



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA (CT)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA (CCET)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

TESE DE DOUTORADO

Propriedades Fotoluminescentes do $ZnMoO_4$ codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico

Laura Ximena Lovisa

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabiana Villela da Motta

Tese n.º 215 /PPGCEM

Fevereiro de 2018

Natal – RN

Laura Ximena Lovisa

Propriedades Fotoluminescentes do $ZnMoO_4$ codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico

Tese n° 215/PPGCEM

Tese apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Fabiana Villela da Motta

Fevereiro de 2018

Natal – RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Lovisa, Laura Ximena.

Propriedades Fotoluminescentes do ZnMoO₄ codopado com íons de terras raras obtidos a partir do método sonoquímico / Laura Ximena Lovisa. - 2018.

95 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. Natal, RN. 2018.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Fabiana Villela da Motta.

1. Molibdatos - Tese. 2. ZnMoO₄: Tm³⁺ - Tb³⁺ - Eu³⁺ - Tese. 3. Fotoluminescência - Tese. 4. Sonoquímica - Tese. I. Motta, Fabiana Villela da. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 546.77

“O saber a gente aprende com os mestres e os livros. A sabedoria se aprende é com a vida e com os humildes.”

Cora Coralina

*Dedico este trabalho à minha família
por todo apoio que me concedeu.*

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir sempre em frente.

À minha família pelo apoio incondicional, força, incentivo.

À Profa. Dra. Fabiana Villela da Motta pela sua orientação, total apoio, disponibilidade, pelas opiniões e por todas as palavras de incentivo.

Ao Prof. Dr. Maurício Roberto Bomio Delmonte pela oportunidade, por cada contribuição de grande valia para realização desta pesquisa.

Ao Laboratório de Síntese Química de Materiais da UFRN (LSQM), pela infraestrutura concedida e pelo material para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela colaboração nas medidas de fotoluminescência realizadas no Instituto de Física de São Carlos da USP.

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar pelas imagens de microscopia (MEV-FEG) na pessoa de Ricardo Tranquilin.

Aos amigos e colegas do grupo de pesquisa de síntese química pelo companheirismo no decorrer do doutorado e pelos bons momentos compartilhados.

Ao PPGCEM (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais) pela assessoria oferecida durante o curso.

A CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Uma nova classe de materiais inorgânicos, que surgem como uma opção promissora em aplicações de alto desempenho no campo da fotoluminescência, tem ganhado uma atenção especial. Este grupo é constituído pelos molibdatos, $XMoO_4$ (X: íon metálico), dopados com elementos de terras raras (TR). As características que descrevem estes materiais são: alta eficiência luminosa, longo tempo de decaimento e apresentação de emissões no visível. Neste trabalho foram sintetizadas partículas de $ZnMoO_4$ e a série $ZnMoO_4: 1\% Tm^{+3}, 1\% Tb^{+3}, x Eu^{+3}$ ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$ e 3% mola partir do método sonoquímico. Foram investigadas as influências causadas pelo teor dos dopantes e pelo tratamento térmico no comportamento fotoluminescente. Os resultados de difração de raios X confirmaram a formação da fase α - $ZnMoO_4$ com estrutura cristalina triclinica para as partículas. Os valores da energia de gap estão na faixa de 3.58 e 4.22 eV. As imagens do MEV-FEG apresentam uma mudança na morfologia das partículas em conformidade com o aumento da dopagem. A morfologia das partículas foi interpretada com base em uma análise comparativa entre as imagens modeladas teoricamente e as experimentais de microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo. Os cálculos de primeiro princípio em um nível de teoria funcional de densidade foram realizados para obter os valores de energias de superfície e estabilidade relativa das superfícies (120), (001), (011), (201) e (100) usando a construção de Wulff. Os resultados de fotoluminescência mostram as emissões específicas do Tb^{+3} e do Eu^{+3} . Os valores das coordenadas de cromaticidade sofreram bastante influencia com aumento da temperatura de tratamento, exibindo emissão na região do amarelo – laranja, do verde e do branco.

Palavras-chave: $ZnMoO_4: Tm^{+3} - Tb^{+3} - Eu^{+3}$, Sonoquímica, Fotoluminescência

ABSTRACT

A new class of inorganic materials, which emerge as a promising option in high-performance applications in the field of photoluminescence, has gained special attention. This group consists of the molybdates, XMoO_4 (X: metal ion), doped with rare earth elements (RE). The characteristics that describe these materials are: high luminous efficiency, long decay time and emission presentation in the visible. In this work ZnMoO_4 and ZnMoO_4 : 1% Tm^{3+} , 1% Tb^{3+} , x Eu^{3+} (x = 1, 1.5, 2, 2.5 and 3 mol%) particles were synthesized from the sonochemical method. The influence of dopant content and heat treatment on photoluminescent behavior was investigated. The X-ray diffraction results confirmed the formation of α - ZnMoO_4 phase with triclinic crystalline structure for the particles. The values of the gap energy are in the range of 3.58 and 4.22 eV. The images of the FE-SEM show a change in particle morphology in accordance with increased doping. The morphology of the particles was interpreted based on a comparative analysis between the theoretically and experimentally modeled images of field emission scanning electron microscopy. First-principle calculations at a density functional theory level were performed to obtain the values of surface energies and relative stability of the (120), (001), (011), (201), and (100) surfaces by employing the Wulff construction. The results of photoluminescence clearly show the specific emissions of Tb^{3+} and Eu^{3+} . The values of the chromaticity coordinates were influenced by the increase in the treatment temperature, showing emission in the yellowish orange, green and white regions.

Keywords: ZnMoO_4 : Tm^{3+} - Tb^{3+} - Eu^{3+} , Sonochemistry, Photoluminescence

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Processo de excitação e emissão para um material luminescente hipotético.....	20
Figura 2. Representação de um material luminescente contendo íons ativadores (A) e sensibilizadores (S)	22
Figura 3 Representação dos processos de (a) down e (b) up conversion	23
Figura 4. Representação das estruturas cristalina do ZnMoO ₄ , (a) fase β e (b) fase α	26
Figura 5. Esquema das etapas do processo de cavitação acústica (Adaptado de SANCHETI e GOGATE, 2017).....	33
Figura 6. Fluxograma do procedimento experimental pelo método sonoquímico.	36
Figura 7. Difração de raios X dos materiais de ZnMoO ₄ sintetizados pelo método sonoquímico: (a) ZnMoO ₄ ; ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%.....	41
Figura 8. Refinamento das amostras calcinadas a 650°C; (a) ZnMoO ₄ ; ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%	43
Figura 9. Refinamento das amostras calcinadas a 750°C; (a) ZnMoO ₄ ; ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%	44
Figura 10. Refinamento das amostras calcinadas a 850°C; (a) ZnMoO ₄ ; ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%	45
Figura 11. (a) Volume da célula unitária X Concentração dos TR ⁺³ , (b) Tamanho do cristalito X Concentração dos TR ⁺³ e (c) Microdeformação X Concentração dos TR ⁺³	48
Figura 12. Estruturas da célula unitária do ZnMoO ₄ e ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x%; (a) ZnMoO ₄ 650°C, ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x%: (b) 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5%, (f) 3% 650°C; (g) ZnMoO ₄ 750°C, ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x%: (h) 1%, (i) 1.5%, (j) 2%, (l) 2.5%, (m) 3% 750°C; (n) ZnMoO ₄ 850°C, ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x%: (o) 1%, (p) 1.5%, (q) 2%, (r) 2.5%, (s) 3% 850°C	50
Figura 13. Representação esquemática de recombinação banda-banda (a) para semicondutor de <i>gap</i> direto e (b) de <i>gap</i> indireto	53

Figura 14: Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO ₄ : (a) 650°C; (b) 750°C; (c) 850°C e (d) comparação dos três espectros.....	54
Figura 15: Mecanismo proposto para as transições eletrônicas nos clusters de [MoO ₄]	56
Figura 16: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (x = 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol): calcinado a 650°C; (b) relação Intensidade X Concentração Eu ⁺³ ; (c) diagrama de cromaticidade	57
Figura 17: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (x = 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol): calcinado a 750°C; (b) relação Intensidade X Concentração Eu ⁺³ ; (c) diagrama de cromaticidade	59
Figura 18: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (x = 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol): calcinado a 850°C; (b) relação Intensidade X Concentração Eu ⁺³ ; (c) diagrama de cromaticidade	59
Figura 19: Espectro de emissão FL do ZnMoO ₄ : 1% Tm, 1% Tb, 3% Eu calcinado a 750°C	63
Figura 20. Imagens do MEV-FEG para amostras (I) ZnMoO ₄ ; ZnMoO ₄ : 1% Tb ⁺³ , 1% Tm ⁺³ , x % Eu ⁺³ (II) x = 1%, (III) x = 1.5%, (IV) x = 2%, (V) x = 2.5% e (VI) x = 3%	65
Figura 21. Mapa das morfologias das partículas de (a) ZnMoO ₄ and (b) ZnMoO ₄ :12.5 %mol TR ⁺³ obtidas pela construção de Wulff. Os valores da Energia superficial dos planos empregados (120), (011), (001), (201), (100), (220), (111), and (112); unidade [J m ⁻²].....	71
Figura 22: Estados intermediários através do sentido da reação.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos TR quanto a intensidade das emissões	31
Tabela 2. Especificações dos reagentes utilizados na preparação das partículas de ZnMoO ₄	35
Tabela 3. Resultados do refinamento das partículas ZnMoO ₄ e ZnMoO ₄ : TR	46
Tabela 4 Valores da Energia de gap	53
Tabela 5. Coordenadas CIE, TC e IRC do ZnMoO ₄ e do ZnMoO ₄ : TR tratadas em diferentes temperaturas.....	62
Tabela 6. Valores da razão assimétrica	64

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Função de Kubelka-Munk, $F(R)$	36
Equação 2: Coeficiente de absorção	36
Equação 3. Equação de Scherrer.....	45
Equação 4. Distância crítica de transferência de energia (R_c).....	60
Equação 5. Coordenadas de cromaticidade.....	61
Equação 6. Integrais espectrais X, Y e Z	62
Equação 7. Fórmula empírica de McCamy	62
Equação 8. Razão assimétrica	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TR	Terras Raras
DC	Down- conversion
UC	Up-conversion
IUPAC	União internacional de química pura e aplicada
BV	Banda de valência
BC	Banda de condução
Uv-Vis	Ultravioleta – visível
Egap	Energia de gap
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
FL	Fotoluminescência
CIE	Coordenada de cromaticidade
TC	Temperatura da cor
IRC	Índice de reprodutividade da cor
LEDs	Light Emitting Diode
W-LEDs	White Light Emitting Diode
XMoO ₄	Molibdato Metálico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Objetivos	18
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Fotoluminescência.....	20
2.2 Molibdatos Metálicos (XMoO ₄)	23
2.2.1 Molibdato de Zinco (ZnMoO ₄)	24
2.3 Os elementos Terras Raras (TR).....	29
2.4 Método Sonoquímico	32
3 MATERIAIS E MÉTODO	35
3.1 Materiais	35
3.2 Método.....	35
3.3 Técnicas de caracterização das partículas	37
3.3.1 Difração de Raios X.....	37
3.3.2 Método de Rietveld	37
3.3.3 Espectroscopia na região do UV-Visível (Uv-Vis)	38
3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	39
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Difração de raios X	41
4.2 Refinamento Estrutural	42
4.3 Espectroscopia na região do UV-Visível.....	50
4.4 Medidas de Fotoluminescência	54
4.4.1 Comportamento Magnético e Elétrico do Eu ⁺³	62
4.5 Microscopia de varredura eletrônica por campo de emissão	64
5. CONCLUSÕES	76
6. REFERÊNCIAS	80

Capítulo I
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais cerâmicos com excelentes propriedades físicas e químicas tem motivado muitos estudos na área de fotoluminescência (JIA et al., 2016; LIM et al., 2015; NAIDU et al., 2012). Os materiais nanoestruturados apresentam propriedades específicas devido às suas dimensões reduzidas (1-100 nm), o que proporciona um aumento da área superficial específica. Em consequência dessas características, estes materiais apresentam-se como promissores candidatos para aplicações na fotoluminescência (THAKUR et al., 2012; WU et al., 2011; ANSARI et al., 2011).

Os molibdatos metálicos possuem aplicações de alto potencial em muitos campos como: detectores de cintilação, sensores de umidade, fotocatalise, materiais fotoluminescentes, eletrodos de baterias (GIRONI et al., 2010; CAVALCANTE et al., 2012; RAJ et al., 2002; CHEN et al., 2012; LEYZEROVICH et al., 2004). O $ZnMoO_4$ é um semicondutor que tem sido bastante utilizado em diversas atividades industriais.

Os elementos íons terras raras são notadamente conhecidos por suas propriedades fotoluminescentes bem definidas (BARTOSIEWICZ et al., 2017; HILD et al., 2015). Quando introduzidos em determinada matriz hospedeira, potencializam esta propriedade no material que lhe acolheu. A presença destes dopantes na rede cristalina da matriz promove mudanças na estrutura das bandas eletrônicas pela geração de níveis intermediários, no que lhe concerne o favorecimento das transições eletrônicas (GONÇALVES et al., 2009).

Vários registros na literatura são encontrados quanto ao estudo estrutural e fotoluminescente do $ZnMoO_4$ obtidos por diferentes métodos químicos. Zhou et al. (2008) sintetizaram com sucesso partículas de $ZnMoO_4: Eu^{+3}$ e investigaram suas propriedades luminescentes. Geralmente, o íon metálico (Zn^{+2}) é substituído por um elemento com uma valência diferente da matriz. Para que haja compensação das cargas, ocorre o surgimento das vacâncias de zinco. Este efeito promove as propriedades ópticas estudadas. Cavalcante et al. (2012) atribuíram as emissões de fotoluminescência no azul,

amarelo, e laranja dos microcristais do β -ZnMoO₄ em temperatura ambiente como consequência da orientação preferencial dos cristais e devido a presença de defeitos na rede cristalina. Chengaiah et al. (2014) observaram que a mudança na cor emitida pelo material ZnMoO₄: Dy⁺³ está relacionada com a variação do teor do dopante (Dy⁺³) e bem como com comprimento de onda de excitação. Yuet et al. (2010) avaliaram que a resposta da intensidade das transições do tipo f-f no ZnMoO₄: Eu⁺³ é bastante influenciada quanto a simetria em torno do íon Eu⁺³, essas diferenças estão associadas as condições de síntese.

Os trabalhos descritos anteriormente mostram que o material obtido por diferentes métodos apresentar respostas diferentes em suas propriedades fotoluminescentes e que o estudo de ordem/ desordem estrutural, da morfologia e da concentração dos dopantes podem levar um melhor entendimento dessas propriedades.

Os avanços recentes em materiais nanoestruturados foram liderados pelo desenvolvimento de novos métodos de sínteses, que proporcionam controle sobre tamanho, morfologia e cristalinidade dos materiais. A utilização de reatores ultrassônicos em reações de sínteses está associada à exigência de um comportamento eficiente da intensificação do processo, no sentido de eliminar ou minorar problemas quanto a: tempos longos de reações, rendimento insatisfatório, uso de grandes quantidades de reagentes caros e altas temperaturas, que representa uma abordagem não econômica e de insegurança (MOGHTADA, ASHIRI, 2015; MOGHTADA, ASHIRI, 2016). O principal fenômeno físico relacionado ao ultrassom é a cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento e implosão de bolha em um líquido (BEDEKAR et al., 2009). A sonoquímica induzida pela cavitação fornece uma interação única entre energia e matéria em condições extremas de temperatura, pressão. Essas condições permitem o acesso a uma variedade de reações químicas, o que possibilita a produção de uma diversidade de materiais nanoestruturados. Um aspecto poderoso da síntese sonoquímica encontra-se na sua versatilidade; várias formas de metais, óxidos, sulfetos e carbonetos nanoestruturados podem ser preparados simplesmente mudando as condições da reação (BANG e SUSLICK, 2010).

1.1 OBJETIVOS

O presente estudo teve como objetivo investigar as propriedades fotoluminescentes do ZnMoO_4 obtido pelo método de sonoquímico.

Os objetivos específicos estão resumidos nos seguintes pontos:

- Sintetizar partículas de ZnMoO_4 : TR (TR = Tb^{+3} , Eu^{+3} , Tm^{+3}) a partir do método sonoquímico;
- Estudar as propriedades fotoluminescentes;
- Avaliar os efeitos da concentração dos TR e do tratamento térmico nas propriedades estruturais, morfológicas e fotoluminescentes.

Capítulo II
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fotoluminescência

A luminescência é o fenômeno que se caracteriza pela emissão de uma radiação eletromagnética de um material a partir das transições eletrônicas dos estados excitados para estados fundamentais de energia. A luminescência é classificada quanto à forma de excitação dos elétrons e está subdividida nas seguintes categorias:

- Quimiluminescência: a excitação do material acontece através da energia proveniente de reações químicas
- Termoluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de aquecimento, absorção prévia de energia de fonte ionizante;
- Eletroluminescência: o processo de excitação ocorre por meio de tensões elétricas;
- Fotoluminescência: o processo de excitação do material ocorre por meio de radiações com fótons, cujos comprimentos de onda estão localizados na região da luz visível ou ultravioleta.

A Figura 1 representa os processos de excitação e emissão para um material luminescente hipotético indicando o decaimento de elétrons, que pode ocorrer de forma radiativa ou não radiativa (GOMES, 2013).

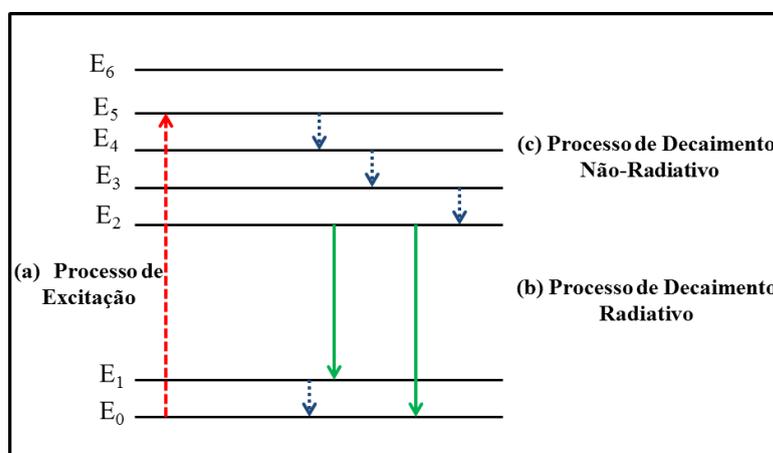


Figura 1. Processo de excitação e emissão para um material luminescente hipotético.

