
14	394	$\tau_L$	$1.28 \pm 0.03$	$3.52 \pm 0.04$	$3.73 \pm 0.04$	$2.65 \pm 0.04$	$2.65 \pm 0.05$
14	465	$\tau_R$	$0.41 \pm 0.02$	$1.32 \pm 0.02$	$1.38 \pm 0.02$	$1.25 \pm 0.02$	$1.07 \pm 0.01$
14	465	$\tau_L$	$1.16 \pm 0.05$	$3.13 \pm 0.06$	$3.20 \pm 0.08$	$2.64 \pm 0.04$	$2.50 \pm 0.04$
300	394	$\tau_R$	$0.39 \pm 0.01$	$1.29 \pm 0.04$	$1.24 \pm 0.07$	$1.13 \pm 0.03$	$1.03 \pm 0.03$
300	394	$\tau_L$	$1.08 \pm 0.02$	$3.25 \pm 0.04$	$3.63 \pm 0.07$	$2.41 \pm 0.04$	$2.46 \pm 0.07$
300	465	$\tau_R$	$0.40 \pm 0.01$	$1.19 \pm 0.03$	$1.11 \pm 0.02$	$1.01 \pm 0.02$	$0.91 \pm 0.02$
300	465	$\tau_L$	$1.03 \pm 0.02$	$2.99 \pm 0.05$	$3.12 \pm 0.05$	$2.28 \pm 0.03$	$2.21 \pm 0.04$

Conforme se pode observar na Tabela 7.6, os tempos de vida diminuem com o aumento da temperatura de registo de 14 para 300 K, indicando que a depopulação do nível  $^5D_0$  deve-se, para além da emissão espontânea que é normalmente independente da temperatura, à presença de transições não radiativas [27]. A activação térmica do mecanismo de decaimento não radiativo está normalmente associada a processos de transferência de carga entre as orbitais da configuração  $4f^6$  e as orbitais dos ligandos [20, 21, 80].

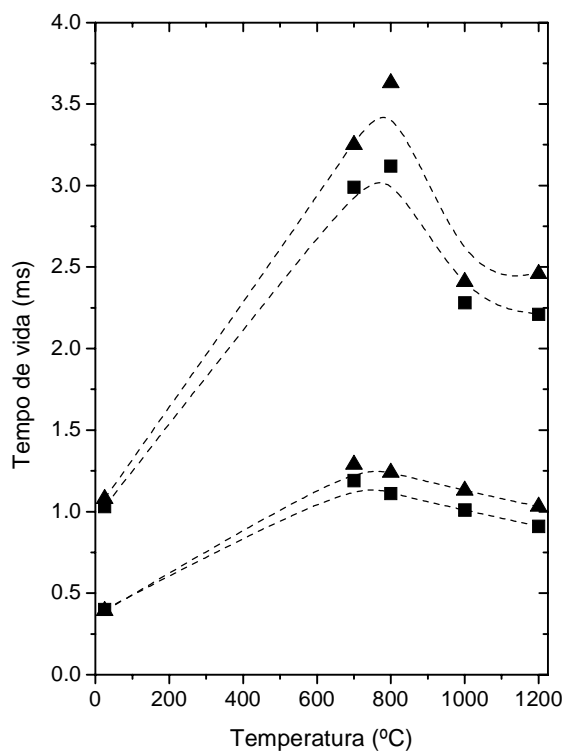


**Figura 7.16** – Logaritmo da intensidade das curvas de decaimento do estado  $^5D_0$ , registadas à temperatura ambiente ( $\lambda_{exc.}=465$  nm) e detectadas na componente mais intensa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , do ETS-10 dopado com  $Eu^{3+}$  (Ti/Eu=56) e do ETS-10 dopado com  $Eu^{3+}$  (Ti/Eu=56) calcinado às temperaturas indicadas. As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear aos dados experimentais considerando um decaimento biexponencial composto por uma componente rápida (círculos) e por uma componente lenta (quadrados).

A Figura 7.17 mostra a variação dos dois tempos de vida ( $\tau_R$  e  $\tau_L$ ) em função da temperatura de calcinação dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). À medida que a temperatura de calcinação aumenta o valor dos tempos de vida também aumenta, exibindo a narsarsukite um valor máximo.

Possivelmente, estes resultados devem-se ao facto de os iões  $\text{Eu}^{3+}$  no ETS-10 se encontrarem rodeados por moléculas de água e/ou grupos OH, resultando numa menor eficiência dos processos radiativos, em virtude do aumento das desexcitações não radiativas provocadas pelo acoplamento dos estados electrónicos com os níveis vibracionais dos ligandos [27]. A hipótese de um dos ambientes locais do ião  $\text{Eu}^{3+}$  (o que apresenta o tempo de vida mais rápido) no ETS-10 se encontrar coordenado a moléculas de água é sustentada não só pelos resultados de EXAFS relatados no capítulo 6, mas também pelos valores dos tempos de vida (0.3–0.5 ms) observados por Hazenkamp e colaboradores em compostos onde os iões  $\text{Eu}^{3+}$  estão coordenados a moléculas de água [81].

Em relação ao ambiente local do outro centro de  $\text{Eu}^{3+}$  que apresenta o tempo de vida mais lento, pode inferir-se pelo seu valor, assim como pelos resultados de EXAFS, que este é composto por alguns oxigénios estruturais possivelmente ligados a átomos de titânio [22, 82]. Quando o ETS-10 dopado com  $\text{Eu}^{3+}$  é submetido a elevadas temperaturas de

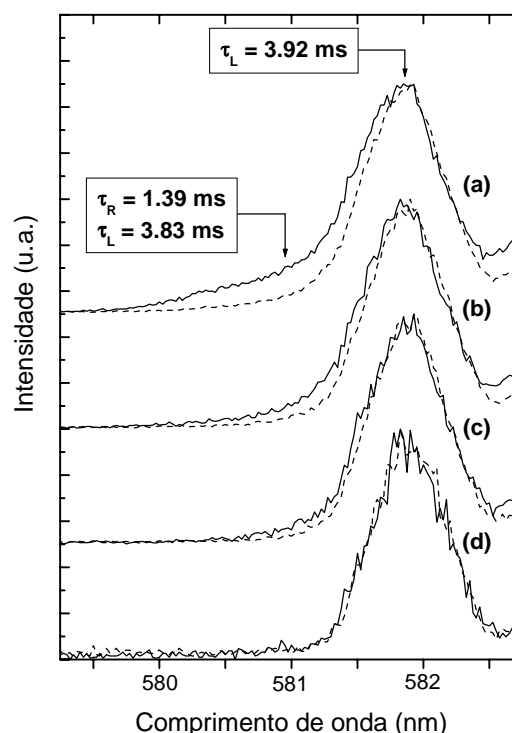


**Figura 7.17** – Tempos de vida do estado  $^5D_0$ , registados à temperatura ambiente e detectados na componente mais intensa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , em função da temperatura de calcinação dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=56). Os triângulos e os quadrados representam, respectivamente, os valores dos tempos de vida quando excitados a 394 e 465 nm. As linhas a tracejado servem apenas como auxílio à visualização.

calcinação, as moléculas de água e/ou grupos OH, são removidos da primeira esfera de coordenação do ião  $\text{Eu}^{3+}$  e substituídos por oxigénios estruturais, diminuindo assim a probabilidade das transições não radiativas e aumentando, por consequência, o seu tempo de vida.

Para determinar inequivocamente os tempos de vida associados aos dois ambientes locais de  $\text{Eu}^{3+}$  presentes na narsarsukite, foram realizadas várias medidas de tempos de vida assim como espectros de emissão resolvidos no tempo.

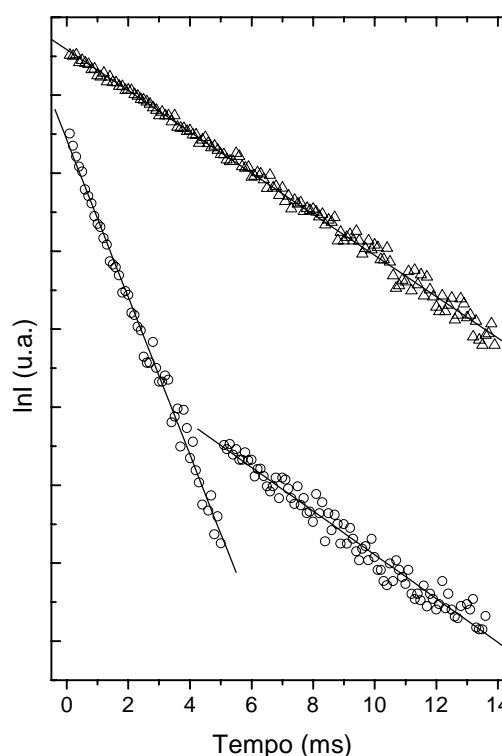
A Figura 7.18 apresenta os espectros de emissão resolvidos no tempo registados com diferentes tempos de atraso, de modo a eliminar a emissão proveniente do centro de  $\text{Eu}^{3+}$  mais rápido, permitindo deste modo a separação temporal dos dois referidos centros. A posição de detecção e registo (assinalada pela setas) utilizada na determinação dos tempos de vida permitiu, de forma clara, indexá-los à energia da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , i.e., detectando a 582 nm e excitando a 394 nm foi possível ajustar o decaimento a uma curva exponencial simples correspondendo a um tempo de vida longo de 3.92 ms; detectando a 581 nm e excitando a 465 nm foi possível ajustar o decaimento a uma curva biexponencial, indexando-se esta transição ao centro com o tempo de vida mais curto (1.39 ms), uma vez que o sinal proveniente do centro localizado a 582 nm contribui significativamente para a sua intensidade.