O estado fundamental é representado por E0 e os estados de energia excitados de E1 a E5. Apenas o nível E0 é ocupado quando há ausência de energia, porém, ao serem excitados os elétrons passam para o nível E5. Pode-se verificar que os intervalos energia adjacentes entre E2 e E5 são pequenos, enquanto que o gap entre E1 e E2 é grande. O material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo quando o intervalo entre o nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, liberando energia na forma de calor. Já no decaimento radiativo, o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico, e os elétrons ao passarem de um nível eletrônico superior para o estado fundamental emitem fótons. Ao ser excitado para o nível E5, o material perde energia na forma de cascata do nível E5 ao E2, por meio de decaimentos não radiativos. Do nível E2 para E1, o material decai radiativamente, alcançando o nível E1 ou E0. Se o elétron decai para o nível E1, ele então decai não radiativamente para o nível E0, retornando ao seu estado fundamental (DE DEUS, 2013).

A fotoluminescência (FL) é um fenômeno no qual um material, ao ser excitado por energia na forma de fótons, emite radiação eletromagnética. Esse fenômeno pode apresentar efeito fluorescente ou fosforescente. Na fluorescência, a luz é produzida instantaneamente quando a substância é exposta à radiação, sendo que a emissão de luz não persiste por um período de tempo após o fim da excitação (UOYAMA et al., 2012). Já na fosforescência o tempo de emissão é mais prolongado e continua mesmo quando a excitação termina, permanecendo algumas vezes por muitas horas (ISHIGAKI et al., 2013). Em ambos os casos, ocorre processos de emissão radiativa, que pode ser antecedido ou não de um decaimento não radiativo. As propriedades luminescentes de materiais fosforescentes são fortemente dependentes do tamanho da partícula, estrutura cristalina e a distribuição uniforme de ativadores na rede hospedeira (TSAI et al, 2013).

As propriedades fotoluminescentes são favorecidas pela presença dos defeitos estruturais presentes nas matrizes hospedeira e/ ou pela existência de íons luminescentes conhecidos por ativadores. Os ativadores geralmente são

elementos de metais de transição (BHARAT et al., 2017) e de terras raras (GURGEL et al., 2017). O sistema constituído pela matriz hospedeira mais o íon ativador quando excitado apresenta emissão de fóton característico do íon ativador (ZHANG et al., 2016), assim como pode apresentar a contribuição da matriz de forma significativa (LOVISA et al., 2016). Os íons ativadores também podem trabalhar associado com sensibilizadores. Quando os ativadores apresentam fraca absorção de energia, um segundo tipo de dopante pode ser adicionado e, neste caso, são chamados de sensibilizadores, porque absorvem energia e a transferi aos ativadores (YUKHNO et al., 2017) conforme indicado na Figura 2.

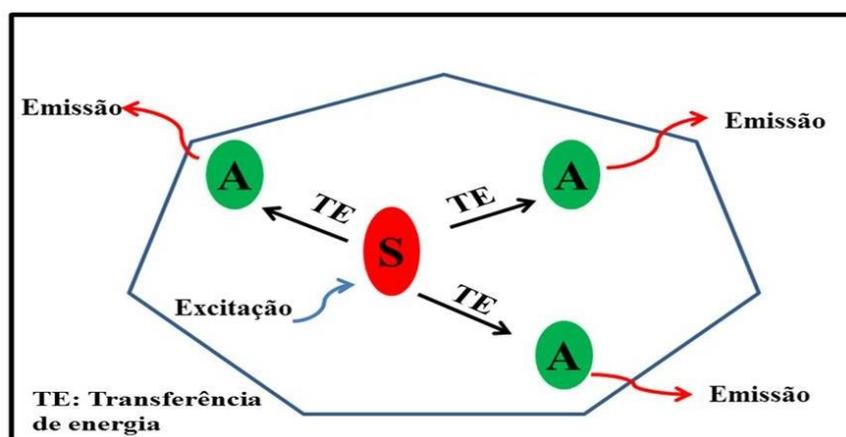


Figura 2. Representação de um material luminescente contendo íons ativadores (A) e sensibilizadores (S).

Os processos de conversão de energia podem ser classificados de acordo com os valores da energia de excitação e da energia de emissão do material (HANIOKA et al., 2018).

No processo de conversão ascendente de energia, também conhecido por *Up-conversion*, a energia de emissão é superior a energia de excitação do material. Geralmente, as fontes de excitações usadas para geração deste processo operam na região do infravermelho (SINGH et al., 2017). Diferentes materiais dopados com íons de terras raras apresentaram emissões na região do UV-Vis geradas a partir do processo de conversão ascendente de energia (KASPROWICZ et al., 2017; GOMES et al., 2017 e RUNOWSKI, 2017).

No processo de conversão descendente de energia, também conhecido por *Down-conversion*, a energia de emissão é inferior à energia de excitação do material. (KHAJA e YU, 2016). O processo de conversão descendente de energia pode ser realizado através da combinação de centros por transferência de energia. Neste caso, ocorrerá a emissão do íon ativador (A) - de menor energia - excitado pelo íon sensibilizador - de maior energia (VERMA e SHARMA, 2017; GAO e WONDRACZEK, 2013; FU et al., 2014 e LIN et al., 2010). A Figura 3 representa os dois tipos de processos: up-conversion e down-conversion.

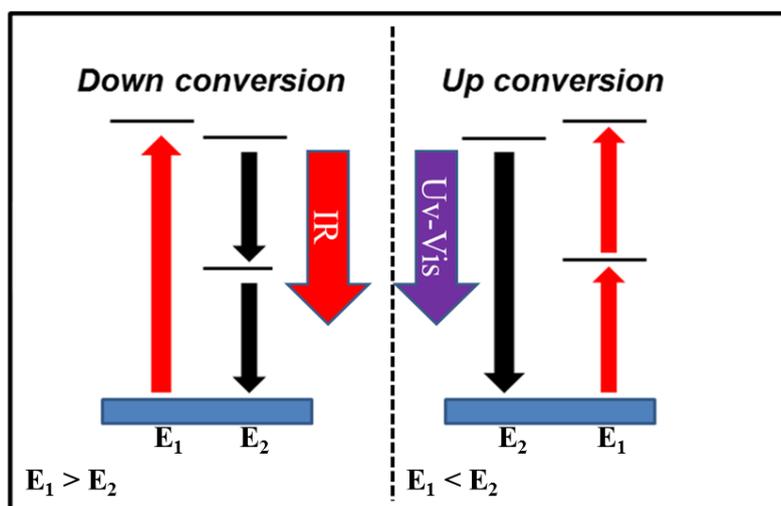


Figura 3. Representação dos processos de (a) down e (b) upconversion.

A eficiência desses processos depende das propriedades físicas matriz hospedeira e da combinação dos dopantes de terras raras. Os íons terras raras desempenham um papel significativo no processo de conversão de energia devido seu grande número de níveis de energia que oferece possibilidades de eficiência na conversão espectral (VAN DER ENDER et al., 2009 e STRUMPEL, 2007).

2.2 Molibdatos Metálicos ($XMoO_4$) e algumas aplicações

A classe cerâmica dos molibdatos edos tungstatos metálicos têm despertado crescente interesse devido ao seu potencial em aplicações nas

mais diversas áreas, incluindo detectores de cintilação, fibras ópticas, sensores de umidade, lasers de estado sólido, catalisadores e dispositivos fotoluminescentes (CUI et al., 2007; ZHANG et al., 2005; ZHANG et al., 2006). Estudos foram intensificados para obter novas funcionalidades e comportamentos em relação à sua ampla extensão de propriedades e aplicações (ERRANDONEA et al., 2008).

Gurgel et al. (2017) propõem um mecanismo de crescimento orientado de cristais do PbMoO_4 , além de avaliarem o efeito da radiação do ultrassom na morfologia e nas propriedades fotoluminescentes dos cristais. Observaram que o aumento da amplitude das ondas promoveu uma diminuição no tamanho médio das partículas pelo efeito esmagador da alta energia da cavitação. Do estudo do crescimento de cristais, foi considerada uma evolução na morfologia das partículas PbMoO_4 como função do tempo de exposição ao ultrassom na amostra. Inicialmente, os precipitados são obtidos a partir de um crescimento de cristal desordenado. Após um curto tempo de síntese, verifica-se uma orientação preferencial ao longo da direção [001] descrita pelo mecanismo Oriented Attachment (JIA et al., 2013).

As propriedades estruturais, ópticas e a atividade antifúngica do β - Ag_2MoO_4 , obtido pelo método de co-precipitação utilizando diferentes solventes, foram estudadas por Fabbro et al. (2016) uma correlação entre as superfícies expostas e atividade antifúngica foi apresentada, esclarecendo que os diferentes comportamentos que este material exige decorrem das diversas morfologias propostas teoricamente e confirmadas por dados estruturais e imagens de MEV-FEG fornecidas. Os cálculos teóricos atestam a racionalidade dos resultados experimentais e explica o motivo contido para atividade fungicida contra a *Candidaalbicans*.

2.2.2 Molibdato de Zinco (ZnMoO_4)

Entre vários molibdatos metálicos, o molibdato de zinco (ZnMoO_4) tem se destacado nas seguintes aplicações: luminescência, LEDs vermelho/verde, criadores criogênicos/ bolométricos cintilantes, tintas anticorrosivas e sensores de umidade (MIKHAILIK et al., 2006; JU et al., 2011; ARNABOLDI, et al., 2011;

AMO, et al., 1999; MALLIKA, et al., 2002). Como um material anódico para bateria de lítio, o ZnMoO_4 apresenta uma excelente performance eletroquímica, devido às suas altas valências de Zn (+2) e Mo (+6) (FEI et al., 2017). O molibdato de zinco foi sintetizado com sucesso por diferentes métodos, incluindo os processos: hidrotérmico, solvotérmico, sonoquímico e por coprecipitação (CAVALCANTE et al., 2013; KEEREETA et al., 2014; VBHANASE et al., 2015, AHSAINEA et al., 2015).

Os cristais de molibdato de zinco (ZnMoO_4) são semicondutores inorgânicos que apresentam dois tipos de estruturas cristalinas: alfa (α) e beta (β). O tipo de fase obtida depende das condições de síntese e processamento de tempo/temperatura (ZHANG et al., 2010). Os cristais α - ZnMoO_4 apresentam uma estrutura triclinica, com grupo espacial $\bar{1}$ e grupo de simetria C_1 (REICHELT et al., 2000). Na estrutura triclinica, os átomos de zinco são coordenados por seis átomos de oxigênio que formam os octaédricos distorcidos $[\text{ZnO}_6]$, enquanto que os átomos molibdênio estão ligados a outros quatro átomos de oxigênio em uma configuração tetraédrica $[\text{MoO}_4]$ (SOHNEL et al., 1996). Os cristais β - ZnMoO_4 apresentam uma estrutura monoclinica com grupo espacial $P_{2/c}$ e grupo de simetria C_{2h}^2 . Na estrutura monoclinica, os átomos de zinco e de molibdênio são coordenados por seis átomos de oxigênio que formam os octaédricos distorcidos $[\text{ZnO}_6]/[\text{MoO}_6]$ (PAVANI e RAMANAN et al., 2005). A Figura 4 representa os dois tipos de estrutura cristalina encontrados para o molibdato de zinco.

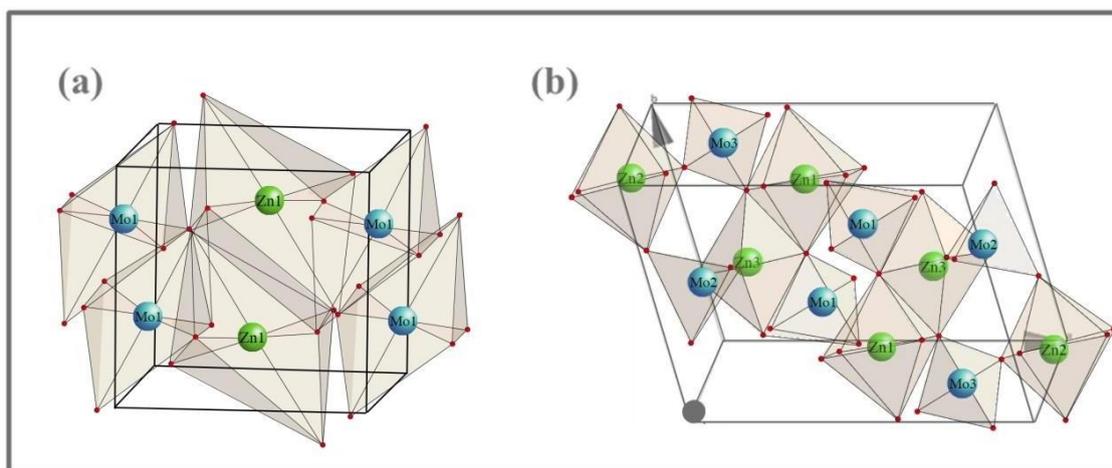


Figura 4. Representação das estruturas cristalina do $ZnMoO_4$, (a) fase β e (b) fase α .

Através do método hidrotérmico, Gao et al. (2018) conseguiram obter o $ZnMoO_4$, em sua fase triclinica, apresentando bom desempenho eletroquímico com um promissor material de eletrodo para aplicações em armazenamento de energia. Este excelente resultado está intimamente ligado com a morfologia adquirida do tipo nanoflores, em razão a sua grande área específica, assim como da sua ótima condutividade, o que facilita a difusão eletrolítica. Shahri et al. (2013) a partir do método de precipitação obtiveram o $ZnMoO_4$ e avaliaram os parâmetros de síntese a fim de investigarem as mudanças nas morfologias das partículas. Concluíram que o aumento da temperatura e do tempo de síntese proporcionaram a obtenção de uma morfologia de haste, os cristais apresentaram um crescimento orientado. Este resultado foi alcançado sem qualquer uso de surfactante. Zhai et al. (2017) apresentaram resultados do $ZnMoO_4$ como morfologia de nanofios a partir da deposição via vapor. A alta razão comprimento/diâmetro permite aplicações em celular solares, catalisadores e outros dispositivos fotoelétricos.

As propriedades de fotoluminescência do molibdato de zinco têm também chamado atenção de vários pesquisadores. De acordo com Mikhailik et al. (2006), as propriedades fotoluminescentes do $ZnMoO_4$ estão relacionadas com éxcitons auto-localizados e com as transições eletrônicas dentro do complexo molecular aniônico (MoO_4^{2-}). As transições ópticas dos molibdatos apresentam uma natureza análoga com a dos cristais de tungstato. As bandas de emissão podem ser interpretadas como uma

recombinação radiativa dos pares elétrons-buracos localizadas no complexo molecular aniônico (MoO_4^{2-}). O complexo tetraédrico (MoO_4^{2-}) é considerado o principal elemento constitutivo, que define as propriedades ópticas na região de energia Uv-visível (SCZANCOSKI et al., 2010). Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, alguns elétrons localizados em níveis intermediários de menor energia, nos orbitais 2p do O, próximo à banda de valência absorvem as energias dos fótons ($h\nu$). Como consequência deste fenômeno, os elétrons energéticos são promovidos a níveis de energia intermediários mais elevados, nos orbitais 4d do Mo localizados próximo a banda de condução. Quando os elétrons retornam para seu estado fundamental, por meio de processos radiativos, as energias emitidas dessas transições eletrônicas são convertidas em fótons ($h\nu'$) (CAVALCANTE et al., 2013). Cavalcante et al. (2012) atribuem que as diferenças nas intensidades de emissão de fotoluminescência de microcristais de $ZnMoO_4$ deve-se à presença de alterações na morfologia, no tamanho do cristal e a existência de defeitos de superfície.

A fotoluminescência é bastante eficiente na investigação de certos aspectos da ordem de curto alcance, no intervalo de 2-5 Å, e de médio alcance, no intervalo de 5-20 Å. De tal forma que os átomos localizados em sítios desiguais estruturalmente podem ser distinguidos devido a diferentes tipos de transições eletrônicas que estão ligados a um arranjo estrutural (GRACIA et al., 2011).

A origem e os mecanismos responsáveis pelas emissões de fotoluminescência dos molibdatos ainda não são completamente bem compreendidos. Várias hipóteses apoiadas em resultados experimentais e teóricos são relatados na literatura para explicar esta propriedade óptica.

Wu et al. (2007) destacaram que os modos de vibração ativos do efeito Jahn-Teller de simetria T_2 podem influenciar no complexo $[MoO_4]^{2-}$ de simetria tetraédrica ligeiramente distorcida, o que resultaria em uma banda de absorção estruturada para as transições eletrônicas do tipo $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$. Ding et al. (2013) estabeleceram que as emissões de azul são causadas pelas transições eletrônicas $^1A_1 \rightarrow ^1T_2$ em grupos de tetraedros intrínsecos $[MoO_4]^{2-}$ e as

emissões verdes por defeitos estruturais do tipo Frenkel existem na camada superficial dos cristais.

Campos et al. (2007) apresentaram através de teoria, cálculos que demonstram que os processos de emissão das partículas de CaMoO_4 podem estar relacionados com a existência de grupos $[\text{MoO}_3]$ e $[\text{MoO}_4]$ distorcidos na rede. Esses autores argumentaram que esses grupos levam à formação de níveis localizados de energia no “*band gap*”. Marques et al. (2008) associam a dependência das propriedades de fotoluminescentes com a desordem de ordem estrutural do molibdato preparado pelo método precursor polimérico. Ryu et al. (2005) verificaram que o grau de cristalização e a morfologia são dois fatores importantes na resposta da fotoluminescência das partículas de BaMoO_4 . Sczancoski et al. (2010) apresentam resultados que indicam que a propriedade tem maior dependência com as organizações atômicas locais na estrutura.

Os molibdatos, XMO_4 ($X = \text{Mn, Sr, Ca, Zn}$), são bastante utilizados como matrizes hospedeiras para os íons de terras raras (TR) devido sua alta estabilidade química. Este grupo de materiais apresenta alta eficiência luminescente e podem ser excitados na região do ultravioleta (390 nm) ou na região do visível (460 nm) (HU et al., 2005). Em razão das suas propriedades fotoluminescentes, observa-se para estes materiais aplicações tecnológicas como: em painéis de exibição de plasma, display de emissão de campo, em indústrias de iluminação e díodos emissores de luz brancos (W-LEDs)(WANG et al., 2009; SCHUBERTAND, E.F. e KIM, 2005; RATNAM et al., 2010). Estes materiais são considerados uma nova geração de fontes de luz, que vem substituindo com eficiência as lâmpadas fluorescentes, devido à sua excelência em termos de baixo consumo de energia e por apresenta uma resposta rápida. Ju et al.(2011), em seu trabalho de obtenção do $\text{ZnMoO}_4:\text{Tb}$ por co-precipitação, concluíram que o fluxo luminoso no verde foi mais significativo devido a intensa emissão da transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (Tb^{+3}) em 550 nm. Outros autores (LI et al., 2009; LLANO et al., 2008, YANG et al., 2009) atestam a estabilidade térmica e química em outras matrizes utilizando o Tb^{+3} como dopante. Chengaiah et al. (2014) avaliaram o efeito da concentração do dopante do Dy^{+3} na matriz de ZnMoO_4 e observaram uma mistura das emissões

na região do amarelo e do azul. Através da determinação das coordenadas de cromaticidade foi possível produzir um material com emissão no branco. Ran et al. (2015) já descrevem que a eficiência na transferência de energia entre o sensibilizador Bi^{+3} e o ativador Eu^{+3} na matriz de ZnMoO_4 está associada a concentração dos dopantes e a distância entre eles, destacando seu desempenho como material fotoluminescente no uso de LEDs branco.