**Figura 7.18** – Espectros de emissão (14 K) resolvidos no tempo da amostra narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ti}/\text{Eu}=56$ ) registados com um tempo de atraso de (a) 0.08, (b) 2, (c) 4 e (d) 10 ms. As linhas sólidas e tracejadas representam, respectivamente, os espectros de emissão excitados a 465 e 394 nm.  $\tau_L$  e  $\tau_R$  representam os tempos de vida determinados nas transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  (i.e.,  $\lambda_{\text{emis.}}=582$  nm com  $\lambda_{\text{exc.}}=394$  nm e  $\lambda_{\text{emis.}}=581$  nm com  $\lambda_{\text{exc.}}=465$  nm) a partir das curvas de decaimento do estado  $^5\text{D}_0$  registadas a 14 K.

Nesta figura, e de acordo com o observado nos espectros de luminescência de estado estacionário relatados anteriormente, também é possível verificar que o centro de  $\text{Eu}^{3+}$  que apresenta o tempo de vida mais longo é preferencialmente excitado a 394 nm, enquanto que o centro com tempo de vida mais rápido é favorecido a 465 nm. Ferry e colaboradores observaram que quando os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estão inseridos em estruturas mais rígidas apresentam tempos de vida mais longos [83]. Por analogia, pode então inferir-se que o centro associado à componente localizada a mais baixa energia da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  apresenta uma estrutura local mais rígida.

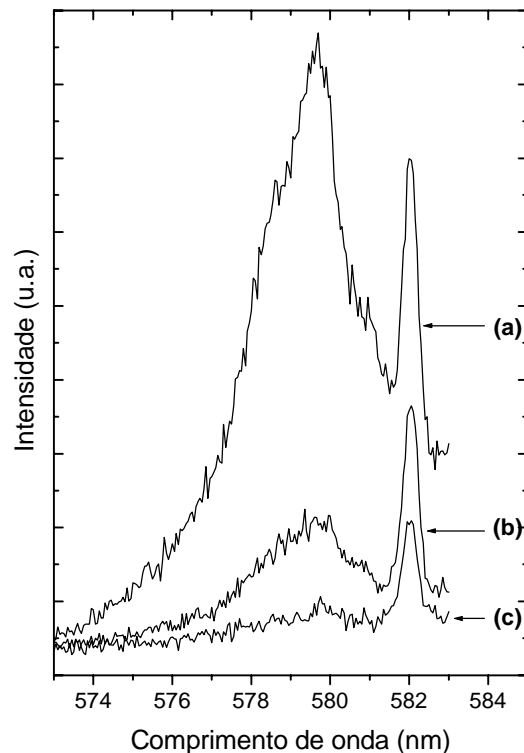
Os tempos de vida assim como os espectros de emissão resolvidos no tempo da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada pelo processo sol-gel são apresentados respectivamente nas Figuras 7.19 e 7.20. Conforme se pode observar na Figura 7.19, a determinação dos tempos de vida foi otimizada quando estes foram monitorizados nas componentes mais intensas das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (ca. 593.7 nm) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (ca. 611.0 nm), excitados respectivamente com 394 e 465 nm, o que está de acordo com os dados previamente obtidos nos espectros de excitação (Figura 7.9) e de emissão (Figura 7.14). Quando excitado a 394 nm, o ambiente de  $\text{Eu}^{3+}$  mais próximo da simetria de centro de inversão apresenta uma intensa transição dipolar magnética  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , permitindo a determinação do tempo de vida mais longo pelo ajuste da curva de decaimento a uma exponencial simples.



**Figura 7.19** – Curvas de decaimento do estado  ${}^5\text{D}_0$  da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  (Ti/Eu=200) preparada via sol-gel, registadas à temperatura ambiente e detectadas na componente mais intensa das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (triângulos) e  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (círculos), quando excitadas respectivamente com 394 e 465 nm. As linhas sólidas representam o melhor ajuste linear aos dados experimentais considerando respectivamente um decaimento simples e um biexponencial.

No entanto, da monitorização da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  resultou a observação de dois tempos de vida, tal como acontece na narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada pela calcinação do ETS-10. Resumidamente, pode dizer-se que os valores calculados para os dois tempos de vida destas amostras são concordantes com os valores determinados para a narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada via ETS-10, i.e., os valores registados à temperatura ambiente são  $\tau_R = 0.99 \pm 0.04$  ms e  $\tau_L = 3.96 \pm 0.02$  ms para a amostra com  $\text{Ti}/\text{Eu}=200$ , e  $\tau_R = 0.84 \pm 0.02$  ms e  $\tau_L = 3.59 \pm 0.02$  ms para a amostra com  $\text{Ti}/\text{Eu}=20$ .

A Figura 7.20 apresenta os espectros de emissão resolvidos no tempo da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ti}/\text{Eu}=20$ ) registados à temperatura ambiente e com diferentes tempos de atraso. Como se pode observar, estes espectros mostram que as três componentes localizadas a mais alta energia (ca. 578.4, 579.6, 580.9 nm) da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  apresentam o mesmo decaimento rápido, enquanto que a componente localizada a mais baixa energia (ca. 582.0 nm) mostra um decaimento mais lento, razão pela qual só foram detectados dois tempos de vida, e não quatro conforme se poderia inferir pelos espectros de emissão de estado estacionário apresentados nas Figuras 7.14 e 7.15.



**Figura 7.20** – Espectros de emissão ( $\lambda_{\text{exc.}}=465$  nm) resolvidos no tempo e registados à temperatura ambiente da amostra narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\text{Ti}/\text{Eu}=20$ ) obtida via sol-gel com um tempo de atraso de (a) 0.08, (b) 2 e (c) 5 ms.

Pode então resumir-se, à semelhança do trabalho reportado por Lochhead e colaboradores [71], as principais características associadas a cada um dos ambientes locais presentes na fase da narsarsukite. Conforme relatado, estes dois ambientes apresentam duas bandas distintas pertencentes à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  localizadas a ca. 581 nm e a

ca. 582 nm. De acordo com o efeito nefelauxético, o ambiente relativo à banda localizada a mais baixa energia (ca. 582 nm) da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  é atribuído à ligação Eu–O com carácter mais covalente, enquanto que o centro respeitante à banda a mais alta energia (ca. 581 nm) apresenta uma ligação com um carácter menos covalente. De igual modo, o carácter menos iónico da ligação Eu–ligando inferido a partir do desdobramento do segundo nível do septeto fundamental,  $\Delta E({}^7F_1)$ , foi atribuído ao ambiente (ca. 582 nm) mais próximo do centro de inversão, enquanto que o centro (ca. 581 nm) preferencialmente excitado a 465 nm está relacionado com um carácter mais iónico. Por último, mas não menos importante, verificou-se que o centro (ca. 582 nm) preferencialmente excitado a 394 nm apresenta o tempo de vida mais longo, enquanto que o ambiente (ca. 581 nm) com o tempo de vida mais curto está relacionado com uma estrutura local menos rígida.

### 7.5 – Conclusões

Tal como no capítulo 6, também aqui se verifica que os titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  mantêm a integridade estrutural dos titanossilicatos não dopados. A narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  também foi sintetizada com sucesso pelo processo sol-gel.

Os espectros de luminescência dos vários titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  mostram que a emissão no ETS-10 é menos eficiente do que na narsarsukite e no titanossilicato vítreo. Tal deve-se ao facto de no ETS-10 hidratado os iões  $\text{Eu}^{3+}$  localizados nos poros estarem coordenados a moléculas de água.

A presença de dois ambientes locais para o ião  $\text{Eu}^{3+}$  em todas as fases dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  é evidenciada pelos espectros de emissão assim como pelos tempos de vida. A posição energética das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  assim como a máxima separação [ $\Delta E({}^7F_1)$ ] entre os níveis de Stark do estado  ${}^7F_1$ , permitem concluir que as ligações Eu–O no ETS-10 e no titanossilicato vítreo apresentam um carácter mais iónico, enquanto que na narsarsukite estas são mais covalentes. A variação dos dois tempos de vida ( $0.39 \text{ ms} \leq \tau_R \leq 1.29 \text{ ms}$  e  $1.03 \text{ ms} \leq \tau_R \leq 3.63 \text{ ms}$ ) em função da temperatura de calcinação dos titanossilicatos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , mostra que os valores mais elevados são relativos à narsarsukite, enquanto que os valores mais reduzidos são relativos ao ETS-10.



---

As características luminescentes evidenciadas pela amostra da narsarsukite dopada com  $\text{Eu}^{3+}$  preparada via ETS-10 ou via sol-gel, permitiram a realização de um estudo mais detalhado e por consequência extrair mais informações relativas a cada um dos seus ambientes locais. Verificou-se então que o centro  $\text{Eu}^{3+}$  relacionado com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  localizada a mais baixa energia (*ca.* 582.0 nm) é preferencialmente excitado a 394 nm (via estado  ${}^5\text{L}_6$ ), apresentando o tempo de vida mais longo (*ca.* 3.5 ms). Por este facto, o seu ambiente local apresenta um carácter mais covalente, está mais próximo de uma simetria com centro de inversão e apresenta-se rodeado por uma estrutura local mais rígida. Verifica-se também que a posição dos iões pertencentes a este centro é preferencialmente ocupada para baixos teores de európio. Pelo exposto, e de acordo com os resultados de EXAFS relatados no capítulo 6, pode então inferir-se que os iões  $\text{Eu}^{3+}$  pertencentes a este centro substituem isomorficamente os átomos de titânio.

Consequentemente, o outro centro de  $\text{Eu}^{3+}$  presente na fase da narsarsukite, está relacionado com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  localizada a mais alta energia (*ca.* 581.0 nm), sendo preferencialmente excitado com 465 nm (via estado  ${}^5\text{D}_2$ ) e apresenta o tempo de vida mais curto (*ca.* 1.2 ms). Pode então concluir-se que este ambiente possui ligações Eu–ligando com um carácter mais iónico e a estrutura que o rodeia é mais flexível. Por tal facto, e por exclusão de partes, sugere-se que os iões de  $\text{Eu}^{3+}$  deste centro estejam a ocupar as posições dos catiões de  $\text{Na}^+$  na estrutura da narsarsukite.

## 7.6 – Referências

- [1] – J. A. Capobianco, T. F. Belliveau, G. Lord, D. J. Simkin, J. Tait e P. J. Hayward, *Phys. Rev. B* **34** (6), 4204 (1986).
- [2] – T. F. Belliveau e D. J. Simkin, *J. Non-Cryst. Solids* **110**, 127 (1989).
- [3] – H. F. Brito, O. L. Malta e J. F. S. Menezes, *J. Alloys Comp.* **303-304**, 336 (2000).
- [4] – M. J. Lochhead, L. Touryan e V. Vogel, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3411 (1999).
- [5] – B. M. Tissue, *Chem. Mater.* **10**, 2837 (1998).
- [6] – J. Fernández, R. Balda e J. L. Adam, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 4985 (1998).
- [7] – M. Dejneka, E. Snitzer e R. E. Riman, *J. Non-Cryst. Solids* **202**, 23 (1996).
- [8] – M. Dejneka, E. Snitzer e R. E. Riman, *J. Lumin.* **65**, 227 (1995).
- [9] – T. Jüstel, H. Nikol e C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 3084 (1998).
- [10] – L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, L. A. Bueno, C. Molina, Y. Messaddeq e S. J. L. Ribeiro, *Quim. Nova* **24** (4), 453 (2001).
- [11] – L. D. Carlos, V. de Zea Bermudez e R. A. Sá Ferreira, *J. Non-Cryst. Solids* **247**, 203 (1999).
- [12] – L. D. Carlos, R. A. Sá Ferreira, V. de Zea Bermudez, C. Molina, L. A. Bueno e S. J. L. Ribeiro, *Phys. Rev. B* **60** (14), 10042 (1999).
- [13] – J. P. Rainho, L. D. Carlos e J. Rocha, *J. Lumin.* **87-89**, 1083 (2000).
- [14] – J. P. Rainho, Z. Lin, J. Rocha e L. D. Carlos, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, em impressão.
- [15] – J. Rocha, L. D. Carlos, J. P. Rainho, Z. Lin, P. Ferreira e R. M. Almeida, *J. Mater. Chem.* **10**, 1371 (2000).
- [16] – C. K. Jörgensen, *Mol. Phys.* **5**, 271 (1972).
- [17] – C. K. Jörgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules* (Academic Press, London, 1962).
- [18] – M. F. Hazenkamp, G. Blasse e N. Sabbatini, *J. Phys. Chem.* **95**, 783 (1991).
- [19] – J. M. Gracia, W. A. Sibley, C. A. Hunt e J. M. Spaeth, *J. Lumin.* **42**, 35 (1988).
- [20] – G. Blasse, G. J. Dirksen, D. Van Der Voort, N. Sabbatini, S. Perathoner, J. M. Lehn e B. Alpha, *Chem. Phys. Lett.* **146**, 347 (1988).
- [21] – G. Blasse, M. Buys e N. Sabbatini, *Chem. Phys. Lett.* **124**, 538 (1986).

- 
- [22] – J. P. Rainho, M. Pillinger, L. D. Carlos, S. J. L. Ribeiro, R. M. Almeida e J. Rocha, *J. Mater. Chem.* **12**, 1 (2002).
- [23] – B. R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (3), 750 (1962).
- [24] – G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (3), 511 (1962).
- [25] – R. D. Peacock, *Structure and Bonding* **22**, 83 (1975).
- [26] – B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths* (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1965).
- [27] – S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds* (Academic Press, New York, 1978).
- [28] – G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals* (Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New York, 1968).
- [29] – I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer-Verlag, New York, 1992).
- [30] – R. Reisfeld e C. K. Jørgensen, *Lasers and Excited States of Rare Earths* (Springer-Verlag, Berlin, 1977).
- [31] – A. P. B. Sinha em *Spectroscopy in Inorganic Chemistry*, editado por C. N. R. Rao e J. R. Ferraro (Academic Press, New York, 1971).
- [32] – P. Porcher e P. Caro, *J. Lumin.* **22**, 207 (1980).
- [33] – F. Fermi, L. Tellini, G. Ingletto, A. Vinattieri e M. Bettinelli, *Inorg. Chem. Acta* **150**, 141 (1988).
- [34] – B. G. Wybourne em *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H. M. Crosswhite e H. W. Moos (Interscience, New York, 1967).
- [35] – W. C. Nieuwpoort, G. Blasse e A. Bril em *Optical Properties of Ions in Crystals*, editado por H. M. Crosswhite e H. W. Moos (Interscience, New York, 1967).
- [36] – O. L. Malta, W. M. Azevedo, E. A. Gouveia e G. F. De Sá, *J. Lumin.* **26**, 337 (1982).
- [37] – G. Nishimura e T. Kushida, *Phys. Rev. B* **37**, 9075 (1988).
- [38] – M. Tanaka, G. Nishimura e T. Kushida, *Phys. Rev. B* **49**, 16917 (1994).
- [39] – M. Tanaka e T. Kushida, *Phys. Rev. B* **49**, 5192 (1994).
- [40] – M. C. Downer, G. W. Burdick e D. K. Sardar, *J. Chem. Phys.* **89**, 1787 (1988).
- [41] – M. C. Downer, D. K. Sardar e G. W. Burdick, *J. Chem. Phys.* **91**, 1511 (1989).