2.3 Os elementos Terras Raras (TR)

Os elementos terras raras como definidos pela IUPAC compõem um conjunto de 17 elementos químicos, no qual se incluem os lantanídeos - elementos de números atômicos de 57 a 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu) - o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (VONCKEN, J.H.L.,2016). Os terras raras são formados por dois grupos de elementos químicos: o grupo III B: Escândio (Sc) e Ítrio (Y) e pelo grupo dos Lantanídeos: Lantânio (La) – Lutécio (Lu). Estes elementos ocupam uma posição particular na tabela periódica, apresentam uma estrutura idêntica das camadas eletrônicas 5d e 6s. Suas diferenças estão relacionadas com o progressivo preenchimento do nível eletrônico 4f (KOSTKA et al., 2015).

O estado de excitação trivalente (TR^{+3}) é característico para todos os íons terras raras. Contudo, existem outros estados de excitação como TR^{+2} e TR^{+4} , porém estes estados apresentam baixa estabilidade. Os íons TR^{+2} e TR^{+4} mais estáveis são formados pelos elementos que possuem configuração eletrônica com final $4f^0$, $4f^7$ e $4f^{14}$, como é o caso do Ce^{+4} e do Tb^{+4} para os íons tetravalentes e o do Eu^{+2} e do Yb^{+2} para os íons bivalentes.

Os orbitais 4f dos TR encontram-se protegidos pelas camadas mais externas, fazendo com que os íons lantanídeos apresentem propriedades ópticas únicas, por exemplo, espectros de linhas. No início do século 20, estudiosos (KRAMERS, 1930) sugeriram que estes dados espectrais poderiam ser atribuídos às transições dentro da configuração $4f^N$. Várias aplicações na

área de espectroscopia luminescente contendo íons TR^{+3} foram mencionadas (LIU et al., 2013; KOSTKA et al., 2015).

O comportamento de um íon TR^{+3} no interior de uma rede hospedeira, seja um material cristalino ou não, pode ser estudado através da estrutura das bandas eletrônicas. Os níveis de energia dos terras raras são bem definidos com pequenas modificações provocadas pelo efeito do campo cristalino (STACHOWICZ et al., 2014). Através da teoria de bandas é possível analisar as propriedades eletrônicas destes elementos, as quais são regidas pelas ligações químicas. As propriedades eletrônicas de um material são representadas e descritas através de modelos de bandas de valência (BV), bandas de condução (BC) e bandas proibidas. Por meio dos dados espectrais dos compostos contendo íons de TR é possível quantificar as energias fundamentais e excitadas destes íons. O comportamento fotoluminescente destes materiais pode ser avaliado levando em consideração a diferença entre a energia dos níveis excitados dos íons TR^{+3} e dos estados dos ligantes (BHARAT et al., 2017).

Os íons TR^{+3} apresentam um número grande de níveis de energia que pode gerar emissões desde o infravermelho (IV) até o ultravioleta (UV). As propriedades espectroscópicas dos TR^{+3} são compreendidas a partir da observação da sua absorção e emissão óptica.

Na absorção, os íons TR^{+3} absorvem uma radiação em bandas muito estreitas, do tipo transições $f \rightarrow f$ e bem definidas. Essas transições ($f \rightarrow f$) são conhecidas como proibidas pela regra de seleção para o espectro atômico. Segundo a regra, só são permitidas transições com troca de paridade, do tipo $f \rightarrow d$. Observando que os números quânticos secundários p e f são ímpares e s e d são pares. Quando a simetria de um íon é removida devido ao efeito do campo cristalino, percebe-se que ocorre a mistura de algum estado de paridade oposta. Isto faz com que as transições que antes eram proibidas, passem a ser permitidas. Essas transições $f \rightarrow f$ ocorrem pela relaxação da lei de Laporte através da teoria de Judd-Ofelt, que admite transições entre estados de mesma paridade ($d \rightarrow d$, $f \rightarrow f$), oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f$ e $5d$ (JUDD e OFELT, 1962 *apud* QUIRINO, 2007, p. 78).

Essas transições são responsáveis por inúmeras aplicações tecnológicas, tais como lasers, sondas estruturais no estado sólido e em solução, sensores para aplicações bioinorgânicas e displays. Existem outros tipos de transições eletrônicas envolvendo os íons lantanídeos, como por exemplo, as transições do tipo $4f^n \rightarrow 4f^{n-1} 5d_1$ (f-d) e as de transferência de carga que, aparecem nos espectros como bandas largas, por serem interconfiguracionais (BATISTA, 2003).

De acordo com a regra de Laporte, as transições internas f-f dos íons lantanídeos são de natureza proibida, de modo que a absorção direta de radiação eletromagnética pelo próprio íon torna-se inviável para fins luminescentes. Um artifício bastante utilizado a fim de contornar o problema de baixos coeficientes de absorção dos íons lantanídeos livres consiste em coordenar o íon lantanídeo em matrizes inorgânicas que absorvam fortemente na região do ultravioleta e tenham a propriedade de, na sequência, transferir a energia eficientemente para o íon, através de relaxação cruzada, para que este emita luz (BARBOSA et al., 2017).

Entre as diversas aplicações os lantanídeos são inseridos em matrizes, que podem colaborar, absorvendo e transferindo energia ao Ln. Em virtude da sua configuração eletrônica, os TR destacam-se como característica a capacidade de sofrer pouca influência da matriz a qual são incorporados (VENTIERI, 2016).

Na emissão, os íons TR são classificados quanto a sua faixa de emissão e podem ser grupados em três classes conforme esquematizado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação dos TR quanto à intensidade das emissões

Intensidade das emissões	Elementos	Faixa de emissão
Forte	Sm ⁺³ (643 nm)	Fluorescências na região visível
	Eu ⁺³ (614 nm)	
	Tb ⁺³ (545 nm)	
	Dy ⁺³ (573 nm)	
Fraco	Er ⁺³ , Pr ⁺³ , Nd ⁺³ , Ho ⁺³ , Tm ⁺³ e Yb ⁺³	Região do Infravermelho próximo
Inexistente	La ⁺³ , Gd ⁺³ e Lu ⁺³	Não exibem fluorescência*

* o primeiro nível excitado desses TR está muito acima dos níveis de tripleto de qualquer matriz usada comumente.

2.4 Método Sonoquímico

A sonoquímica é a área da química que estuda o efeito de ondas ultrassônicas sobre sistemas químicos. O ultrassom é uma forma de energia que pode ser transmitida a qualquer tipo de meio físico, gerando condições específicas, grande quantidade de bolhas ou cavitação. Durante o colapso das bolhas, são geradas altas tensões de cisalhamento e forças hidrodinâmicas que têm a capacidade de modificar estruturas químicas (MASON e LORIMER, 2002). Diferente dos demais métodos, a sonoquímica necessita apenas da presença de um meio líquido para produzir seus efeitos.

As partículas são dispersas em um líquido por meio de ondas de ultrassom, na faixa de 20 kHz a 15 MHz de frequência. À medida que as moléculas do líquido se expandem e se comprimem, há a formação de ondas de choque que ao atingirem as partículas do material promovem a redução significativa em sua área superficial (XU e SUSLICK, 2011).

A irradiação de ultrassom no líquido promove o fenômeno importante conhecido por cavitação que dá condições necessárias para que reação química aconteça. A cavitação consiste na formação, crescimento e implosão de bolhas em um líquido (BEDEKAR et al.,2009).

O processo de cavitação ocorre quando as ondas de ultrassom são irradiadas em um líquido. O ciclo de expansão destas ondas exerce uma pressão negativa no líquido o que faz com que as moléculas se afastem uma das outras. Se o ultrassom possuir uma alta intensidade, o ciclo de expansão pode criar cavidades no líquido. Uma vez criadas estas cavidades, as pequenas bolhas de gás irradiadas com ultrassom absorvem a energia das ondas sonoras e crescem. Após este processo, a cavidade, tanto a baixas quanto a altas intensidades sônicas, não pode mais absorver energia tão eficientemente. Então o líquido das vizinhanças exerce uma pressão, provocando a implosão da cavidade, que fornece as condições necessárias

para que reações químicas ocorram (WU et al., 2013). O diagrama da Figura 5 mostra esse processo de cavitação no decorrer do tempo.

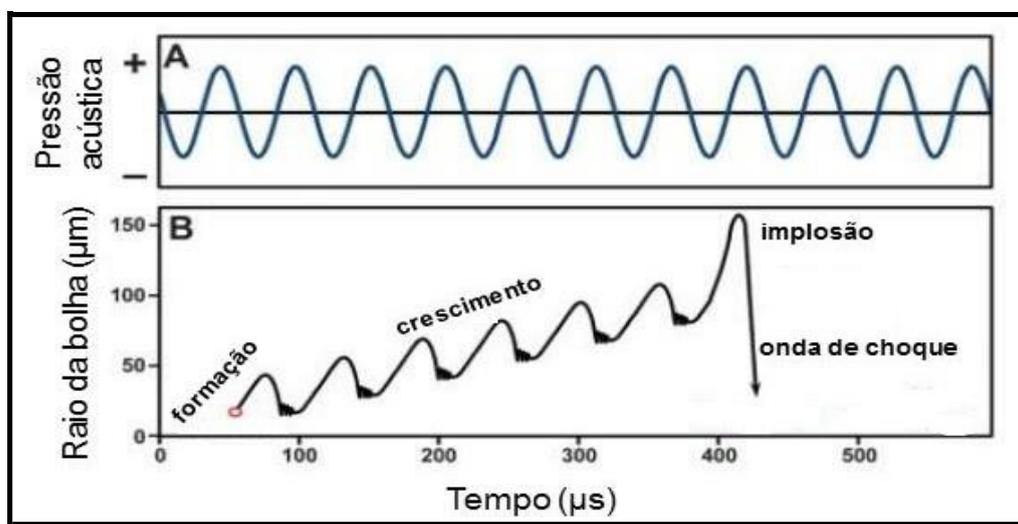


Figura 5. Esquema das etapas do processo de cavitação acústica (Adaptado de SANCHETI e GOGATE, 2017).

A etapa de implosão ocorre de forma tão rápida que pouco calor se desprende durante o colapso. O líquido ao redor da cavidade rapidamente irá absorver o calor da cavidade. Este calor absorvido é utilizado como fonte da sonoquímica homogênea de forma localizada. Esta fonte de calor pode chegar a atingir temperaturas entre 4000 e 10000 K, com alta pressão na ordem de 10^8 Pa, em tempo extremamente curto (alguns microssegundos) e velocidades de aquecimento e resfriamento perto de 10^{10} K s⁻¹ (SANCHETI e GOGATE, 2017). A cavitação acústica funciona como uma forma de agrupar a energia difusa do som para um conjunto com condições únicas, com o propósito de produzir materiais com propriedades únicas, a partir de seus precursores dissolvidos em solução.

Capítulo III
MATERIAIS E MÉTODO

3. MATERIAIS E MÉTODO

3.1 Materiais

No presente capítulo, serão apresentados os reagentes utilizados para obtenção do ZnMoO_4 puro e co-dopado com os TR ($\text{TR} = \text{Eu}^{+3}$, Tb^{+3} e Tm^{+3}). Posteriormente, será feita a descrição do procedimento experimental empregado e das caracterizações realizadas nas amostras.

Os reagentes utilizados para as sínteses das partículas de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR e suas especificações encontram-se descritos na Tabela 2.

Tabela 2. Especificações dos reagentes utilizados na preparação das partículas de ZnMoO_4

Reagentes	Fórmula	Marca	Pureza (%)
Ácido Molíbdico	H_2MoO_4	Alfa Aesar	85%
Nitrato de Zinco Hexahidratado	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	96%
Óxido de Térbio	Tb_4O_7	Aldrich	99.9%
Óxido de Európio	Eu_2O_3	Aldrich	99.9%
Óxido de Túlio	Tm_2O_3	Aldrich	99.9%
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	24%
Ácido Nítrico	HNO_3	Vetec	65%

3.2 Método

O processador ultrassônico utilizado para a síntese das amostras de interesse neste trabalho é da marca Branson Ultrasonics Sonifier, modelo S- 450, com uma potência de 400 Watts e frequência de 25KHz. O equipamento permite programar a amplitude das ondas emitidas pela ponta ultrassônica a um nível pré-selecionado, de modo que a irradiação das ondas na solução possa ser controlada. Na Figura 6, está representado o fluxograma com as

etapas realizadas no procedimento experimental nas sínteses de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR pelo método sonoquímico.

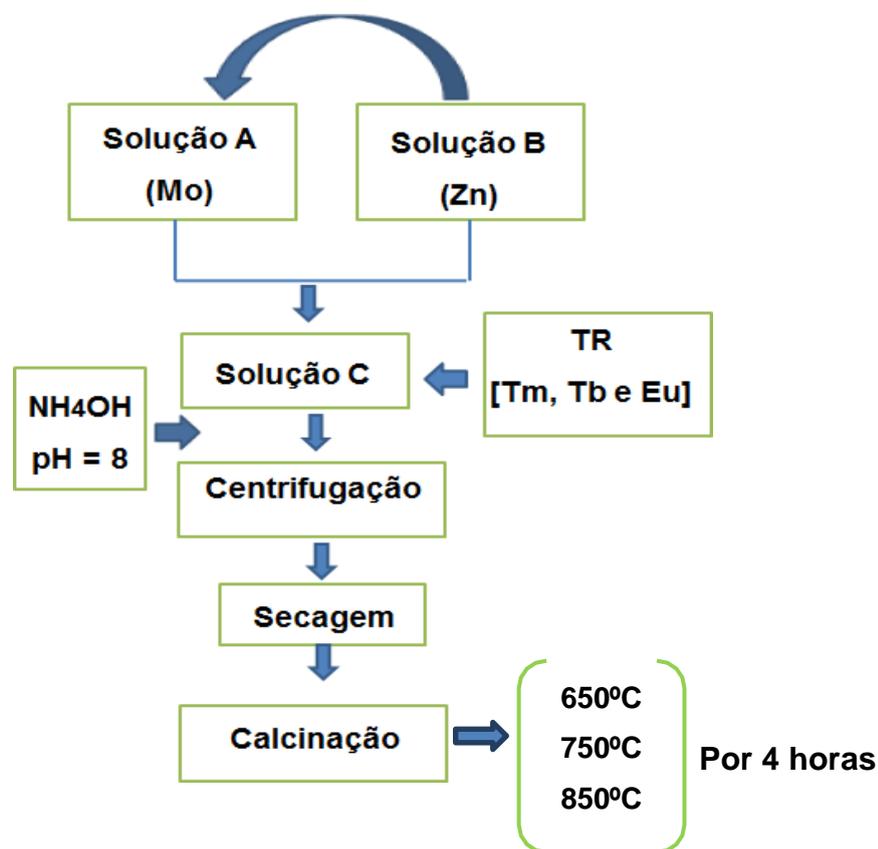


Figura 6. Fluxograma do procedimento experimental pelo método sonoquímico.

Para síntese inicialmente, os óxidos (Eu_2O_3 , Tb_4O_7 e Tm_2O_3) foram dissolvidos, separadamente, em 10 ml de ácido nítrico para obtenção dos seus respectivos nitratos. Visto que na forma de óxidos, estes elementos são insolúveis no meio reacional.

Foram preparadas duas soluções precursoras: uma de molibdênio (solução A) e a outra de zinco (solução B). Para as duas soluções, o reagente da partida foi dissolvido em 40 ml de água destilada sob agitação magnética e temperatura de 80°C . A solução A foi exposta a irradiação de ultrassom de alta intensidade com 65% de amplitude em modo contínuo. Em seguida, a solução B foi adicionada a solução A, durante o ultrassom, por gotejamento no intervalo

de tempo de 10 em 10 minutos. Após a dissolução completa, foram adicionados ao sistema os dopantes (Tm, Tb e Eu) em forma de nitrato. Por último, foi acrescentado a solução o NH_4OH para estabilização do pH em 8. A solução foi centrifugada por três vezes em água destilada e em seguida foi mantida na estufa a uma temperatura de 80°C por 24h para secagem. As partículas foram calcinadas em diferentes temperaturas: 650 , 750 e 850°C por 4 horas com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

As quantidades dos dopantes Tm e Tb foram mantidas em 1 %mol, variando a concentração do Eu em: 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol para avaliar o efeito no comportamento fotoluminescente.

3.3 Técnicas de caracterização das partículas

3.3.1 Difração de Raios X

As partículas foram caracterizadas estruturalmente pela difração de raios X usando o equipamento Shimadzu 7000. O método de difração de raios X (DRX) é utilizado para identificação de fases cristalinas no estado sólido do material. Todo material cristalino apresenta um único padrão de difração, que é constituído pelos valores do espaçamento interplanar (d) e pelas intensidades relativas dos picos (I). Para identificar a fase das partículas de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR, as amostras foram submetidas a técnica de DRX. As condições de uso do equipamento no momento das análises foram: faixa de varredura de 10° a 50° , passo angular de $0,020^\circ$, velocidade de varredura 1° graus por minutos com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), de 40 kV e 30 mA.

3.3.2 Método de Rietveld

O refinamento estrutural foi realizado a partir do método Rietveld. Com esta técnica é possível obter informações mais detalhadas sobre a estrutura cristalina do material. Esta técnica tem como princípio de funcionamento o método de mínimos quadrados, o qual permite ajustar o perfil de difratogramas de raios X dos materiais. O ajuste realizado pelo método Rietveld acontece através do refinamento simultâneo de algumas variáveis: estrutura cristalina,

difração de efeitos ópticos, fatores instrumentais, parâmetros estruturais, microdeformações e orientação preferencial dos picos. Através deste método é possível obter os parâmetros da célula unitária, tamanho de cristalito e o valor da microdeformação. O programa utilizado para análise foi o Maud versão 2.33.

3.3.3 Espectroscopia na região do UV-Visível (Uv-Vis)

Os espectros de reflectância difusa foram obtidos utilizando um espectrômetro Shimadzu, modelo Uv-2600 na região de 200-800 nm programado para o modo de reflectância difusa. O Sulfato de bário (BaSO_4) foi adotado como material de referência. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente com as amostras na forma de pó. Nos espectros de espectroscopia de reflectância difusa na região de Uv-visível, o coeficiente de absorção foi expresso pela função $F(R)$ de Kubelka-Munk (1931), $F(R)$, e a energia da banda proibida é estimada com base nas considerações teóricas.

O coeficiente de absorção $\alpha(\lambda)$ de um filme fino pode ser calculado pela seguinte equação (1), onde t é a espessura da amostra e A é a absorbância.

$$\alpha(\lambda) = 2.303 \left(\frac{A}{t} \right) \quad (1)$$

O coeficiente de absorção próximo a borda da banda de absorção é função da frequência conforme a equação (2).

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

Em que $h\nu$ é a energia de fóton, α é o coeficiente de absorção, n é uma constante que pode assumir diferentes valores para diferentes transições obedecendo regras de seleção bem definidas. Assim, para transições diretas permitidas $n = 1/2$, para transições diretas proibidas $n = 3/2$, para transição indireta permitida $n = 2$, para transição indireta proibida, $n = 3$. Um gráfico é plotado entre $(\alpha h\nu)^n$, no eixo da ordenada, vs $h\nu$, no eixo da abscissa. A extrapolação da linha reta para $(\alpha h\nu)^n = 0$ dá o valor da energia do gap.

Através de medidas de absorção óptica, é possível estimar o valor da energia de gap e ter indicações a respeito do tipo de transição do *band gap* de

um semicondutor. O intervalo do *band gap* é definido como o fóton mínimo necessário para excitar os elétrons localizados na parte superior da banda de valência para a parte inferior da banda de condução (FUERTES-RUIZ et al., 2012 e CAVALCANTE et al., 2012). As transições eletrônicas são de dois tipos: diretas e indiretas. Para materiais que têm gaps diretos, a excitação pode ser somente devido a fótons. Contudo, para materiais com gaps indiretos, além da energia do fóton, deve ser acrescentada à energia de uma vibração intrínseca da rede do material.

3.3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

As medidas de emissão fotoluminescentes de todas as amostras foram realizadas utilizando um comprimento de onda de excitação de 405 nm através de um laser com íons de Kriptônio (Coherent Innova) com uma potência de saída do laser de 200 mW. Foram utilizadas fendas no monocromador termal Jarrell-Ash Monospec 27 com largura de 200 nm. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de “lock in” SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A morfologia das partículas foi caracterizada por intermédio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-MEV; ZEISS, modelo Supra 35 – VP). A partir desta técnica é possível obter informações importantes quanto a morfologia das partículas: forma e homogeneidade das partículas.

Capítulo IV
RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de raios X

As análises de difração de raios X permitiram identificar a formação da fase cristalina das partículas de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR obtidas pelo método sonoquímico. Os padrões de difração de raios X das amostras sintetizadas são apresentados na Figura 7. Todos os picos de difração identificados foram indexados como estrutura cristalina triclinica do tipo alfa (α), em conformidade com a carta de referência JCPDS No. (35-0765).

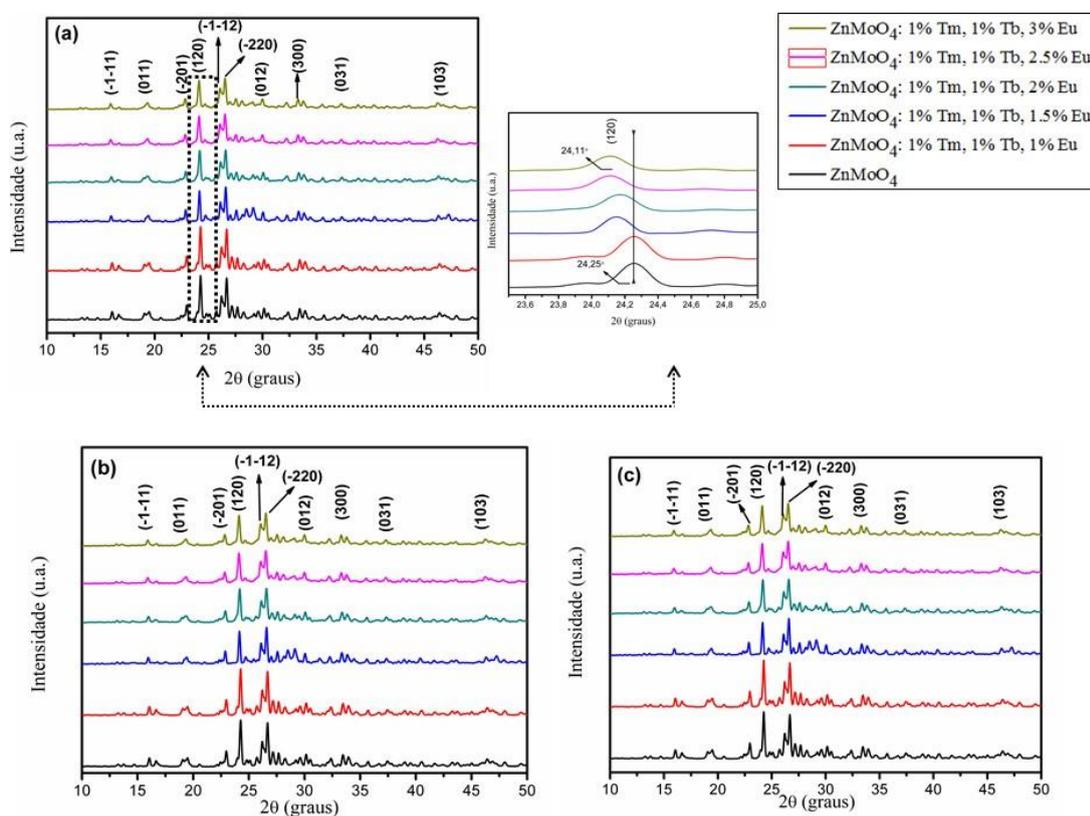


Figura 7. Difração de raios X das partículas de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR calcinadas em temperaturas diferentes; (a) 650°C, (b) 750°C e (c) 850°C.

A partir deste resultado é possível afirmar que o método sonoquímico foi satisfatório para formação da fase α - ZnMoO_4 . Observa-se nos resultados de DRX uma diminuição na intensidade do pico (120) em 24.25° à medida que

aumenta a quantidade de dopantes na matriz. Devido à diferença de tamanho entre os íons TR^{+3} e Zn^{+2} , ocorre o aparecimento de regiões de tensões em torno do sítio que foi substituído. Este mesmo comportamento também foi verificado por Ju et al. (2011), no que observam que os picos dos padrões de DRX se tornam fracos e ligeiramente amplos devido ao efeito do aumento da concentração do Tb^{+3} no ZnMoO_4 . A distorção nos clusters $[\text{ZnO}_6]$ provocada pela substituição dos cátions é também evidenciada pelo deslocamento dos picos para região de menor ângulo conforme mostrado no detalhe da Figura 7, uma vez que a incorporação dos íons TR^{+3} na rede do ZnMoO_4 induz a distorção local na estrutura do cristal devido a presença de cátions com dimensões diferentes (PAL et al., 2012). Mais precisamente sobre a diminuição da intensidade do pico (120), este comportamento está estritamente relacionado a um crescimento preferencial de determinado plano cristalográfico do ZnMoO_4 .

4.2 Refinamento Estrutural

Foram realizados estudos de refinamento estrutural pelo método Rietveld com a finalidade de confirmar que a fase obtida é a fase α (estrutura triclinica) do ZnMoO_4 . O refinamento pelo método Rietveld utiliza os perfis das intensidades obtidas pelas medidas de varredura lenta ($1^\circ/\text{min}$) do material a partir da técnica de difração de raios X. Desta forma é possível obter um modelo aproximado da estrutura real obtida.

Os resultados dos refinamentos de Rietveld estão representados nas Figuras 8, 9 e 10, referentes às amostras calcinadas a 650°C , 750°C e 850°C , respectivamente. Os padrões de difração medidos são bem ajustados à carta de referência ICSD 1528282. Os difratogramas correspondentes aos dados experimentais e teoricamente calculados são praticamente idênticos, conforme mostrado na linha Obs.-Calc.

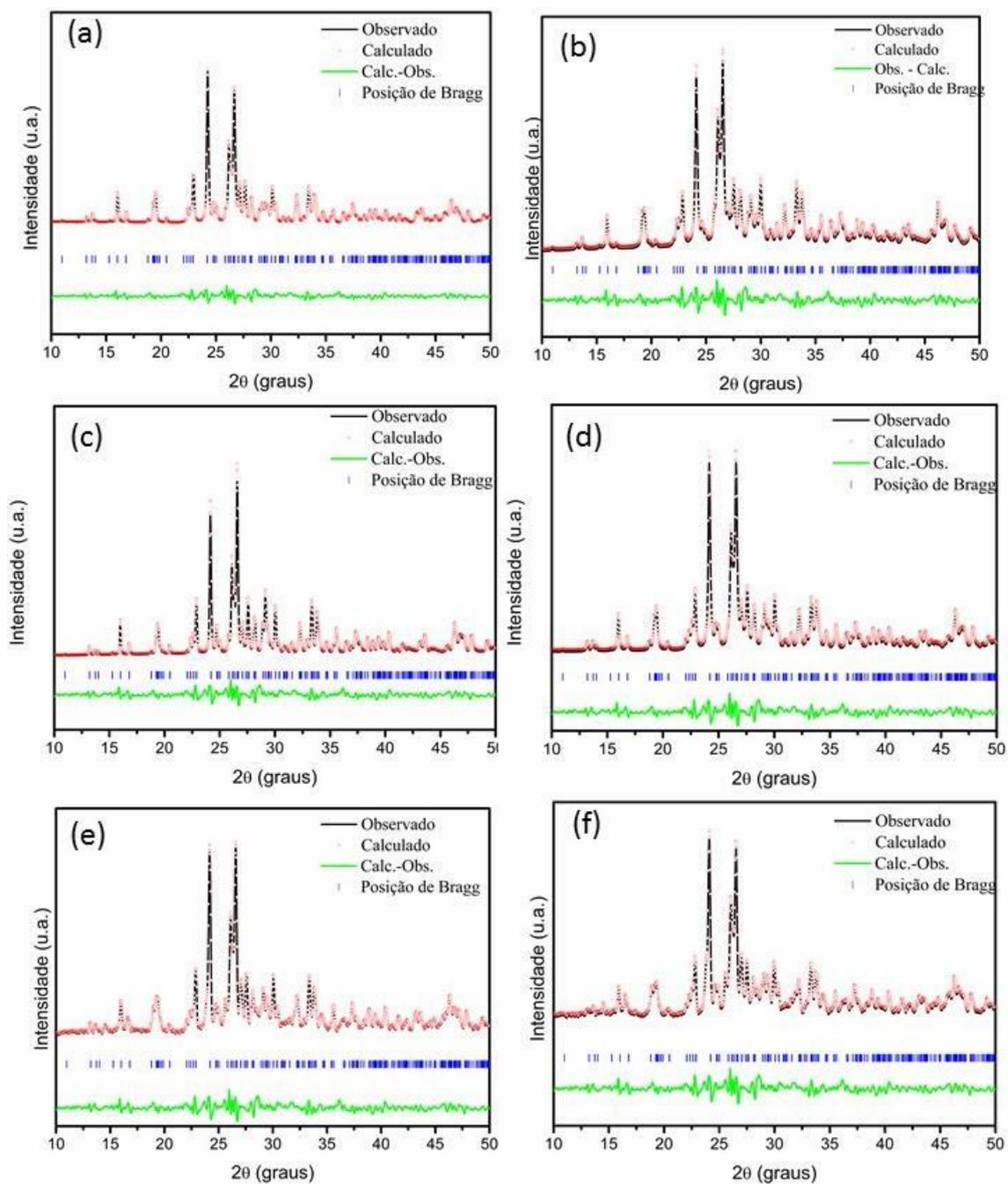


Figura 8: Refinamento das amostras calcinadas a 650°C; (a) ZnMoO₄; ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%

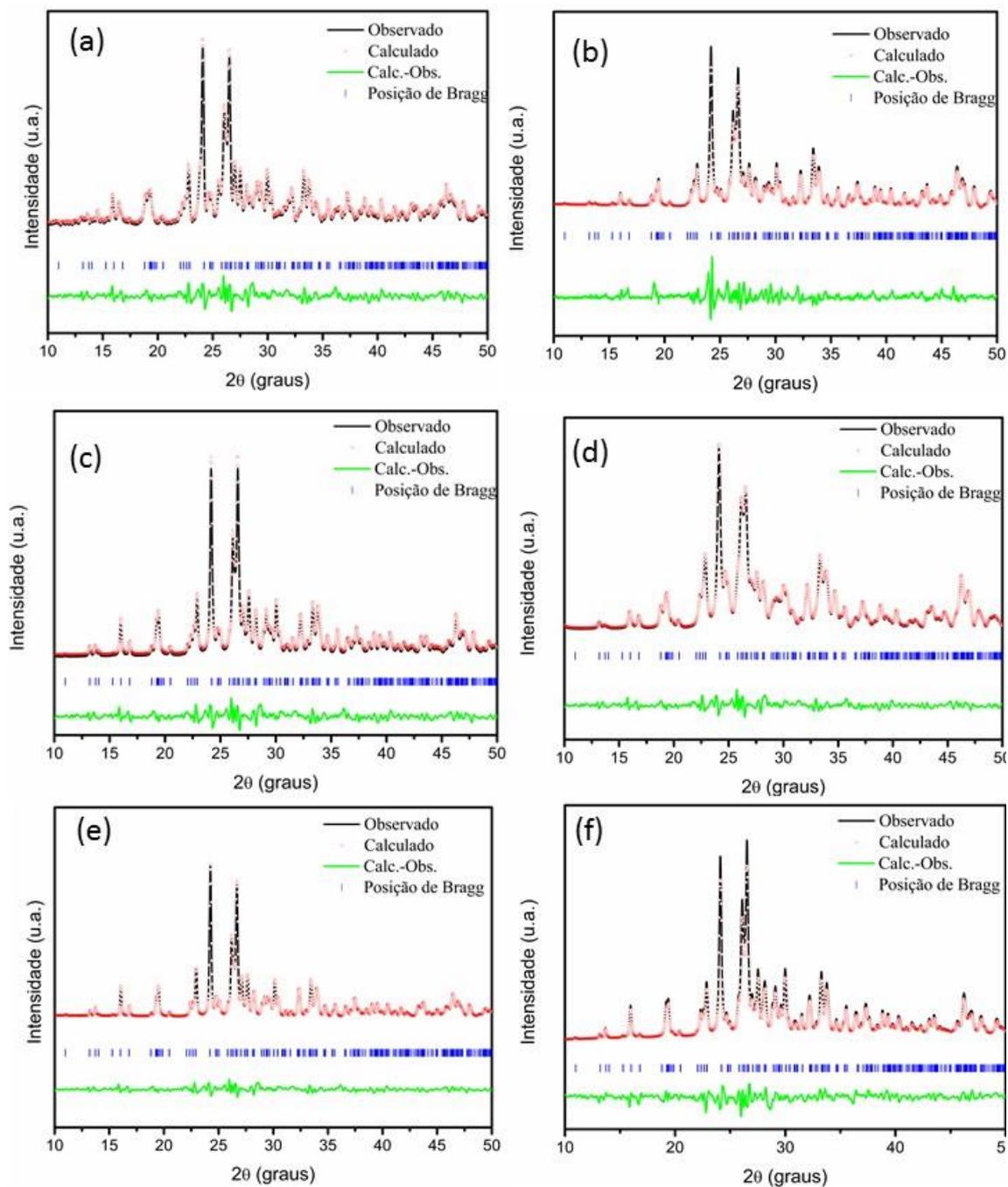


Figura 9: Refinamento das amostras calcinadas a 750°C ; (a) ZnMoO_4 ; ZnMoO_4 : 1% Tb, 1% Eu (b) $x = 1\%$, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%

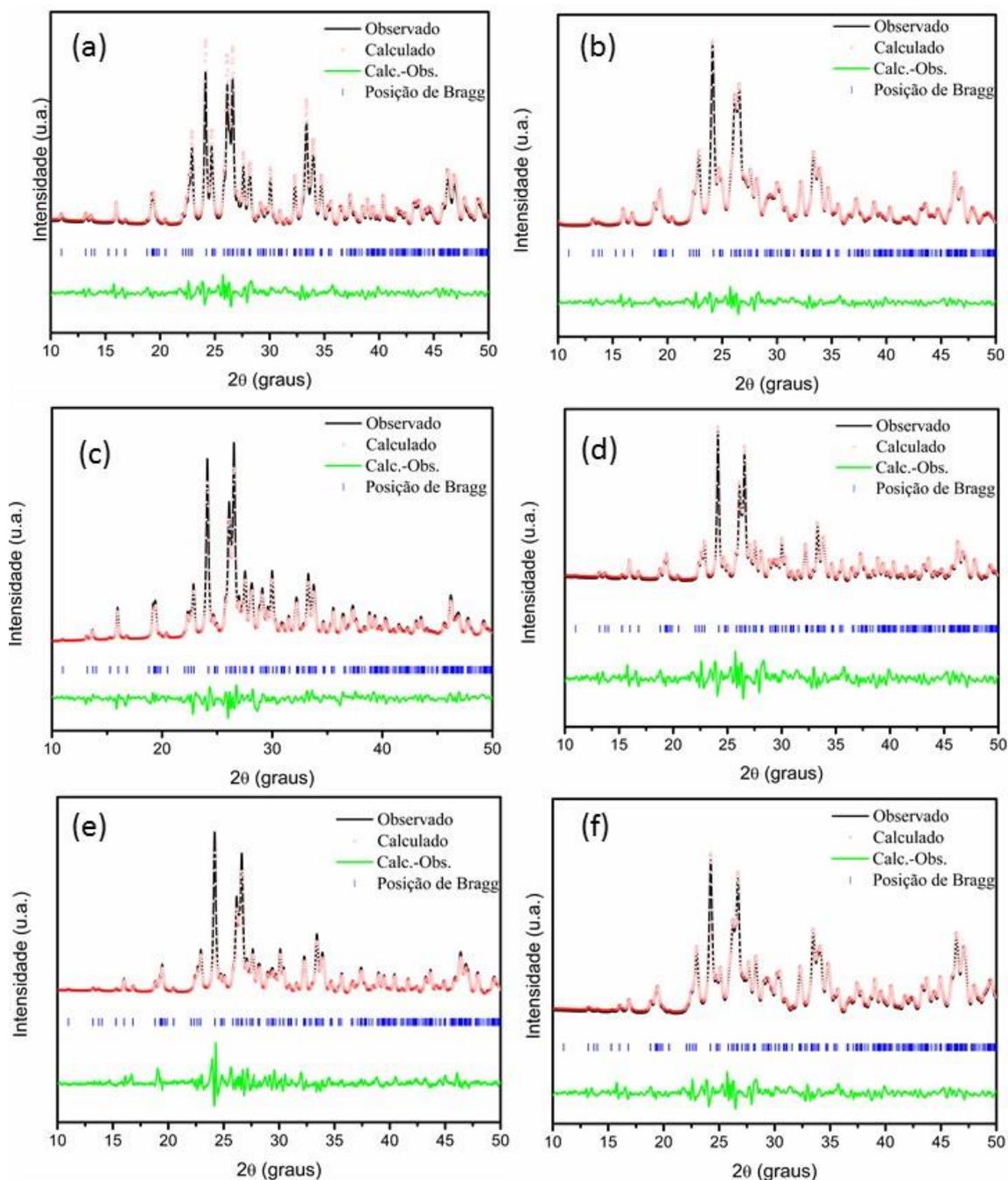


Figura 10: Refinamento das amostras calcinadas a 850°C; (a) ZnMoO_4 ; ZnMoO_4 : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (b) x = 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5% e (f) 3%