- [42] – Luís A. F. M. D. Carlos, Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, 1995.
- [43] – O. L. Malta, *Mol. Phys.* **42**, 65 (1981).
- [44] – Fabiana R. G. Silva, Tese de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.
- [45] – O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. G. Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr. e A. V. M. de Andrade, *J. Lumin.* **75**, 255 (1997).
- [46] – S. Lee, H. Hwang, P. Kim e Du-J. Jang, *Catalysis Lett.* **57**, 221 (1999).
- [47] – M. Albin e W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chem.* **24**, 895 (1985).
- [48] – O. J. Sovers, M. Ogawa e T. Yoshioka, *Proc. Rare Earth Res. Conf.* **12**, 728 (1976).
- [49] – M. T. Berry, P. Stanley e H. Xu, *J. Phys. Chem.* **100**, 9216 (1996).
- [50] – P. Hill e S. Hufner, *Z. Phys.* **240**, 168 (1970).
- [51] – D. E. McCumber e M. D. Sturge, *J. Appl. Phys.* **34**, 1682 (1963).
- [52] – D. E. McCumber, *Phys. Rev. A* **133**, 163 (1964).
- [53] – G. F. Imbusch, W. M. Yen, A. L. Schawlow, D. E. McCumber e M. D. Sturge, *Phys. Rev. A* **133**, 1029 (1964).
- [54] – S. S. Mitra e R. S. Singh, *Phys. Rev. Letters* **16**, 694 (1966).
- [55] – T. Kushida, *Phys. Rev.* **185**, 500 (1969).
- [56] – H. H. Jaffé e M. Orchin, *Symmetry in Chemistry* (John Wiley & Sons, New York, 1967).
- [57] – M. Tinkham, *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1964).
- [58] – C. A. Morrison, *Angular Momentum Theory Applied to Interactions in Solids* (Springer-Verlag, New York, 1988).
- [59] – L. D. Carlos e A. L. L. Videira, *Phys. Rev. B* **49**, 11721 (1994).
- [60] – J. H. Forsberg, *Coord. Chem. Rev.* **10**, 195 (1973).
- [61] – B. R. Judd, *J. Chem. Phys.* **44**, 839 (1966).
- [62] – J.-C. G. Bünzli em *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*, editado por J.-C. G. Bünzli e G. R. Choppin (Elsevier, Amsterdam, 1995).
- [63] – C. K. Jørgensen, *J. Inor. Nucl. Chem.* **8**, 143 (1958).
- [64] – L. D. Carlos e A. L. L. Videira, *J. Chem. Phys.* **101**, 8827 (1994).

- 
- [65] – C. A. Morrison, D. R. Mason e C. Kiluchi, *Phys. Lett. A* **24**, 607 (1967).
- [66] – D. J. Newman, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 541 (1973).
- [67] – P. Caro, O. Beaury e E. Antic, *J. Phys. (Paris)* **37**, 671 (1976).
- [68] – S. T. Frey e W. DeW. Horrocks, Jr., *Inorg. Chimi. Acta* **229**, 383 (1995).
- [69] – G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2171 (1963).
- [70] – E. Antic-Fidancev, M. L. Blaise e P. Caro, *New J. Chem.* **11**, 467 (1987).
- [71] – M. J. Lochhead e K. L. Bray, *Phys. Rev. B* **52** (22), 15763 (1995).
- [72] – F. Auzel, *Mater. Res. Bull.* **14**, 223 (1979).
- [73] – F. Auzel e O. L. Malta, *J. Physique* **44**, 201 (1983).
- [74] – W. T. Carnall, H. Crosswhite e H. M. Crosswhite, *Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanides in LaF<sub>3</sub>* (Argone National Laboratory Report, Illinois, 1977).
- [75] – O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, A. Milicic-Tang e M. Taibi, *J. Alloys Comp.* **228**, 41 (1995).
- [76] – J. Hölsa, T. Leskelä e M. Leskelä, *Inorg. Chem.* **24**, 1539 (1985).
- [77] – J. Dexpert-Ghys, M. Faucher e P. Caro, *Phys. Rev. B* **23**, 607 (1981).
- [78] – X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy e E. Yeatman, *Optical Materials* **12**, 1 (1999).
- [79] – J. N. Demas, *Excited state lifetime measurements* (Academic Press, London, 1983).
- [80] – N. Sabbatini, M. Guardigli e J.-M. Lehn, *Coord. Chem. Rev.* **123**, 201 (1993).
- [81] – M. F. Hazenkamp e G. Blasse, *Chem. Mater.* **2**, 105 (1990).
- [82] – S. L. Suib, R. P. Zerger, G. D. Stucky, T. I. Morrison e G. K. Shenoy, *J. Chem. Phys.* **80** (5), 2203 (1984).
- [83] – A. Ferry, M. Furlani, A. Franke, P. Jacobsson e B.-E. Mellander, *J. Chem. Phys.* **109** (7), 2921 (1998).



# Capítulo 8 – Conclusão

## Índice

---

8.1 – Síntese de resultados.....	212
8.2 – Trabalho futuro.....	214

### 8.1 – Síntese de resultados

Na estruturação desta tese optou-se por apresentar no fim de cada capítulo uma secção onde se expressam as conclusões inerentes a cada um dos temas abordados. Deste modo, pretende-se neste último capítulo apresentar, de uma forma geral e o mais abrangente possível, as principais conclusões desta dissertação, bem como indicar futuros estudos que possam contribuir para o desenvolvimento deste novo campo de investigação.

Esta tese relata o estudo das propriedades estruturais e ópticas de alguns titanossilicatos dopados com terras raras. Resumidamente, pode dizer-se que o carácter inovador desta dissertação está directamente relacionado com a preparação de novos fósforos luminescentes obtidos a partir de titanossilicatos microporosos (ETS-10) dopados com terras raras. A escolha das terras raras, érbio e európio, permitiu verificar que estes materiais podem ser utilizados como matrizes hospedeiras, uma vez que apresentam uma intensa emissão, respectivamente, na região do infravermelho e do visível.

De modo a evitar os problemas inerentes à preparação de titanossilicatos pelo método da mistura convencional de óxidos, foram utilizados dois métodos de síntese diferentes. Assim, os titanossilicatos vítreos foram sintetizados pelo processo sol-gel, enquanto que os titanossilicatos cristalinos microporosos foram obtidos por síntese hidrotérmica.

O elevado número de trabalhos publicados sobre titanossilicatos vítreos na forma de filmes finos, e o facto de as técnicas experimentais utilizadas na sua caracterização estrutural não permitirem obter novas informações, levou-nos a estudar estes materiais não na forma de filmes finos mas antes na forma de pós. Assim, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido pôde ser utilizada na caracterização estrutural destes materiais, permitindo quantificar os diferentes ambientes locais de silício existentes em cada amostra. O estudo do comportamento estrutural (DRX e RMN) e vibracional (Raman e FTIR) dos titanossilicatos em pó obtidos pelo processo sol-gel, permitiu obter informações complementares sobre o tipo de condensação, homogeneidade química, e ambiente local dos átomos de silício. De facto, foram identificados três tipos de ligações directamente relacionadas com o tipo de condensação, i.e., Si–O–Si, Ti–O–Ti (homocondensação) e Si–O–Ti (heterocondensação). Verificou-se que até 700 °C os titanossilicatos vítreos são completamente amorfos, evidenciando a presença de uma



---

elevada homogeneidade química uma vez que são somente detectadas ligações Si–O–Ti. Acima desta temperatura, são quebradas as ligações tridimensionais existentes entre os tetraedros de titânio e de silício, originando uma separação de fases amorfas ricas em TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>, seguida de uma cristalização de nanopartículas de anatase. Deste modo, verificou-se que o aumento quer da temperatura quer do teor em TiO<sub>2</sub> origina um aumento do grau de homocondensação em detrimento do grau de heterocondensação. Verificou-se também que, relativamente ao observado com os filmes, nos pós estudados os fenómenos de separação de fases e de cristalização tendem a ocorrer para menores temperaturas e menores teores em titânia.

O estudo do titanossilicato microporoso ETS-10 em função da temperatura de tratamento térmico permitiu verificar que o seu colapso estrutural ocorre a 667 °C. Quando este é submetido a temperaturas entre 750 e 900 °C, cristaliza numa fase análoga à do mineral narsarsukite, que funde a 914 °C e, a 1200 °C se transforma num titanossilicato vítreo. A caracterização óptica, ainda que preliminar, permitiu determinar o índice de refração e a energia de hiato destes titanossilicatos. A luminescência destes materiais também foi registada, verificando-se que os espectros de emissão exibem uma forte dependência da temperatura.

A transformação estrutural do ETS-10 aliada à excelente capacidade de permuta iónica deste, permitiu desenvolver um método de preparação de novos titanossilicatos luminescentes. As principais etapas deste método são a síntese do ETS-10, a permuta dos catiões Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> residentes nos poros do ETS-10 por Er<sup>3+</sup> e Eu<sup>3+</sup>, e o tratamento térmico do material dopado. A caracterização estrutural dos titanossilicatos dopados com Ln<sup>3+</sup> revela que estes mantêm a integridade estrutural dos titanossilicatos não dopados e que os iões Ln<sup>3+</sup> estão incorporados nas suas estruturas.

De facto, os estudos de EXAFS no limiar L<sub>III</sub> do Er<sup>3+</sup> dos titanossilicatos dopados com Er<sup>3+</sup> mostraram que no ETS-10 os iões Er<sup>3+</sup> estão parcialmente ligados a átomos de oxigénio da rede e a moléculas de água nos poros, estando provavelmente localizados nos poros normalmente ocupados pelos catiões Na<sup>+</sup>. De igual modo, na narsarsukite sintética dopada com Er<sup>3+</sup> os estudos de EXAFS sugerem que os iões de Er<sup>3+</sup> substituem isomorficamente os iões Ti<sup>4+</sup> da rede. Uma importante conclusão também retirada deste estudo é o facto de não existirem correlações entre os átomos de érbio.