Os valores obtidos pelo refinamento (a, b, c: parâmetros de rede; V: volume da célula unitária; α , β , γ : ângulos da célula unitária; D: tamanho de cristalito, ϵ : Microdeformação e o R_{Bragg} : parâmetro de qualidade do refinamento) estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do refinamento das partículas ZnMoO₄ e ZnMoO₄: TR

Amostras	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å) ³	α	β	γ	D (nm)	ϵ (10 ³)	R_{Bragg}
ZMO (650°C)	9.682	6.948	8.368	563.035	101.71	96.74	106.86	95.44	1.06	9.20
ZMO: 1%Eu (650°C)	9.683	6.952	8.355	562.127	101.72	96.84	106.85	93.57	1.09	9.86
ZMO:1.5%Eu (650°C)	9.699	6.955	8.366	564.480	101.68	96.83	106.81	93.07	1.16	14.03
ZMO: 2%Eu (650°C)	9.690	6.962	8.373	564.938	101.72	96.71	106.82	68.83	1.32	13.08
ZMO: 2.5%Eu (650°C)	9.704	6.960	8.372	565.518	101.71	96.82	106.80	68.74	2.24	13.20
ZMO: 3%Eu (650°C)	9.702	6.960	8.376	565.712	101.68	96.81	106.80	67.34	2.9	15.49
ZMO(750°C)	9.678	6.938	8.361	561.407	101.42	97.02	106.79	97.85	1.27	3.76
ZMO: 1%Eu (750°C)	9.715	6.970	8.381	567.537	101.73	96.87	106.82	99.36	1.34	13.37
ZMO: 1.5%Eu (750°C)	9.722	6.971	8.377	567.860	101.83	96.80	106.80	102	1.56	11.33
ZMO: 2%Eu (750°C)	9.722	6.970	8.381	567.910	101.65	96.86	106.75	102.57	2.27	10.45
ZMO: 2.5%Eu (750°C)	9.694	6.952	8.458	570.010	101.63	96.85	106.79	106.14	2.63	8.35
ZMO: 3%Eu (750°C)	9.731	6.980	8.396	570.410	101.73	96.84	106.78	108.43	3.54	7.86
ZMO(850°C)	9.6843	6.9468	8.3357	560.783	101.64	96.77	106.81	96.27	1.69	11.89
ZMO: 1%Eu (850°C)	9.700	6.9558	8.3600	564.082	101.70	96.92	106.71	103.54	1.63	9.38
ZMO: 1.5%Eu (850°C)	9.677	6.969	8.366	564.194	101.77	96.82	106.67	103.86	2.25	8.95
ZMO: 2%Eu (850°C)	9.7142	6.9666	8.3631	565.972	101.76	96.80	106.81	105.31	2.19	10.65
ZMO: 2.5%Eu (850°C)	9.7075	6.9585	8.3823	566.221	101.68	96.83	106.81	110.1	2.63	9.56
ZMO: 3%Eu (850°C)	9.722	6.970	8.381	567.916	101.65	96.86	106.75	110.8	3.13	11.03
Carta referência JCPDS 35- 0765	9.691	6.964	8.367	564.67	101.72	96.73	106.87			

Obs₁:: ZMO: ZnMoO₄;

Obs₂:: Subentendido a presença de 1% Tm, 1% Tb para as amostras co-dopadas.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 3, observa-se um aumento no volume da célula unitária conforme o aumento da concentração dos TR. Os raios iônicos do Tm⁺³, Tb⁺³ e Eu⁺³, com número de coordenação (NC) igual a 6, apresentam os respectivos valores : 0.869, 0.923 e 0.947 Å, enquanto que para o Zn⁺² (NC = 6) e o Mo⁺⁶ (NC = 4) possuem os respectivos

valores: 0.74 e 0.41 Å. Devido à diferença da valência e do tamanho entre o Mo^{+6} e o TR^{+3} , considera-se que os íons TR^{+3} ocupam os sítios de Zn^{+2} , gerando defeitos na rede (ZHOU et al., 2008). Verificar-se uma expansão na célula unitária do ZnMoO_4 conforme evidenciado na Figura 11(a) confirmando a entrada dos TR na rede cristalina do molibdato de zinco.

O tamanho médio de cristalito foi estimado pela equação de Scherrer (3) (CHENGAIH et al, 2014).

$$D_{hkl} = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (3)$$

Em que D_{hkl} é o tamanho médio de cristalito, λ é o comprimento de onda, θ é a metade do ângulo de Bragg e β é a largura meia altura da reflexão selecionada (FWHM).

O aumento no tamanho de cristalito com o aumento da temperatura de tratamento é esperado, em razão do aumento do fornecimento de energia em temperaturas maiores, o que favorece a nucleação e crescimento de cristalitos (CHIH-CHEN et al., 2010). Este comportamento é verificado para as amostras tratadas a 750°C e 850°C. Contudo, observa-se um comportamento oposto, notadamente, para as amostras tratadas a 650°C, uma redução no tamanho de cristalito conforme representada na Figura 11(b).

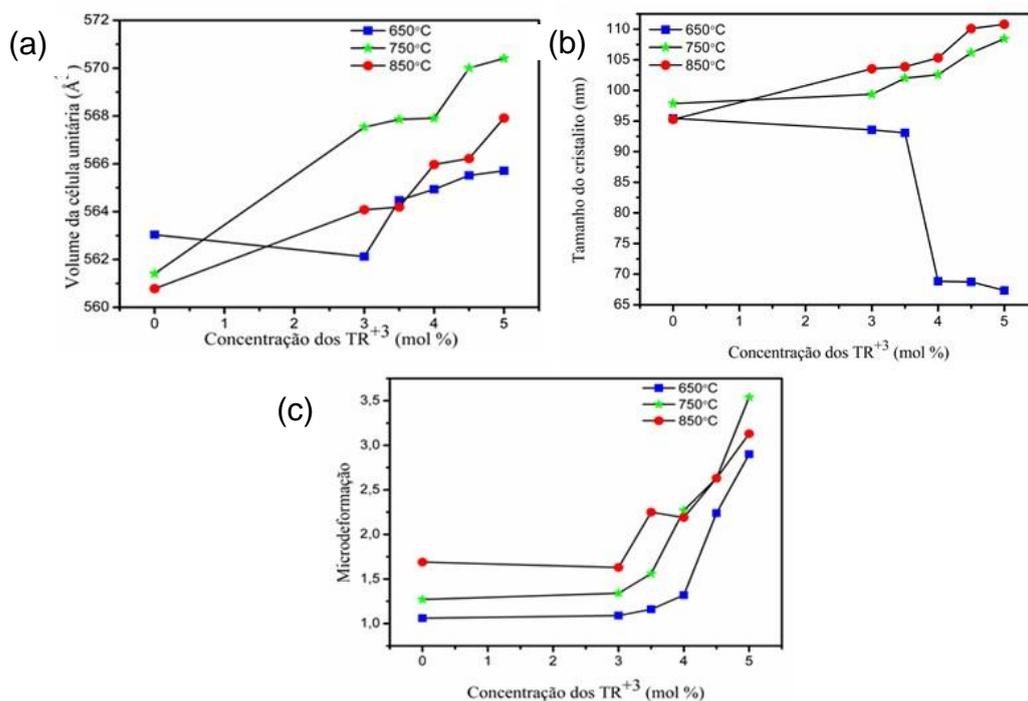
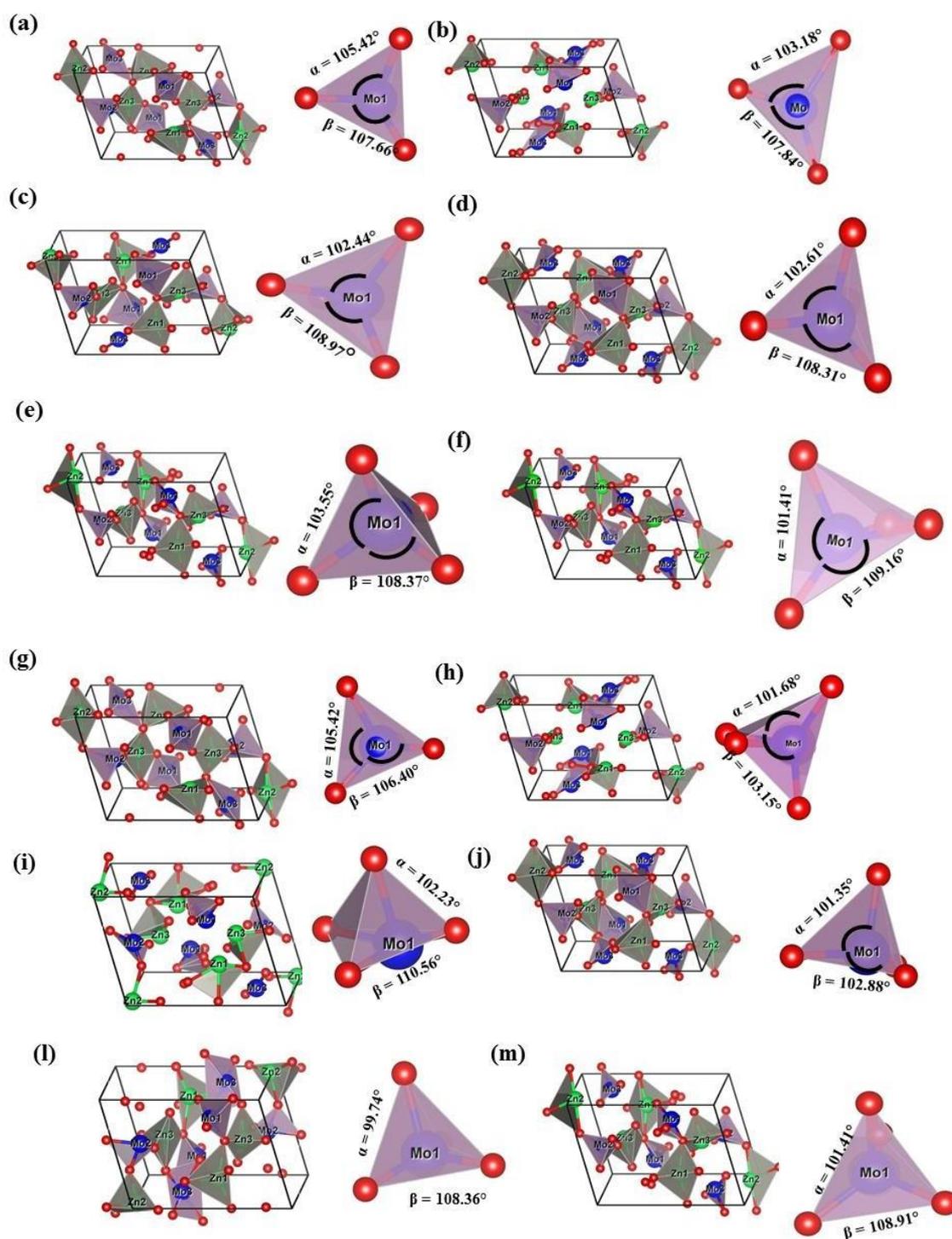


Figura 11: (a) Volume da célula unitária X Concentração dos TR³⁺, (b) Tamanho do cristalito X Concentração dos TR³⁺ e (c) Microdeformação X Concentração dos TR³⁺.

Segundo Barbosa et al. (2017) e Gao et al. (2016), a redução do tamanho do cristalito deve-se principalmente à distorção na rede hospedeira do ZnMoO₄ causada pela presença dos dopantes, o que promove o retardamento da taxa de nucleação, e posteriormente, da taxa de crescimento das partículas, atingindo um tamanho mínimo para concentrações maiores de dopante. De acordo com Vidya et al. (2015), o dopante proporciona uma força de retardamento no crescimento dos contornos de grãos. Se esta força de retardo gerada for superior à força de crescimento de grão pelo íon formado da rede (Zn), então a difusibilidade é reduzida. A microdeformação está associada com as condições de síntese que os materiais foram formados. A exemplo disso temos a rápida precipitação das partículas ZnMoO₄ devido a forte força de atração entre os íons Zn²⁺ (ou TR³⁺) e (MoO₄)²⁻. As ligações que se formam posteriormente podem gerar a formação de defeitos e deformação nos cristais.

Com base nas posições ocupadas pelos átomos de O, Zn e Mo obtidas pelo método de refinamento, foram construídas as estruturas das células

unitárias de todas as amostras utilizando o programa VESTA versão 2.1.0. A Figura 12 representa de forma esquemática estas estruturas. Foram observadas mudanças nos valores dos ângulos (α , β) no interior dos clusters de $[\text{MoO}_4]$. Essas distorções podem estar associadas ao próprio método de síntese empregado, assim como a introdução dos dopantes do rede do molibdato de zinco.



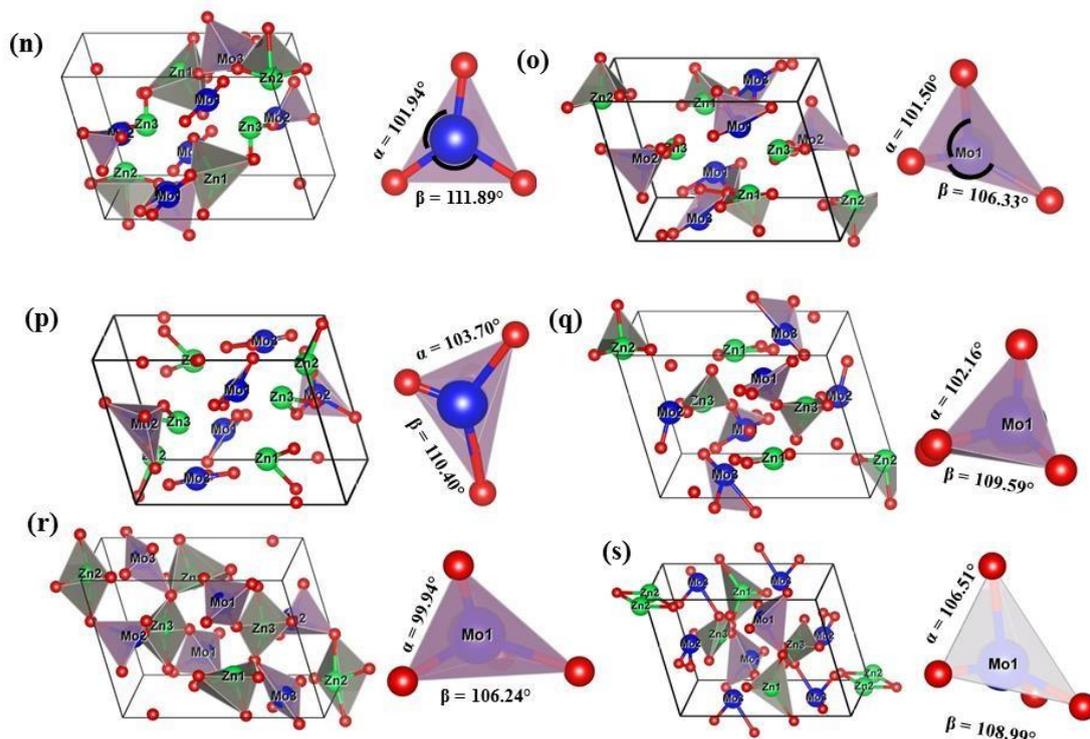


Figura 12: Estruturas da célula unitária do ZnMoO₄ e ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x%; (a) ZnMoO₄ 650°C, ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x%: (b) 1%, (c) 1.5%, (d) 2%, (e) 2.5%, (f) 3% 650°C; (g) ZnMoO₄ 750°C, ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x%: (h) 1%, (i) 1.5%, (j) 2%, (l) 2.5%, (m) 3% 750°C; (n) ZnMoO₄ 850°C, ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x%: (o) 1%, (p) 1.5%, (q) 2%, (r) 2.5%, (s) 3% 850°C.

Segundo Zhou et al. (2017), devido o íon európio ter uma propriedade de retirada de elétrons mais forte do que o zinco e pelo surgimento de defeitos provocado pela substituição dos cátions, a presença dos clusters de [EuO₆] são responsáveis pela distorção da rede e possivelmente pelo enfraquecimento das ligações químicas [Mo-O]. Em seu estudo afirma que esta desordem, traz como consequência, da transição de fases ($\beta \rightarrow \alpha$) do ZnMoO₄.

4.3 Espectroscopia na região do UV-Visível

Foram realizadas medidas de espectroscopia no Uv – Visível no modo de Refletância Difusa para determinar a energia de “gap” (E_{gap}) nas partículas

de ZnMoO_4 e de ZnMoO_4 : TR. Os dados de refletância obtidos foram convertidos para absorvância [$F(R) = \alpha$], gerando um gráfico de absorvância versus energia (eV). Os valores da energia de gap foram obtidos a partir da extrapolação da reta na região linear do gráfico de acordo com o método de Tauc e Wood (1972).

Na literatura não existe uma concordância sobre o tipo de transição eletrônica que acontece no band gap do ZnMoO_4 . Spassky et al. (2011) e Zhai et al. (2016) afirmam que as transições são de natureza indireta. Lacombe- Perales et al., (2008), Validzic et al. (2012) e Fuertes-Ruiz et al. (2012) certificam que os cristais de ZnWO_4 e ZnMoO_4 exibem um espectro de absorção óptica governado por transições eletrônicas diretas.