A luminescência dos vários titanossilicatos dopados com  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , assim como os valores dos seus tempos de vida, permitem verificar que o ETS-10 é um fósforo menos eficiente do que a narsarsukite sintética ou o titanossilicato vítreo; verifica-se mesmo uma completa ausência de emissão quando o ETS-10 é dopado com  $\text{Er}^{3+}$ . De igual modo, estas medidas também permitiram verificar a existência de dois ambientes locais para o ião  $\text{Eu}^{3+}$  em todas as fases dos titanossilicatos.

A posição energética das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ , assim como a máxima separação  $\Delta E({}^7\text{F}_1)$  entre os níveis de Stark do estado  ${}^7\text{F}_1$ , permitiram concluir que as ligações Eu–O no ETS-10 e no titanossilicato vítreo apresentam um carácter mais iónico, enquanto que na narsarsukite esta é mais covalente.

Verificou-se, também, que na narsarsukite sintética existe um mecanismo de transferência de energia entre a rede e os centros  $\text{Ln}^{3+}$  opticamente activos. O facto deste material apresentar um espectro mais resolvido do que os outros, permitiu inferir a posição ocupada pelos dois centros de  $\text{Eu}^{3+}$  na sua rede. O centro de  $\text{Eu}^{3+}$  que está mais próximo de uma simetria com centro de inversão, está associado à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  localizada a mais baixa energia (*ca.* 582.0 nm) e é relacionado com ligações Eu–O mais covalentes. O facto de apresentar o tempo de vida mais longo (*ca.* 3.5 ms) permite inferir que está rodeado por uma estrutura local mais rígida. Pelo exposto, e de acordo com os resultados de EXAFS, inferiu-se que os iões  $\text{Eu}^{3+}$  pertencentes a este centro substituem isomorficamente os átomos de titânio.

Por outro lado, o outro centro de  $\text{Eu}^{3+}$  presente na fase da narsarsukite, está relacionado com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  localizada a mais alta energia (*ca.* 581.0 nm) e apresenta o tempo de vida mais curto (*ca.* 1.2 ms). Conclui-se então, que este ambiente possui ligações Eu–O com um carácter mais iónico e a estrutura que o rodeia é mais flexível. Desta forma, e por exclusão de partes, sugere-se que os iões de  $\text{Eu}^{3+}$  deste centro estejam a ocupar as posições dos catiões de  $\text{Na}^+$  na estrutura da narsarsukite.

### 8.2 – Trabalho futuro

A investigação das propriedades ópticas e estruturais dos titanossilicatos microporosos dopados com terras raras despertou o interesse em investigar novas áreas

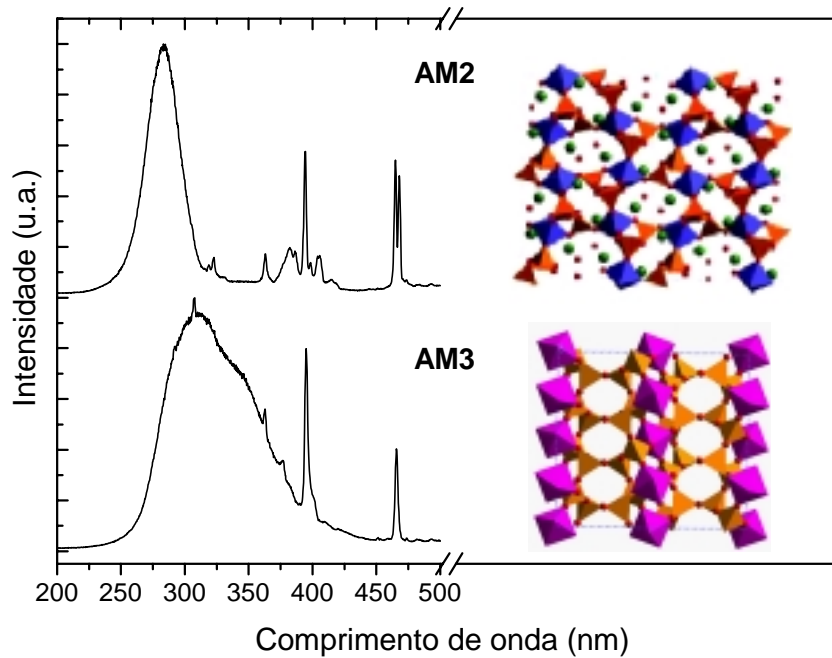
directa ou indirectamente relacionadas. O facto deste tipo de materiais terem sido pouco estudados para possíveis aplicações em óptica e optoelectrónica, faz deles um objecto de investigação onde o que há a fazer é bastante mais do que aquilo que já foi realizado.

Assim, esta secção será dividida em três partes: (i) a primeira onde se referem os aspectos que não ficaram completamente esclarecidos ou não foram abordados neste trabalho; (ii) a segunda onde se relatam estudos preliminares, realizados pelo candidato, directamente relacionados com este campo de investigação (não discutidos nesta dissertação) e que devem ser prosseguidos e (iii) a terceira onde se reportam novas áreas de possível intervenção.

(i) Um aspecto que não ficou completamente esclarecido foi a estrutura da narsarsukite. De facto, verificou-se por espectroscopia de RMN de  $^{23}\text{Na}$  e de  $^{29}\text{Si}$  MAS que a estrutura desta deve estar ligeiramente distorcida, sendo pois necessário proceder a um refinamento de Rietveld. Outro aspecto que necessita de ser mais aprofundado é o estudo da luminescência das redes dos titanossilicatos. A emissão em função da energia e da potência de excitação, assim como a determinação do seu tempo de vida em função da temperatura, são algumas das experiências que é necessário fazer para a sua completa caracterização óptica. Será também necessário realizar medidas de EXAFS no limiar K do  $\text{Ti}^{4+}$  para confirmar ou não a substituição isomórfica do  $\text{Ti}^{4+}$  por  $\text{Ln}^{3+}$  na narsarsukite. Relativamente às medidas não realizadas neste trabalho e que poderão contribuir significativamente para uma melhor comparação destes materiais com outros fósforos, salientam-se as que possibilitam a determinação do seu rendimento quântico. A eficiência quântica do estado  $^5\text{D}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  nestas amostras também poderá ser determinada se forem realizadas medidas de excitação selectiva.

(ii) No seguimento da investigação iniciada nesta tese produziram-se novos materiais luminescentes dopados com terras raras não apresentados aqui, nomeadamente, o ETS-4  $[\text{Na}_2\text{TiSi}_{2.5}\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , o AM-2  $[\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , a umbite  $[\text{K}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ , o AM-3  $[\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  e a wadeite  $[\text{Zr}_2\text{K}_4\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ . De entre estes, salientam-se os titanossilicatos microporosos AM-2 e AM-3 dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , por apresentarem uma intensa banda na região do UV normalmente associada a processos de transferência de carga entre a rede e o ião (Figura 8.1). Refira-se que estes novos materiais devem ser investigados, uma vez que a observação desta banda de excitação potencia a sua utilização

em lâmpadas fluorescentes. Com efeito, a energia dessa banda é idêntica à energia da descarga do plasma das lâmpadas comerciais.



**Figura 8.1** – Espectros de excitação ( $\lambda_{\text{emis.}}=612$  nm) registados à temperatura ambiente das amostras AM-2 e AM-3 dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ . Na projecção das estruturas do AM-2 e do AM-3 ao longo de [001] representam-se respectivamente a azul e púrpura os octaedros de Ti, e a laranja e castanho os tetraedros de Si.

(iii) Por último, sugere-se a produção de amostras microporosas que contenham iões terras raras no seu esqueleto, e que apresentem propriedades de permuta iónica para serem também dopadas com outros iões lantanídeos. Deste modo, e após uma selecção cuidadosa da quantidade e tipo de ião lantanídeo introduzido na estrutura e nos poros, pretende-se obter um emissor de luz branca.

# Apêndice – Dados suplementares de EXAFS

## Índice

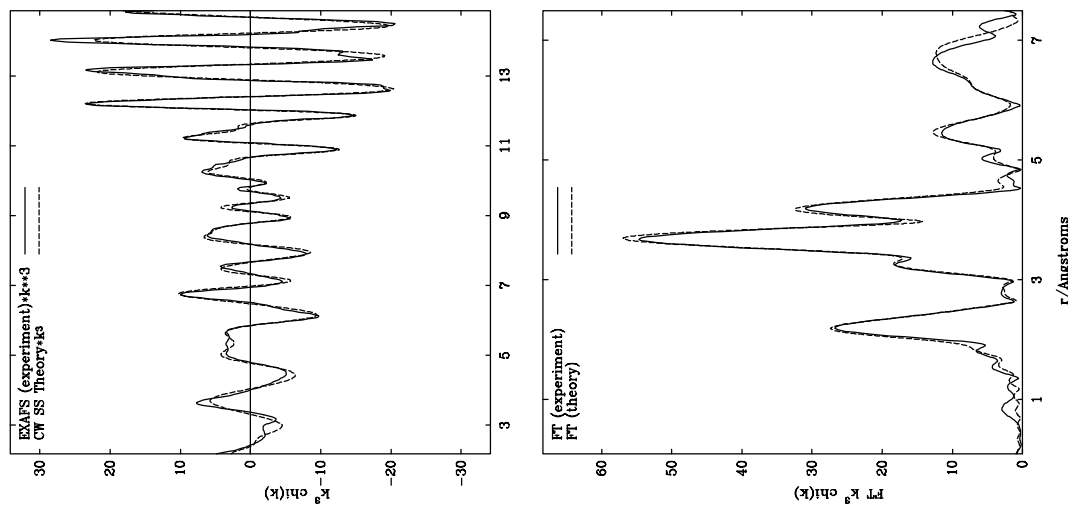
---

A.1 – Dados suplementares de EXAFS.....	218
-----------------------------------------	-----

## 1 – Dados suplementares de EXAFS

As Figuras seguintes apresentam os espectros de EXAFS no limiar  $L_{III}$  do  $Er^{3+}$ , multiplicados por um factor  $k^3$ . Os dados experimentais e os ajustes teóricos são representados, respectivamente, por uma linha sólida e uma tracejada.

**Figura A.1** –  $Er_2O_3$  (50 K).



**Figura A.2** – ETS-10 dopado com  $Er^{3+}$  (Ti/Er=9, 300 K, Ajuste A, Tabela 6.1).

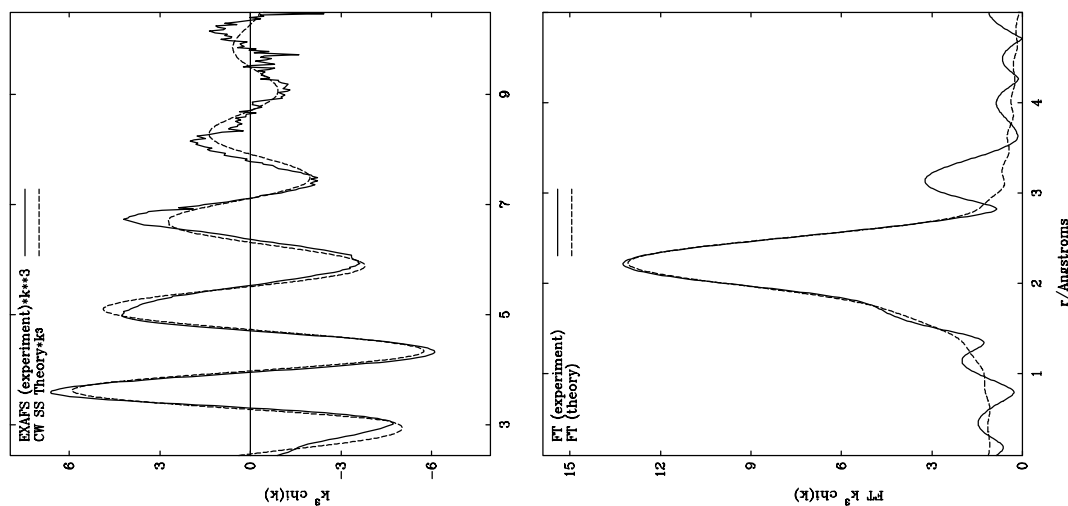


Figura A.3 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=9, 300 K, Ajuste B, Tabela 6.1).

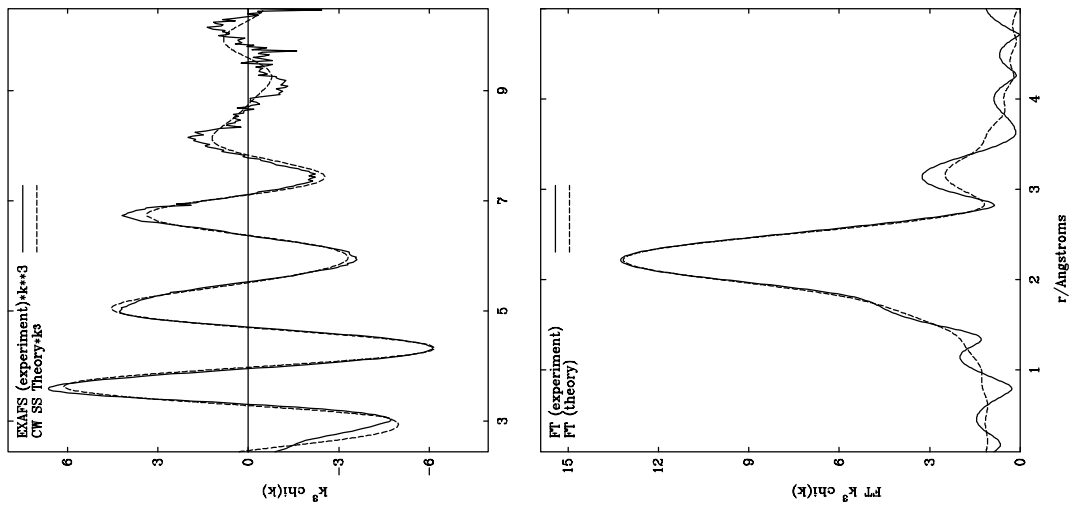


Figura A.4 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=9, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.1).

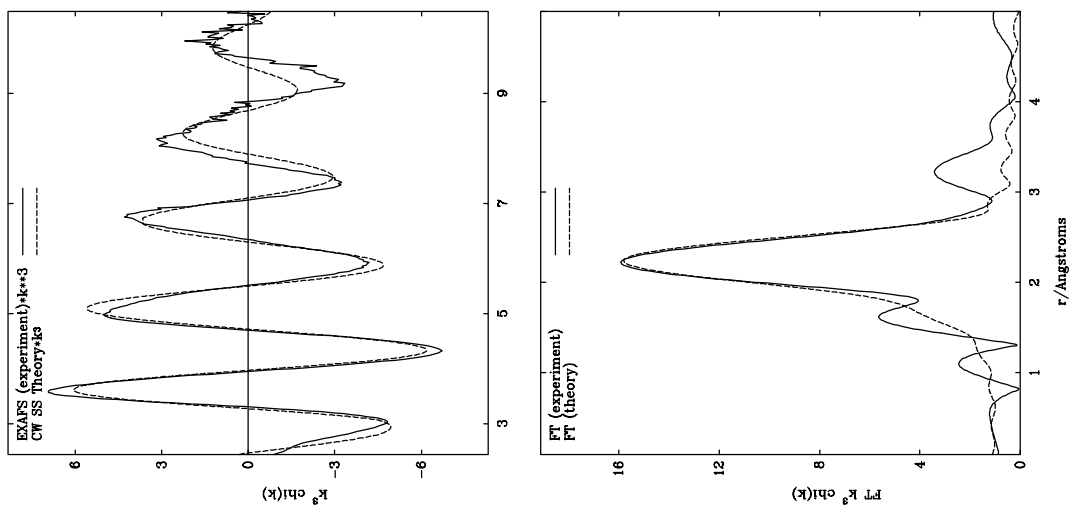


Figura A.5 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23, 300 K, Ajuste A, Tabela 6.1).

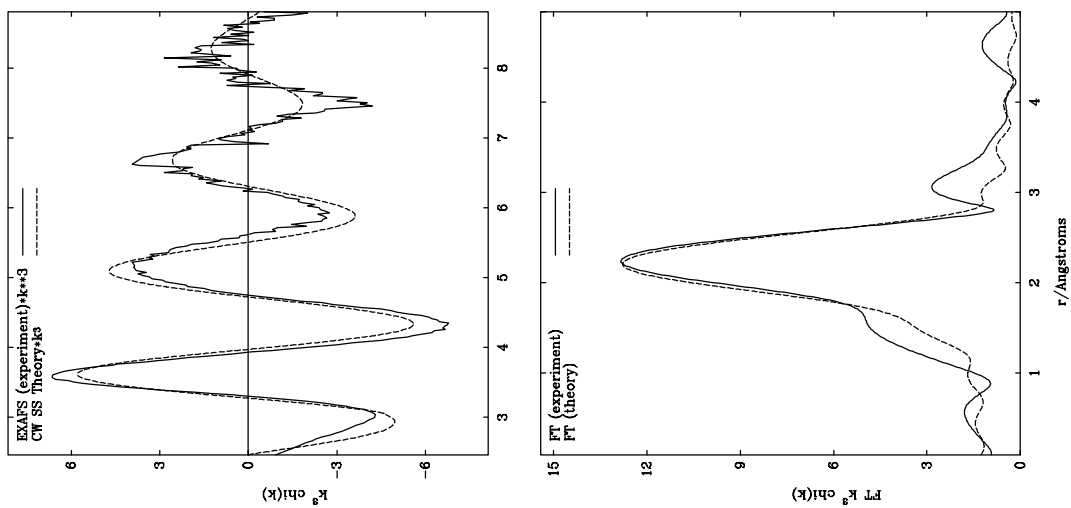


Figura A.6 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.1).