As transições eletrônicas nos materiais acontecem através das bandas de energia e são seguidas pela absorção ou emissão de fótons em um cristal. Para um cristal possuir transições eletrônicas diretas é necessário observar a conservação da energia e do momento no cristal nas recombinações onde os elétrons e buracos possuem o mesmo vetor de onda (K). Esta condição é favorecida quando o máximo da banda de valência (BV) e o mínimo da banda de condução (BC) estão na mesma região de simetria do sólido, ou seja, na mesma zona de *Brillouin*. Nesse caso, uma transição óptica pode ser representada como uma linha praticamente vertical, sem variação do momento ($\Delta k = 0$). Em um semicondutor de *gap* indireto, para que ocorra a conservação do momento é necessária a participação de fônons para completar a transição, já que o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência não estão na mesma região de simetria do sólido ($\Delta k \neq 0$). (BORGES, 2014). A Figura 13 apresenta de maneira esquemática os dois tipos de transições eletrônicas.

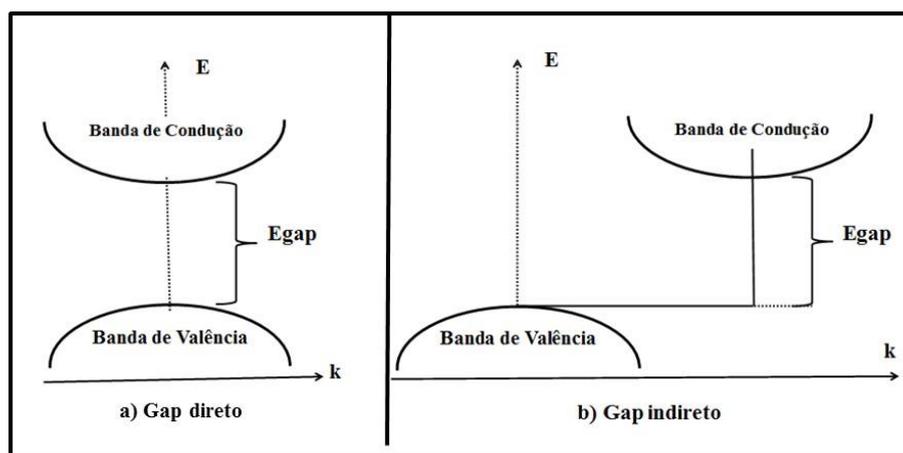


Figura 13: Representação esquemática de recombinação banda-banda (a) para semicondutor de *gap* direto e (b) de *gap* indireto.

Para determinação do *gap* das partículas de ZnMoO₄ e de ZnMoO₄: TR, foram calculados os dois tipos de transições, contudo, não foi observando uma diferença significativa entre os dois valores. Desta forma, foi considerado o *gap* direto para as todas as amostras.

A tabela 4 apresenta os resultado encontrados da energia de *gap* para todas as amostras.

Os valores da Energia de *gap* estão na faixa de 3.58 e 4.22 eV. A substituição dos íons TR⁺³ pelos íons Zn⁺² promove um desequilíbrio nas cargas dentro da estrutura cristalina do ZnMoO₄ devido as valências dos cátions serem diferentes. Como forma de restaurar a neutralidade do material, ocorre a formação de defeitos estruturais. O íon TR⁺³ quando incorporado na matriz ZnMoO₄ provoca excesso de cargas positivas, logo o surgimento de vacâncias de Zn⁺² é o mecanismo causado para contrabalancear as cargas (SCHUBERTAND, E.F. e KIM, 2005). A presença destes defeitos promove o surgimento de níveis eletrônicos intermediários na região proibida. Esta nova configuração do “*band gap*” contribui para que as transições eletrônicas aconteçam em um intervalo de *gap* menor (OLIVEIRA et al., 2017).

Tabela 4 – Valores da Energia de gap

Amostras	Energia de Gap (eV)
ZMO puro 650°C	3.87
ZMO: 1% Eu 650°C	3.77
ZMO: 1.5% Eu 650°C	3.73
ZMO: 2% Eu 650°C	3.65
ZMO: 2.5% Eu 650°C	3.67
ZMO:3% Eu 650°C	3.58
ZMO puro 750°C	4.04
ZMO: 1% Eu 750°C	3.87
ZMO: 1.5% Eu 750°C	3.95
ZMO:2% Eu 750°C	4.00
ZMO:2.5% Eu 750°C	3.96
ZnMoO ₄ : 3% Eu 750°C	3.92
ZnMoO ₄ puro 850°C	4.22
ZMO:1% Eu 850°C	4.06
ZMO: 1.5% Eu 850°C	3.73
ZMO: 2% Eu 850°C	3.92
ZMO: 2.5% Eu 850°C	3.96
ZMO: 3% Eu 850°C	3.61

Observa-se que não existe uma linearidade na correlação entre a energia de gap e a concentração dos dopantes, contudo, compreende-se que a presença dos dopantes causa uma diminuição da E_{gap} . É razoável considerar que outros fatores podem interferir na E_{gap} , tais como: as condições de síntese, o método de síntese para obter o material, bem como a morfologia das partículas. La Porta et al. (2017) faz uma correlação entre a energia de gap e a energia de superfície das partículas de ZnS, aliando as menores energia de gap com as principais superfícies reativas nos processos fotocatalíticos.

As amostras tratadas em 850°C apresentaram, na média, um valor de energia de gap maior devido uma maior organização estrutural nestas amostras. O aumento da temperatura de tratamento promove a diminuição dos

níveis intermediários de energia no band gap, aumentando o intervalo da banda proibida (GONÇALVES et al., 2009).

4.4 Medidas de Fotoluminescência

A Figura 14 apresenta os espectros de emissão de fotoluminescência das partículas de ZnMoO_4 tratadas termicamente em diferentes temperaturas. Foi utilizado na excitação dos elétrons um laser de $\lambda = 405 \text{ nm}$ ($E_{\text{exc}} = 3.06 \text{ eV}$). Durante o processo de excitação à temperatura ambiente, alguns elétrons localizados em níveis de energia intermediários inferiores (orbitais 2p do O) próximo a Banda de Valência (BV) absorvem energia. Como consequência, os elétrons energéticos são promovidos para altos níveis de energia intermediária (orbitais 4d do Mo) localizados perto da Banda de Condução (BC). Quando os elétrons retornam ao estado de menor energia, novamente através de processos radiativos, as energias decorrentes dessa transição eletrônica são convertidas em fótons ($h\nu'$).

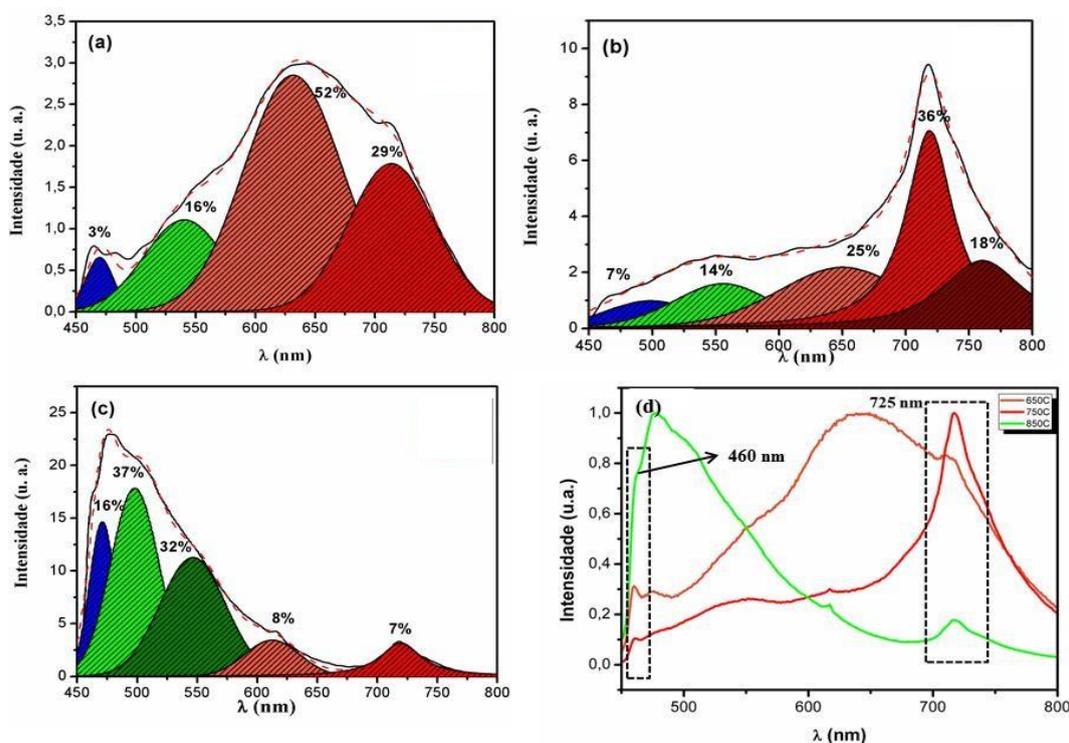


Figura 14: Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO_4 : (a) 650°C; (b) 750°C; (c) 850°C e (d) comparação dos três espectros.

Observa-se pelos resultados apresentados na Figura 14 que o comportamento de fotoluminescência é bastante influenciado pelo tratamento térmico. A amostra tratada a 650°C apresenta uma banda larga distribuída em todo o espectro que se estende de 450 – 800 nm, com um máximo em torno de 625 nm. A amostra tratada a 750°C apresenta um deslocamento da banda para direita com um máximo em torno de 725 nm. A amostra tratada a 850°C apresenta um comportamento oposto, com deslocamento da banda para a esquerda com máximo em torno de 475 nm.

Zhai e Huang (2016) avaliaram os efeitos da temperatura de tratamento na morfologia e na fotoluminescência do ZnMoO₄, observando que em particular a banda de FL na faixa do vermelho aumenta em intensidade com a temperatura de sinterização. Mikhailik et al. (2006) mostraram que as emissões do ZnMoO₄ mudaram para regiões de menor energia [2.45 eV (506 nm) → 1.95 eV (635 nm)] à medida que a energia de excitação era alterada. De acordo com os autores, algumas explicações são propostas no sentido de compreender este comportamento. Em primeiro lugar, afirmam que os átomos de Mo ocupam diferentes posições na rede do cristal, o que produzem diferentes tipos emissões. A segunda observação está na interação de Jahn-Teller que afeta a estrutura dos estados emissores. Spassky et al. (2009) afirmam que a localização dos estados excitados de energia é diferente a partir das distorções encontradas nos tetraédricos [MoO₄].

Segundo Sczancoski et al. (2010), as transições eletrônicas do tipo Mo (4d) → O (2p) podem apresentar emissões diferentes de acordo com o posicionamento dos defeitos na estrutura de bandas. Os espectros da Figura 15 foram decompostos em bandas de emissões com o objetivo de estimar a contribuição de cada faixa do visível para o comportamento fotoluminescente do ZnMoO₄. As transições correspondentes a primeira e a segunda banda da deconvolução está associada aos defeitos rasos (próximo à banda de valência) relacionados aos orbitais 2pσ do oxigênio com dominância no azul e verde. Enquanto as emissões no laranja, vermelho e no infravermelho estão associados aos defeitos profundos (ligeiramente longe de Banda de Valência) ligados ao orbital 2pπ do oxigênio (LONGO et al., 2008). A Figura 15 representa esquematicamente o mecanismo proposto para explicar as

transições que ocorre no $[\text{MoO}_4]$ responsável pelos diferentes tipos de emissões.

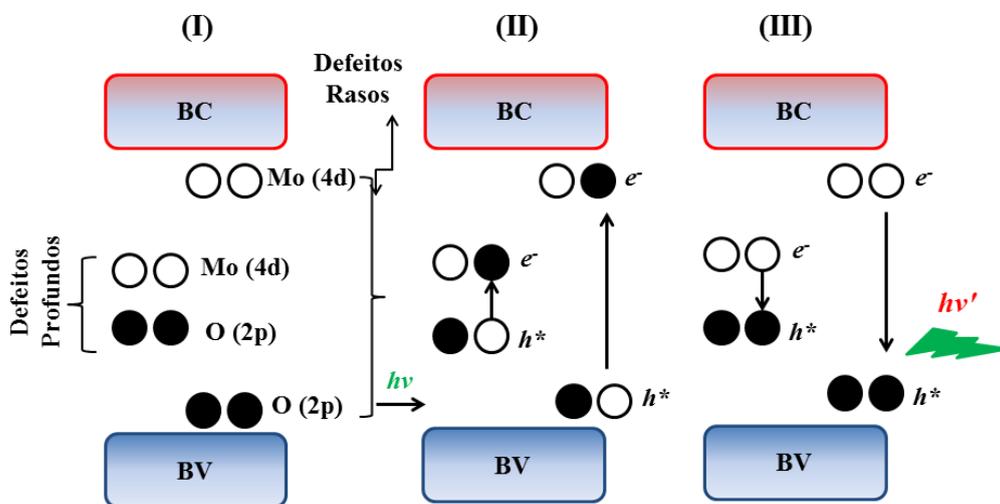


Figura 15: Mecanismo proposto para as transições eletrônicas nos clusters de $[\text{MoO}_4]$

Cavalcante et al. (2013) propôs um modelo de transferência de elétrons entre clusters que fundamenta a origem da fotoluminescência nos cristais de $\beta\text{-ZnMoO}_4$. Segundo os autores o processo de transferência de carga entre os clusters $[\text{ZnO}_6]\text{-}[\text{MoO}_6]$ e $[\text{ZnO}_6]\text{-}[\text{ZnO}_6]$ ocorre devido a efeitos de ordem-desordem no material, causando um processo constante de transferência de carga. As propriedades físico-químicas dos materiais estão fortemente correlacionadas com alguns fatores, principalmente, a ordem-desordem estrutural na rede do material. Os materiais podem ser descritos em termos de clusters, que são grupos de átomos considerados como principais elementos constitutivos, os quais definem as propriedades ópticas.

Gracia et al. (2011) afirmam que a quebra de simetria dos clusters, como distorções, causa o surgimento de uma grande quantidade de estruturas diferentes e, conseqüentemente, diferentes propriedades dos materiais. Esse fenômeno pode está relacionado à ordem-desordem estrutural a curto, médio e longo alcance. Por tanto, as propriedades fotoluminescentes do ZnMoO_4 podem ser significativamente influenciadas principalmente pelas distorções apresentadas nos clusters $[\text{MoO}_4]$, conforme apresentados na Figura 12 através da discussão do DRX. Essas distorções dos clusters são fundamentais na compreensão das propriedades dos materiais, uma vez que geram

mudanças na distribuição eletrônica ao longo da rede. Os clusters distorcidos produzem uma desordem local, que se propaga ao longo do material, levando os clusters circundantes para posições diferentes das ideais.

As Figuras 16(a), 17(a) e 18(a) apresentam os espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (x = 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol) calcinados nas respectivas, temperaturas: 650, 750 e 850°C. Observa-se bandas de emissões referentes às transições específicas dos íons terras raras. A transição relacionada ao Tb³⁺ é ⁵D₄ → ⁷F₆, para essa transição estão associadas três bandas localizadas em 540, 547 e 552 nm. As transições típicas do Eu³⁺ ⁵D₀ → ⁷F_j (j = 0, 1, 2, 3 e 4) estão posicionadas, respectivamente, em 590, 595 e 602, 618 e 628, 658 e 705 nm.

As bandas localizadas em 595 e 602 e em 618 e 628 nm podem ser atribuídas as transições ⁵D₄ → ⁷F₁ e ⁵D₄ → ⁷F₂ (Eu³⁺), segundo Speghini et al. (2005) as transições do európio são influenciadas pela simetria dos sítios em que o Eu³⁺ está localizado. Uma vez que a mudança nos sítios ocupados pode favorecer ou não o aparecimento de níveis de emissões do Eu³⁺.

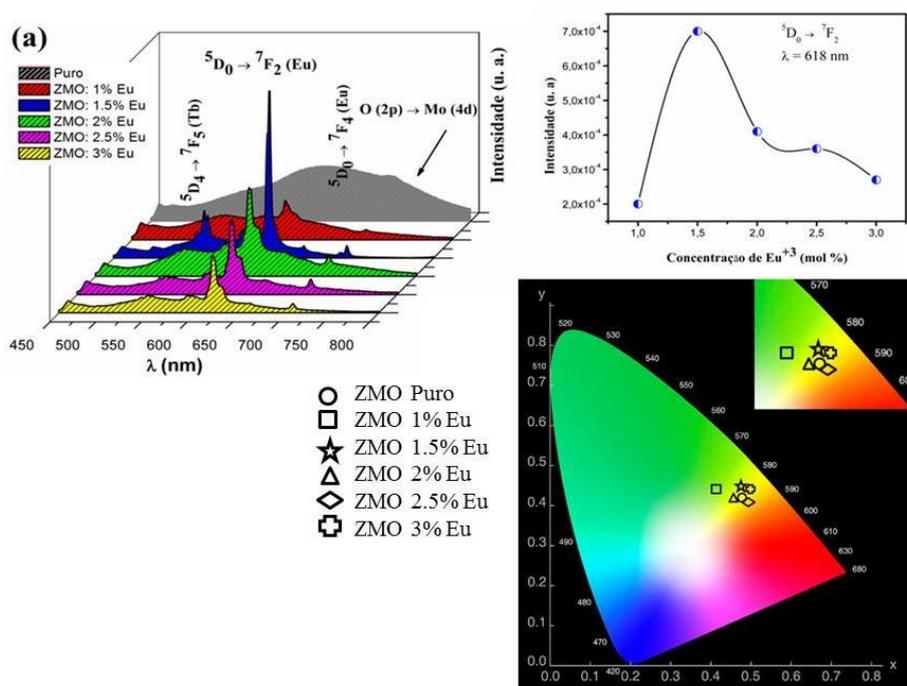


Figura 16: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, x% Eu (x = 1, 1.5, 2, 2.5 e 3 %mol): calcinado a 650°C; (b) relação Intensidade X Concentração Eu³⁺; (c) diagrama de cromaticidade.

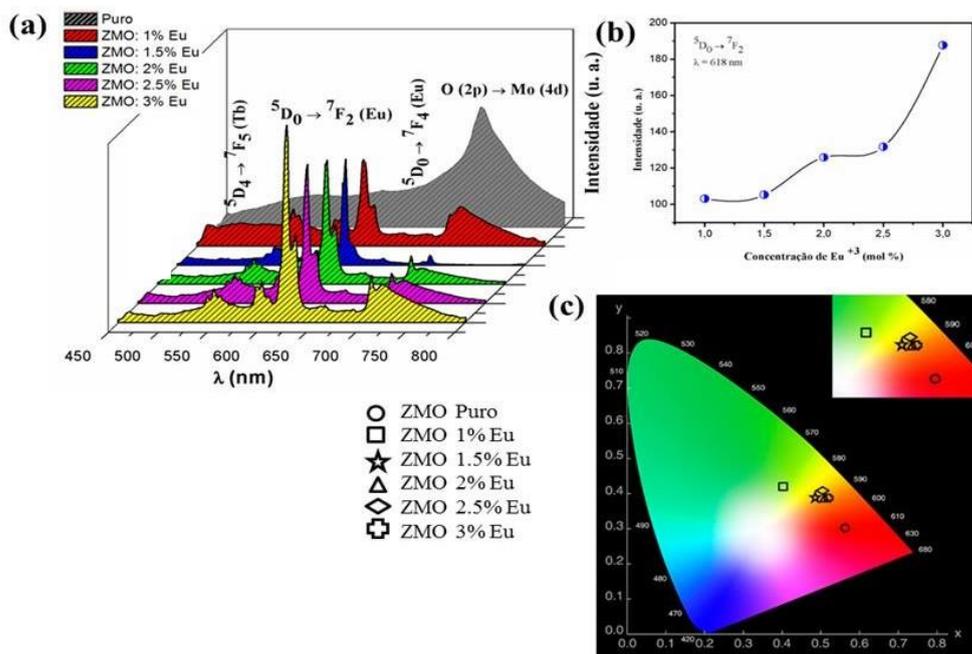


Figura 17: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO_4 : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$ e 3 mol): calcinado a 750°C ; (b) relação Intensidade X Concentração Eu^{3+} ; (c) diagrama de cromaticidade.

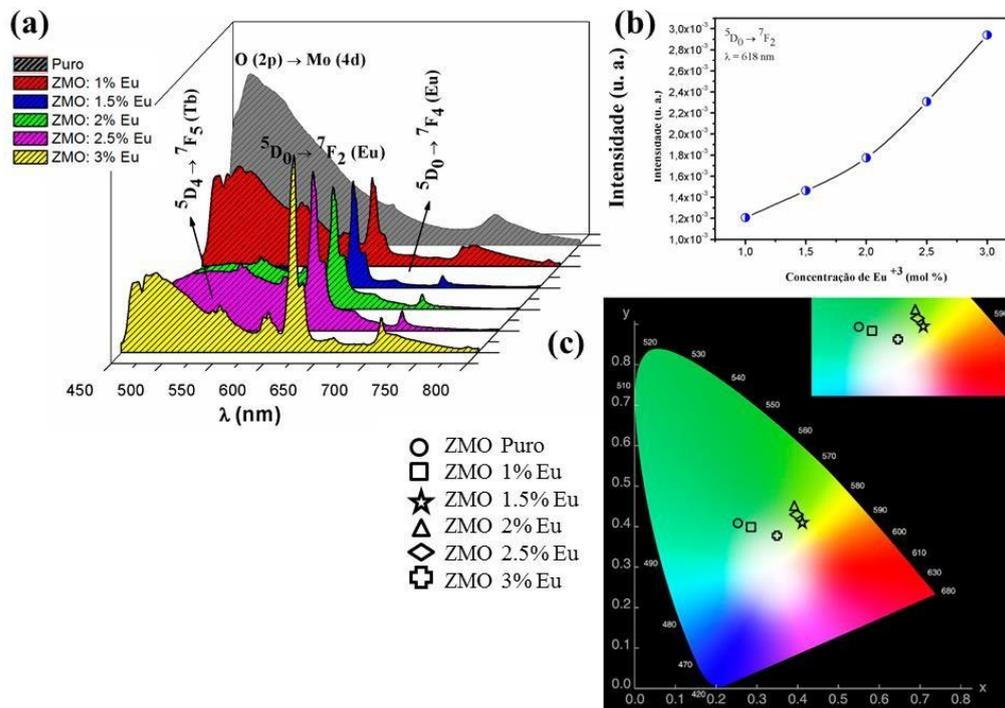


Figura 18: (a) Espectros de emissão de fotoluminescência do ZnMoO_4 : 1% Tm, 1% Tb, x% Eu ($x = 1, 1.5, 2, 2.5$ e 3 mol): calcinado a 850°C ; (b) relação Intensidade X Concentração Eu^{3+} ; (c) diagrama de cromaticidade.

Foram avaliadas as intensidades da fotoluminescência do Eu^{+3} em função da sua concentração, conforme representado nas Figuras 16(b), 17(b) e 18(b). Para esta observação foram realizadas integrações da banda ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ entre 607 e 632 nm.

Para as amostras tratadas a 650°C , a amostra que apresentou uma maior intensidade foi a codopada com 1.5 %mol Eu (ZnMoO_4 : 1% Tm 1% Tb 1.5% Eu). Com o aumento da concentração do Eu, observa-se uma queda expressiva na intensidade de FL. Este efeito está relacionado a uma concentração crítica dos TR na matriz, conhecida como concentração de “*quenching*”. Nesta condição, a distância entre TR^{+3} - TR^{+3} é bastante reduzida, o que favorece o aparecimento das transições não radiativas por um processo de relaxação cruzada (INOKUTI e HIRAYAMA, 1965). Estas transições são expressas em formas de fônons, que resultam em vibrações no interior da rede cristalina. Wang e Liu (2009) afirmam que a concentração do dopante, que determina a distância média entre os dois íons ativadores vizinhos, tem um grande impacto sobre a eficiência da fotoluminescência dos TR^{+3} em sistemas dopados.

A distância crítica de transferência de energia (R_c) para o ZnMoO_4 :TR foi estimada pela equação (4) (GUPTA et al., 2016 apud BLASSE, 1968) a partir dos parâmetros da estrutura, nomeadamente, o volume da célula unitária (V), o número de unidades da fórmula molecular por célula unitária (N) e a concentração “*quenching*” (X_c).

$$R_c \approx 2 \left[\frac{3V}{4X_c \pi N} \right]^{1/3} \quad (4)$$

Para o sistema ZnMoO_4 : 1% Tm 1% Tb 1.5% Eu, considerou-se os seguintes valores: $N = 6$, $V = 564.480 \text{ \AA}^3$ e $X_c = 0.035$, o R_c calculado foi de 16.50 \AA . Normalmente, a interação de troca é preferível em um processo de transferência de energia quando o valor de R_c está entre 5 e 8 \AA (Kang et al., 2015). Em caso de valores maiores de 8 \AA , há indicação da ausência de interação de troca neste mecanismo. Consequentemente, outras interações elétricas multipolar (do tipo dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-

quadrupolo) são responsáveis pelo efeito “*quenching*” entre dois íons ativadores (TR^{+3}) mais próximos.

O efeito da temperatura de tratamento térmico na intensidade de emissão FL também foi estudado. O aumento da temperatura de tratamento em 750 e 850°C promoveu o crescimento da intensidade da fotoluminescência de todas as bandas dos TR. Tal como a temperatura de tratamento, o aumento da concentração dos dopantes potencializou as propriedades fotoluminescentes, conforme apresentado nas Figuras 17(b) e 18(b). De acordo com Khachatourian et al. (2016), o tratamento térmico melhora a eficiência luminescente como resultado da cristalinidade melhorada, do crescimento do tamanho do cristalito e remoção de defeitos estruturais. Outros trabalhos (PACKIYARAJ e THANGADURAI, 2014; BOUKERIKA e GUERBOUS, 2014) encontrados na literatura asseveram que o aumento da intensidade de FL é atribuído ao aumento da cristalinidade, o que permitiu uma melhor ativação dos centros de Eu^{+3} (XIAO et al., 2011 e SINGH et al., 2008). Krishna et al. (2013) afirma que o crescimento do tamanho do cristalito pelo efeito do aumento da temperatura de calcinação, provoca uma diminuição contínua na relação superfície/volume das partículas, ocasionando a eliminação dos defeitos superficiais que causam queda luminescência.

Para caracterizar a luz emitida pelas amostras ZnMoO_4 e $\text{ZnMoO}_4:\text{TR}$, foram calculadas as coordenadas de cromaticidade (X_c , Y_c) como base na distribuição do espectro de emissão de fotoluminescência a partir das equações (5) e (6). Os diagramas de cromaticidade encontram-se nas Figuras 16(c), 17(c) e 18 (c) com as indicações das cores que cada amostra apresentou.

De acordo com a Comissão Internacional de Iluminação de 1968 (ROBERTSON, 1968), as coordenadas no vermelho (x), no verde (y) e no azul (z) são determinadas a partir das seguintes relações:

$$x = \frac{(X)}{(X+Y+Z)} \quad z = \frac{(Z)}{(X+Y+Z)} \quad y = \frac{(Y)}{(X+Y+Z)} \quad (5)$$

Em que X , Y e Z são as seguintes integrais espectrais:

$$X = \int x' P(\lambda) d\lambda \quad Y = \int y' P(\lambda) d\lambda \quad Z = \int z' P(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

Em que $P(\lambda)$ é espectro de luminescência das amostras, que fornece a intensidade emitida para cada região dentro do visível. A função $P(\lambda)$ é determinada empiricamente, os valores de λ para os componentes x' , y' e z' são 599, 555 e 446 nm, respectivamente. X , Y e Z são funções das integrais calculadas em (6) no intervalo do espectro de 450 a 800 nm.

O conceito de temperatura da cor é usado para indicar com precisão a cor aparente de uma luz emitida, ou seja, o seu matiz. O valor da temperatura da cor (TC) foi estimado utilizando a fórmula empírica de McCamy (1992) (7).

$$CCT = -449n^3 + 3525n^2 - 6823n + 5520.33 \quad (7)$$

Em que $n = \frac{(x-x_e)}{(y-y_e)}$ é a inclinação inversa da linha e ($x_e = 0.332$ e $y_e =$

0.186) é o centro de cromaticidade.

O índice de reprodução da cor (IRC) é uma grandeza que mede a habilidade que uma fonte de luz possui em revelar as cores de vários objetos fielmente em comparação com uma fonte de luz ideal ou natural. Esse índice varia de 0 - 100%, quanto mais próximo de 100% maior a precisão das cores dos objetos. Na Tabela 5, constam os valores das coordenadas CIE, TC e IRC das partículas de $ZnMoO_4$ e $ZnMoO_4:TR$.

Tabela 5 - Coordenadas CIE, TC e IRC do $ZnMoO_4$ e do $ZnMoO_4: TR$ tratadas em diferentes temperaturas

Amostras	(x)	(y)	IRC (%)	TC (K)	Cor
ZMO puro 650°C	0.47	0.42	95	2621	Amarelo
ZMO: 1% Eu 650°C	0.42	0.44	86	3580	Amarelo esverdeado
ZMO: 1.5% Eu 650°C	0.47	0.44	92	2811	Amarelo
ZMO: 2% Eu 650°C	0.45	0.42	94	2938	Amarelo
ZMO: 2.5% Eu 650°C	0.47	0.41	91	2619	Amarelo
ZMO:3% Eu 650°C	0.48	0.44	93	2634	Amarelo
ZMO puro 750°C	0.56	0.31	87	1223	Laranja avermelhado
ZMO: 1% Eu 750°C	0,40	0,42	86	3699	Amarelo esverdeado
ZMO: 1.5% Eu 750°C	0.48	0.41	86	2420	Amarelo laranja
ZMO:2% Eu 750°C	0.49	0.41	86	2292	Amarelo laranja
ZMO:2.5% Eu 750°C	0.49	0.42	91	2413	Amarelo laranja
ZnMoO ₄ : 3% Eu 750°C	0.51	0.41	86	2046	Amarelo laranja
ZnMoO ₄ puro 850°C	0.25	0.42	53		Verde ciano
ZMO:1% Eu 850°C	0.28	0.40	66	7170	Verde ciano
ZMO: 1.5% Eu 850°C	0.42	0.42	77	3346	Amarelo esverdeado
ZMO: 2% Eu 850°C	0.39	0.45	82	4129	Amarelo esverdeado
ZMO: 2.5% Eu 850°C	0.37	0.45	79	4603	Amarelo esverdeado
ZMO: 3% Eu 850°C	0.34	0.37	65	5146	Branco

4.4.1- Comportamento Magnético e Elétrico do Eu^{+3}

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (595 nm) do Eu^{+3} é uma transição do tipo dipolo magnético. Sua intensidade não é influenciada pela simetria do sítio ocupado pelo Eu^{+3} . A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (618 nm) é uma transição do tipo dipolo elétrico, conhecida por ser uma transição hipersensível, o que significa que sua intensidade é bastante influenciada pela simetria local do íon Eu^{+3} e a natureza da matriz hospedeira. Como consequência, o Eu^{+3} também pode ser usado como sonda sensível a simetria estrutural em suas proximidades (Binnemans, 2015). Na Figura 19 estão representas os dois tipos de transições do európio.

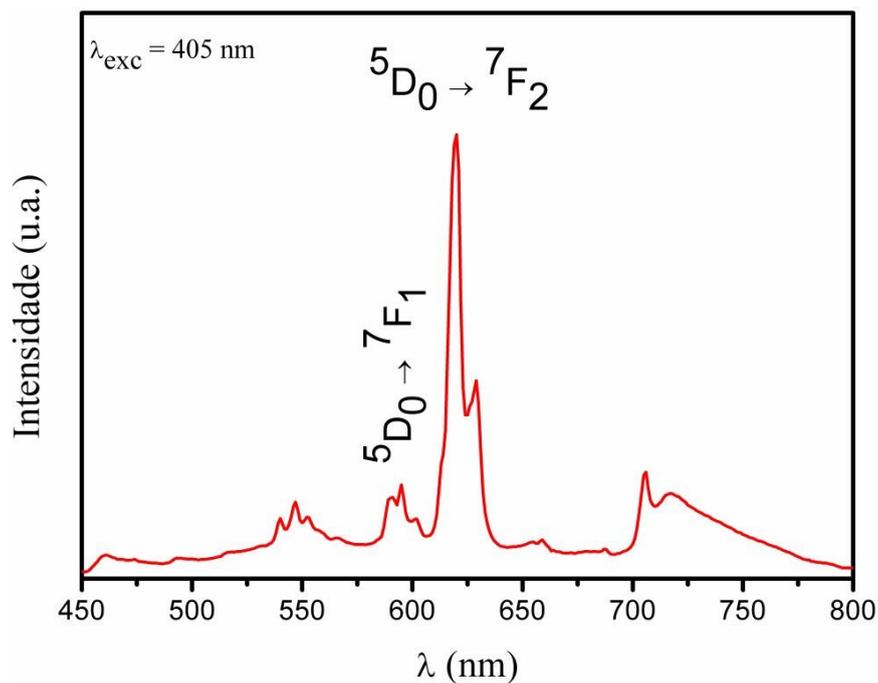


Figura 19: Espectro de emissão FL do ZnMoO₄: 1% Tm, 1% Tb, 3% Eu calcinado a 750°C

A razão assimétrica (R) é uma grandeza que o grau desordem em torno do íon de Eu^{+3} . Ela foi calculada considerando a razão entre as integrais das áreas sob as bandas ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, conforme a equação (8), para investigar o ambiente de simetria do sítio dos íons Eu^{+3} .

$$R = \frac{I(5D0 \rightarrow 7F2)}{I(5D0 \rightarrow 7F1)} \quad (8)$$

Os valores de R estão registrados na Tabela 6. Observa-se que para todas as amostras a banda de emissão referente ao dipolo elétrico predomina sobre a banda de emissão do dipolo magnético, indicando que os íons Eu^{+3} estão em locais de baixa simetria no cristal (JAINA et al., 2017 e LIU et al., 2016).

Tabela 6 – Valores da razão assimétrica

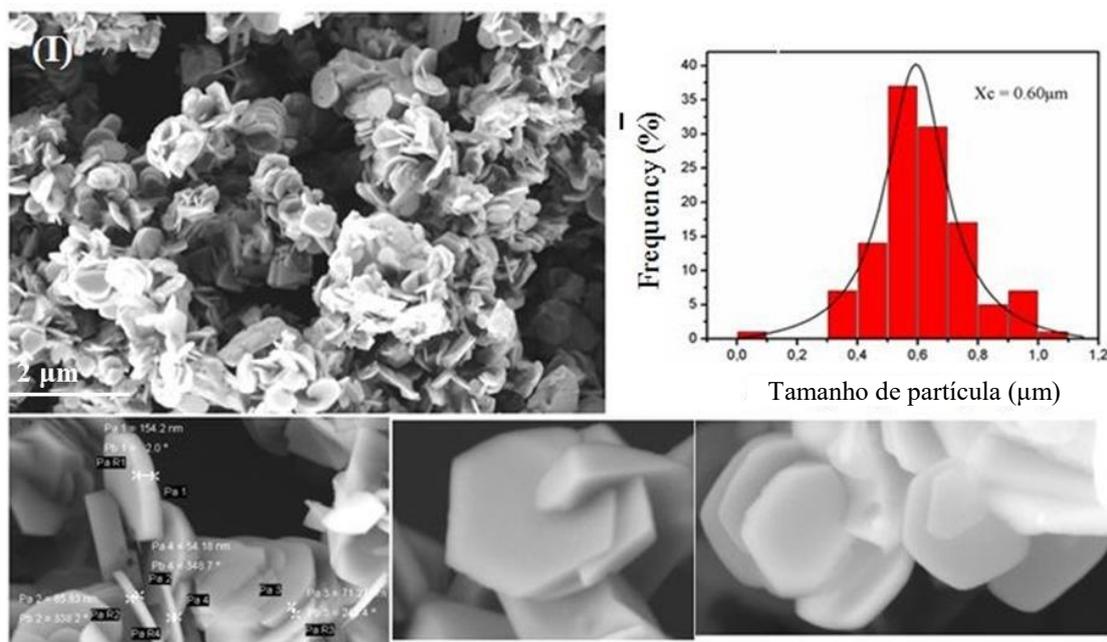
Amostras	Razão assimétrica (R)
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1% Eu (650°C)	2.34
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1.5% Eu (650°C)	3.59
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2% Eu (650°C)	2.41
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2.5% Eu (650°C)	2.30
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 3% Eu (650°C)	1.91
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1% Eu (750°C)	2.19
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1.5% Eu (750°C)	3.37
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2% Eu (750°C)	3.20
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2.5% Eu (750°C)	2.76
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 3% Eu (750°C)	3.28
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1% Eu (850°C)	2.00
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 1.5% Eu (850°C)	3.80
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2% Eu (850°C)	2.30
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 2.5% Eu (850°C)	3.55
ZnMoO ₄ : 1% Tm 1% Tb 3% Eu (850°C)	3.40