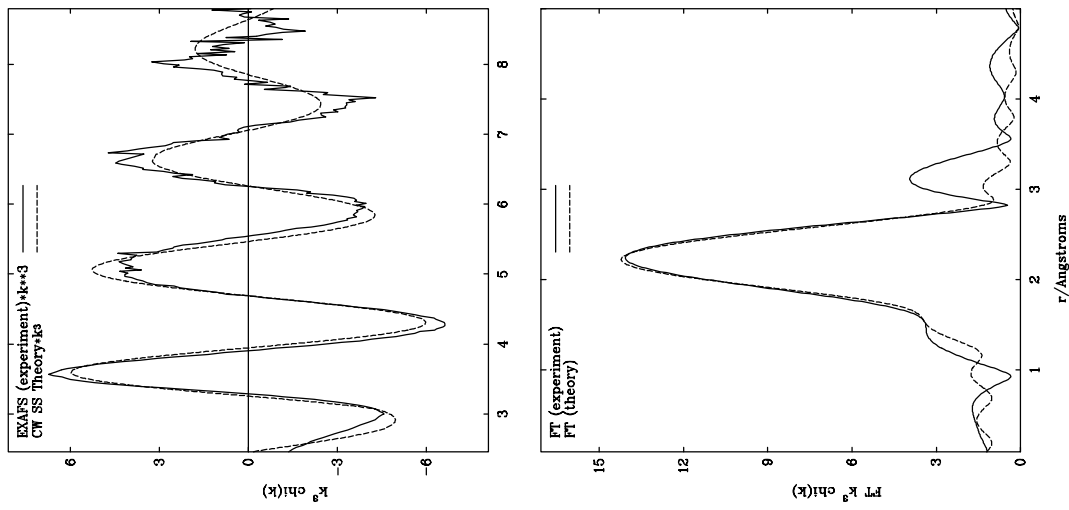


Figura A.7 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste B, Tabela 6.1).

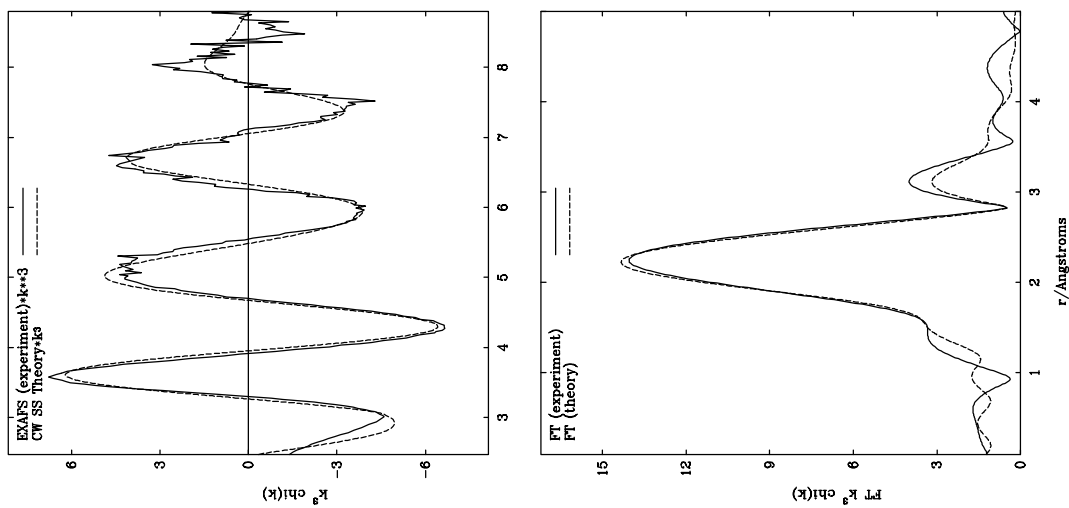


Figura A.8 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 700 °C (Ti/Er=23, 300 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

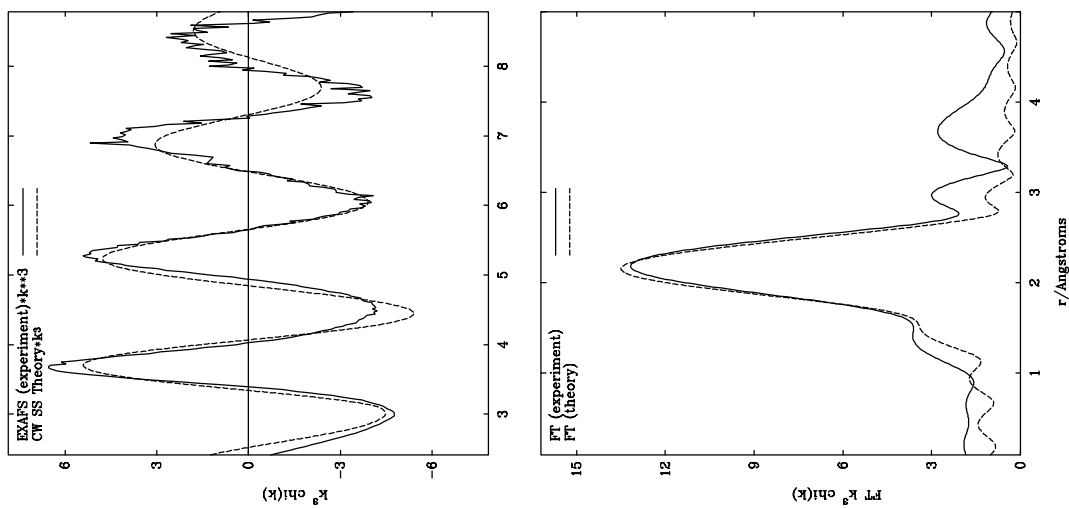




Figura A.9 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 700 °C (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

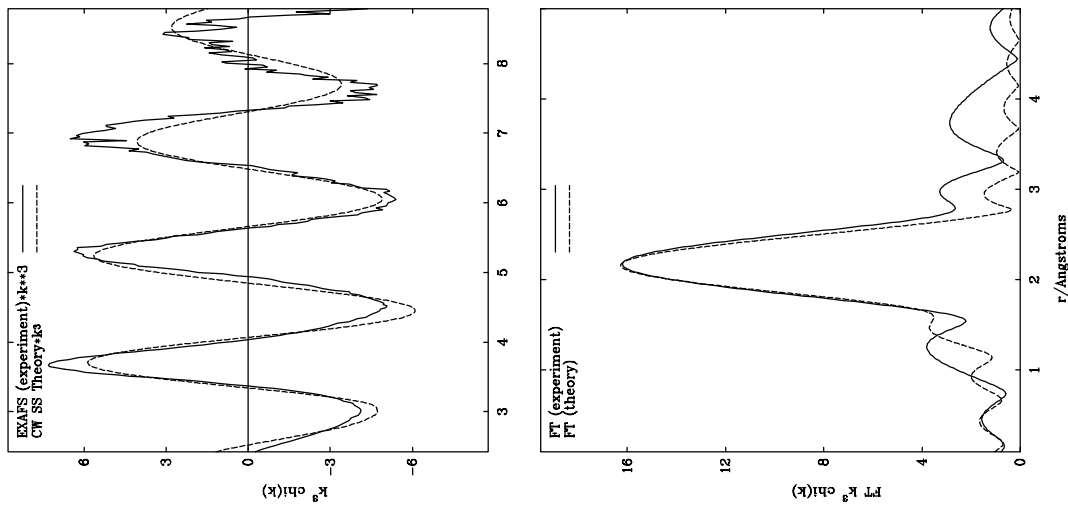


Figura A.10 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 800 °C (Ti/Er=9, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

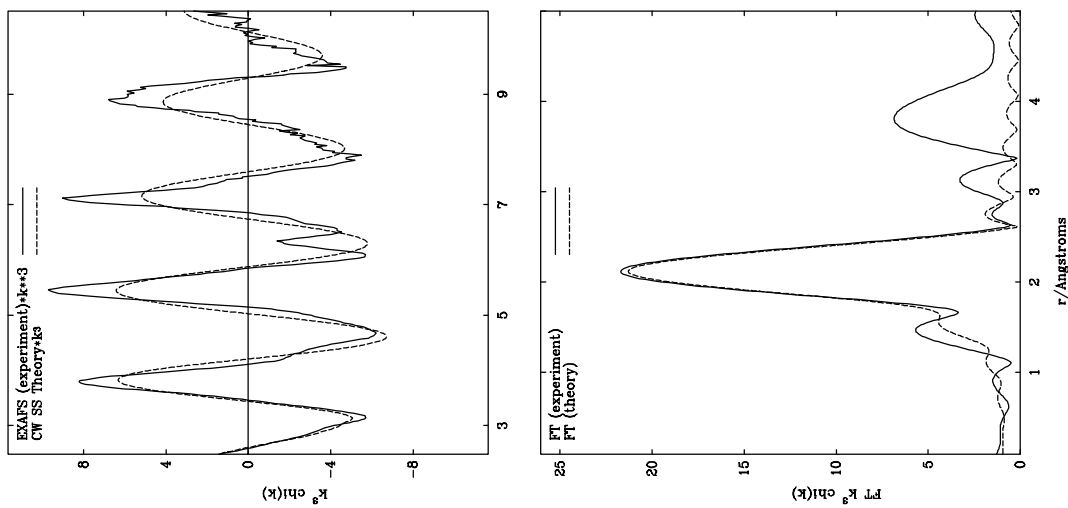


Figura A.11 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 800 °C (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

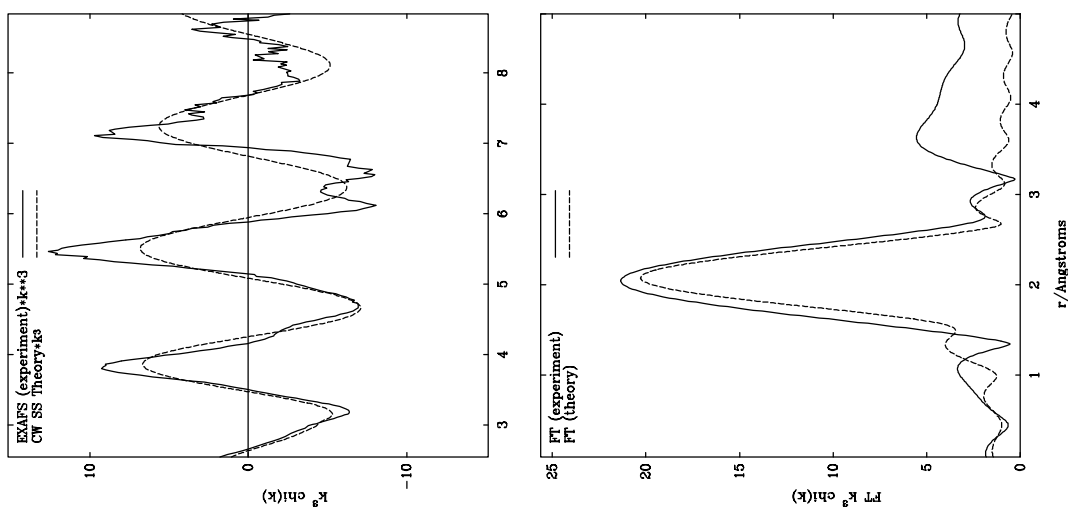


Figura A.12 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 800 °C (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste B, Tabela 6.2).

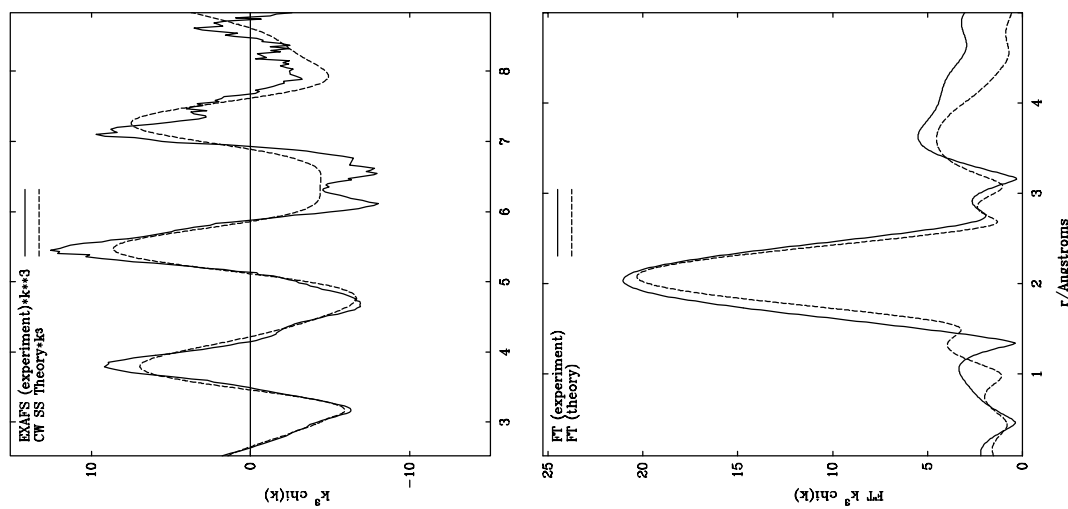


Figura A.13 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 1000 °C (Ti/Er=9, 300 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

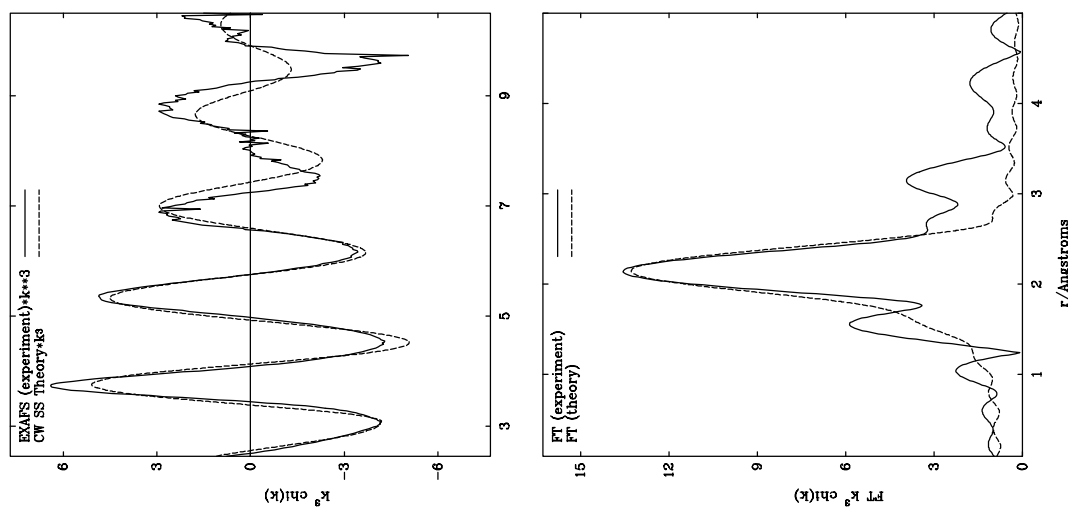


Figura A.14 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a 1000 °C (Ti/Er=9, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

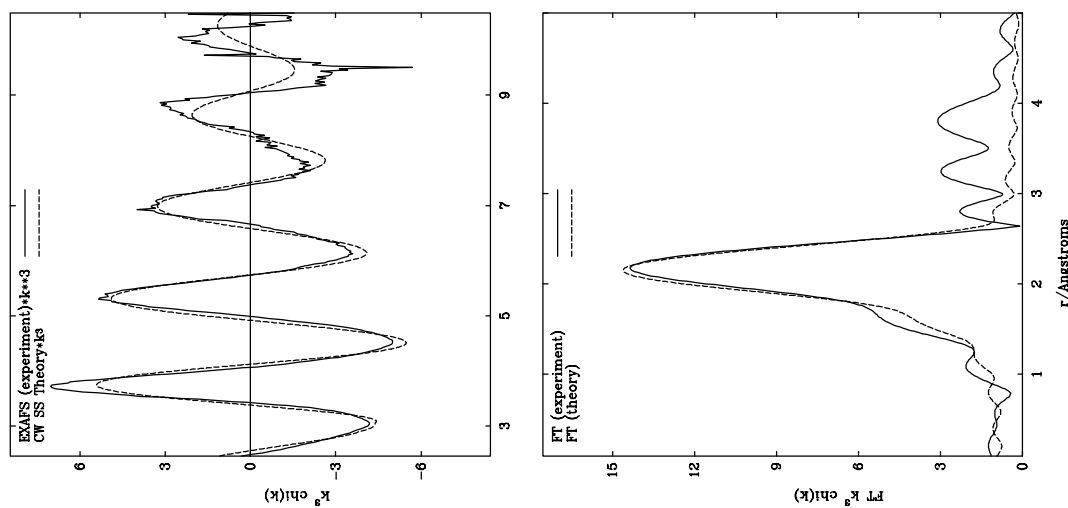


Figura A.15 – ETS-10 dopado com  $\text{Er}^{3+}$  calcinado a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (Ti/Er=23, 50 K, Ajuste A, Tabela 6.2).