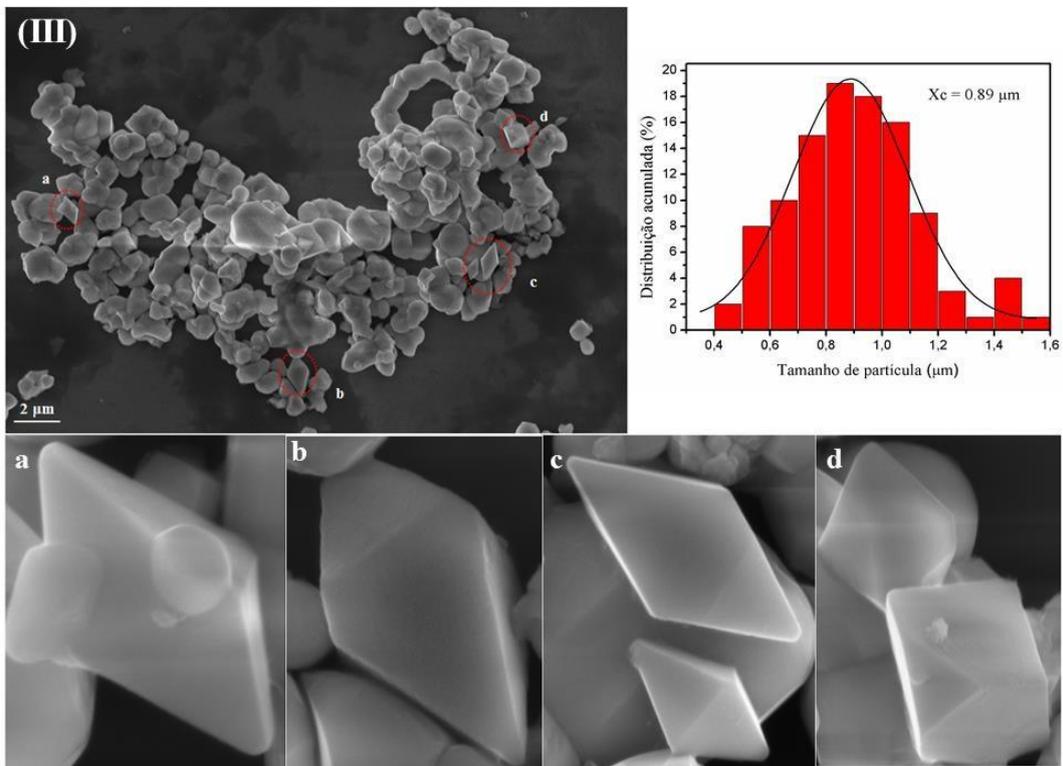
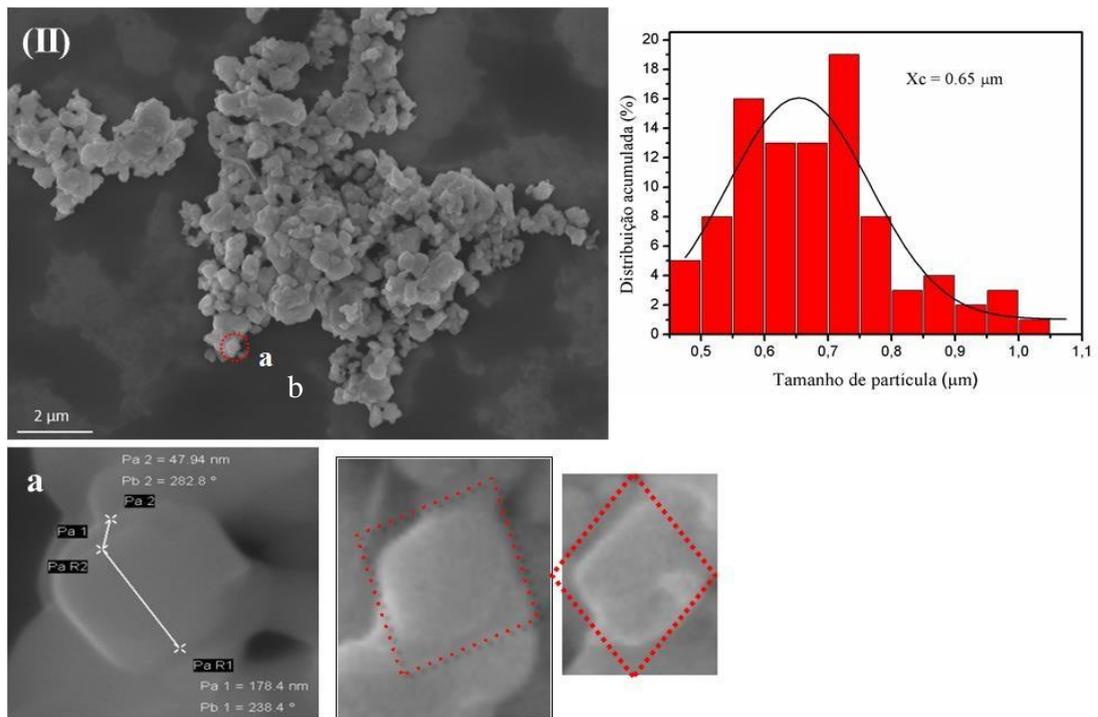
Krishna et al. (2013) observaram a variação da razão assimétrica com a temperatura de calcinação no Y₂O₃: Eu⁺³, indicando uma mudança de simetria do campo de cristal em torno de Eu⁺³. O rearranjo estrutural em uma estrutura mais ordenada induzido tratamento térmico muda o campo local dos íons Eu³⁺ e é refletido nos espectros de emissão. Contudo, a relação entre a razão assimétrica e a temperatura de calcinação, neste mesmo estudo, não apresentou um comportamento linear. Para Boukerika et al. (2014) e Khachatourian (2016), a variação na temperatura de tratamento não demonstrou grandes mudanças nos valores de R.

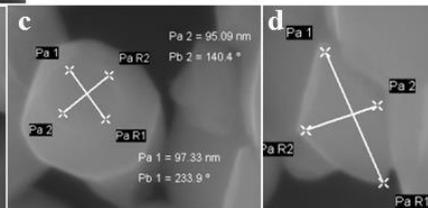
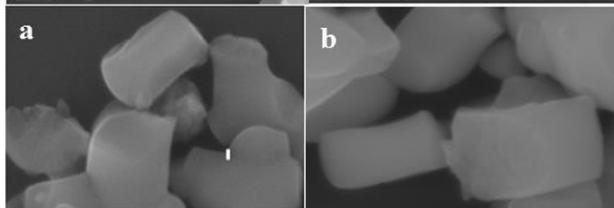
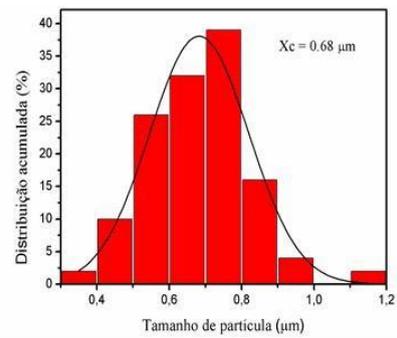
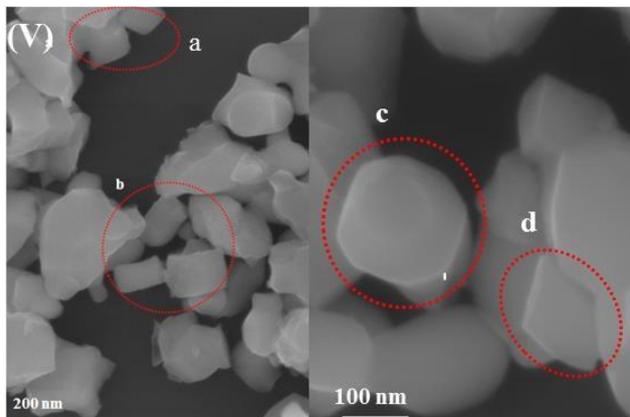
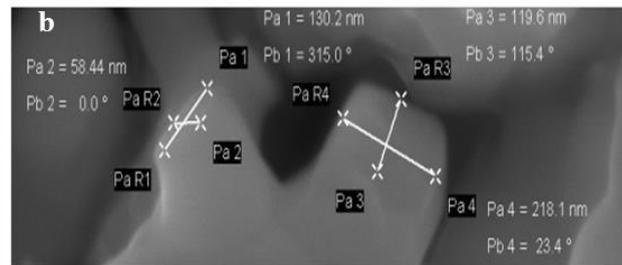
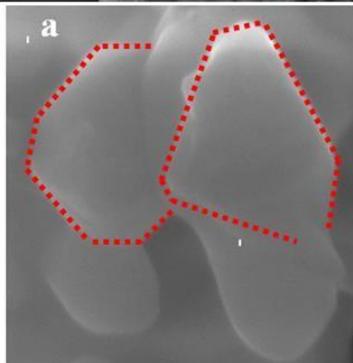
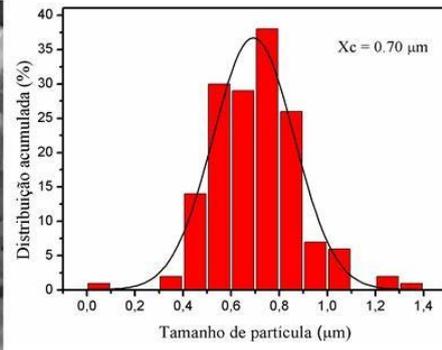
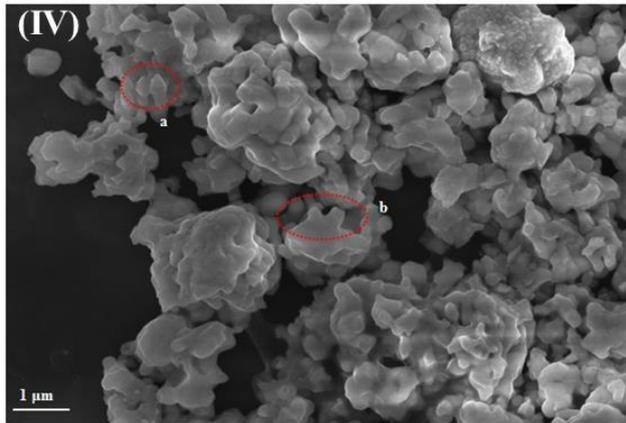
4.5 Microscopia de varredura eletrônica por campo de emissão

A partir da microscopia eletrônica de varredura foi possível identificar as modificações nas morfologias do ZnMoO₄ e do ZnMoO₄: TR, assim como estimar a distribuição do tamanho das partículas. Por intermédio das imagens de MEV-FEG, realizadas nas partículas de ZnMoO₄ e de ZnMoO₄: TR, foi

possível verificar a formação de diferentes morfologia das partículas. Essas mudanças estão relacionadas ao aumento da concentração dos dopantes. Para a amostra de ZnMoO_4 puro, observa-se que as partículas possuem morfologias de placas, de acordo com as medidas especificadas na Figura 20 (I). Para a amostra de ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 1% Eu^{+3} , verifica-se o surgimento, ainda que discreto, de algumas partículas com um formato octaédrico. Para o ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 1.5% Eu^{+3} , identifica-se partículas octaédricas com faces bem definidas. As partículas do ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 2% Eu^{+3} exibiram dois tipos diferentes de morfologia, identificando formas: octaédricas e cúbicas. Através do detalhe da Figura 20 (IV), nota-se o surgimento de estruturas cúbicas, evidenciando a mudança da morfologia das partículas. As partículas com formato cúbico apresentam-se com maior relevância para amostra ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 2.5% Eu^{+3} , confirmando a tendência apresentada na amostra anterior. Assim como, foi possível identificar outras formas: hexagonal e octaédrica. A amostra ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 3 % Eu^{+3} apresentam partículas com formatos cúbico e hexagonal.







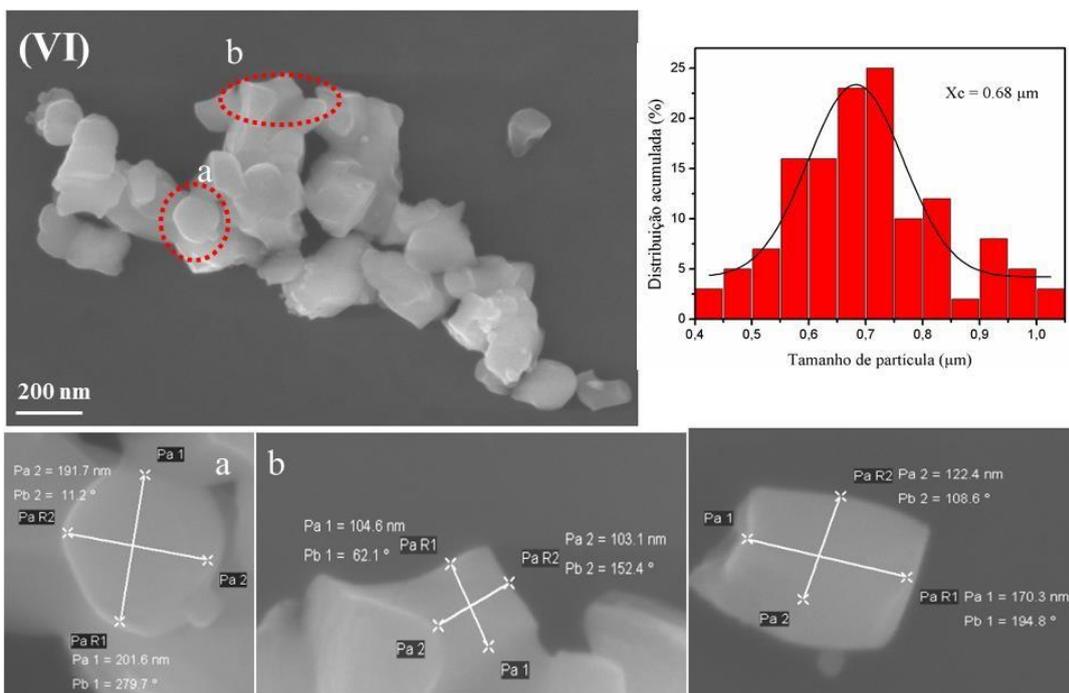


Figura 20. Imagens do MEV-FEG para amostras (I) ZnMoO_4 ; ZnMoO_4 : 1% Tb^{3+} , 1% Tm^{3+} , x % Eu^{3+} (II) x = 1%, (III) x = 1.5%, (IV) x = 2%, (V) x = 2.5% e (VI) x = 3%.

Segundo La Porta et al. (2017) controlar o processo de crescimento das partículas é complexo e muito sensível ao ambiente químico e as estruturas cristalinas internas. O tipo de precursor utilizado pode ser adsorvido seletivamente em planos de superfície expostos específicos, mudando assim as energias superficiais e a inibição de um sítio ativo particular durante o processo de crescimento das partículas. Huol et al. (2011) afirmam que os planos cristalográficos expostos durante o processo de crescimento dos cristais diminuirão rapidamente durante o processo como resultado da minimização da energia superficial dos pequenos cristais, estes eventualmente desaparecem ou diminuirão a participação na morfologia gerada. Desta forma, a superfície geralmente é cercada por planos com energias de superfície inferiores, resultando em um crescimento de cristal mais lento (BURDA et al., 2005).

Foram realizadas a distribuição do tamanho de partículas a partir das imagens da Figura 20 através do programa ImageJ versão 4.12. Para estimar os valores, foram feitas, aproximadamente, 150 medições do comprimento da diagonal das partículas para cada amostra.

Observa-se segundo os histogramas representados na Figura 20 uma distribuição estreita do tamanho de partículas para as amostras ZnMoO_4 e ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 2% Eu^{+3} , com tamanho médio de partícula (X_c) de 0.60 e 0.70 μm , respectivamente. Para as demais amostras, a curva de distribuição de tamanho de partícula apresenta um comportamento alargado. O X_c para ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , x% Eu^{+3} , para $x = 1, 1.5, 2.5$ e 3%mol apresentam os respectivos valores: 0.65, 0.89, 0.68 e 0.68 μm .

Verifica-se a ação do dopante nas características morfológicas do ZnMoO_4 . Fica demonstrado que a adição dos dopantes é uma forma possível para o controle da morfologia e do crescimento do cristal, o que pode favorecer as propriedades de interesse do material.

A interação entre a estrutura superficial e a morfologia das partículas desempenha um papel importante na melhoria das propriedades dos materiais e no seu desempenho especialmente na química dos materiais (BURDA et al., 2005). A configuração dos átomos na superfície e ao número de ligações pendentes nos diferentes planos de cristal influenciam o comportamento desses materiais (WANG et al., 2006; ZAERA, 2012; XIA et al., 2015).

A anisotropia é uma propriedade dos cristais, que apresentam diferentes propriedades físicas e químicas em cada plano cristalográfico. Geralmente, essas propriedades podem ser correlacionadas com a energia de superfície associada a cada plano, que por vez é ajustada por um arranjo e coordenação específicos dos átomos (GOUVEIA et al, 2016). As considerações sobre a energia de superfície são importantes para compreender e prever as morfologias dos cristais. Técnicas experimentais e abordagens teóricas avançadas (GONIAKOWSKI et al., 2008; NOGUERA et al, 2013) têm sido empregadas no sentido de identificar detalhes atômicos envolvidos em processos de crescimento de cristais.

As simulações computacionais através da teoria funcional da densidade (DFT) são alternativas reais que podem fornecer uma nova visão na escala atômica e, assim, especificar os processos atomísticos individuais importantes que ocorrem durante o crescimento do cristal. Esses processos controlam a morfologia final, estrutura de superfície e estabilidade dos materiais de

produtos finais (TOMSPETT et al., 2013; KARIM et al, 2013; LI et al., 2014). Além disso, há boas revisões sobre métodos teóricos para a química da superfície (GROß, 2009) e a modelagem das nanopartículas (BARNARD, 2010).

Foi utilizado neste trabalho o desenvolvimento de um modelo com base na construção Wulff (1902) para obter a forma de equilíbrio das partículas de ZnMoO_4 e $\text{ZnMoO}_4: \text{TR}^{+3}$. A construção de Wulff pode ser utilizada para prever explicitamente a evolução das morfologias em diferentes ambientes, conforme trabalhos recentemente desenvolvidos (Andrés et al., 2015; Ferrer et al., 2016; Oliveira, et al., 2016).

A Figura 21 apresenta o mapa das possíveis morfologias do ZnMoO_4 puro e do ZnMoO_4 dopado com 12.5 %mol de TR^{+3} . Por uma questão técnica, o percentual (mol %) de dopantes é pequeno, na faixa de 1-5 %mol, para isso seria necessário o uso de células unitárias muito grandes. Para evitar cálculos computacionalmente muito onerosos, foi possível atingir um mínimo de dopante de 12.5%mol de TR^{+3} para as simulações das morfologias.

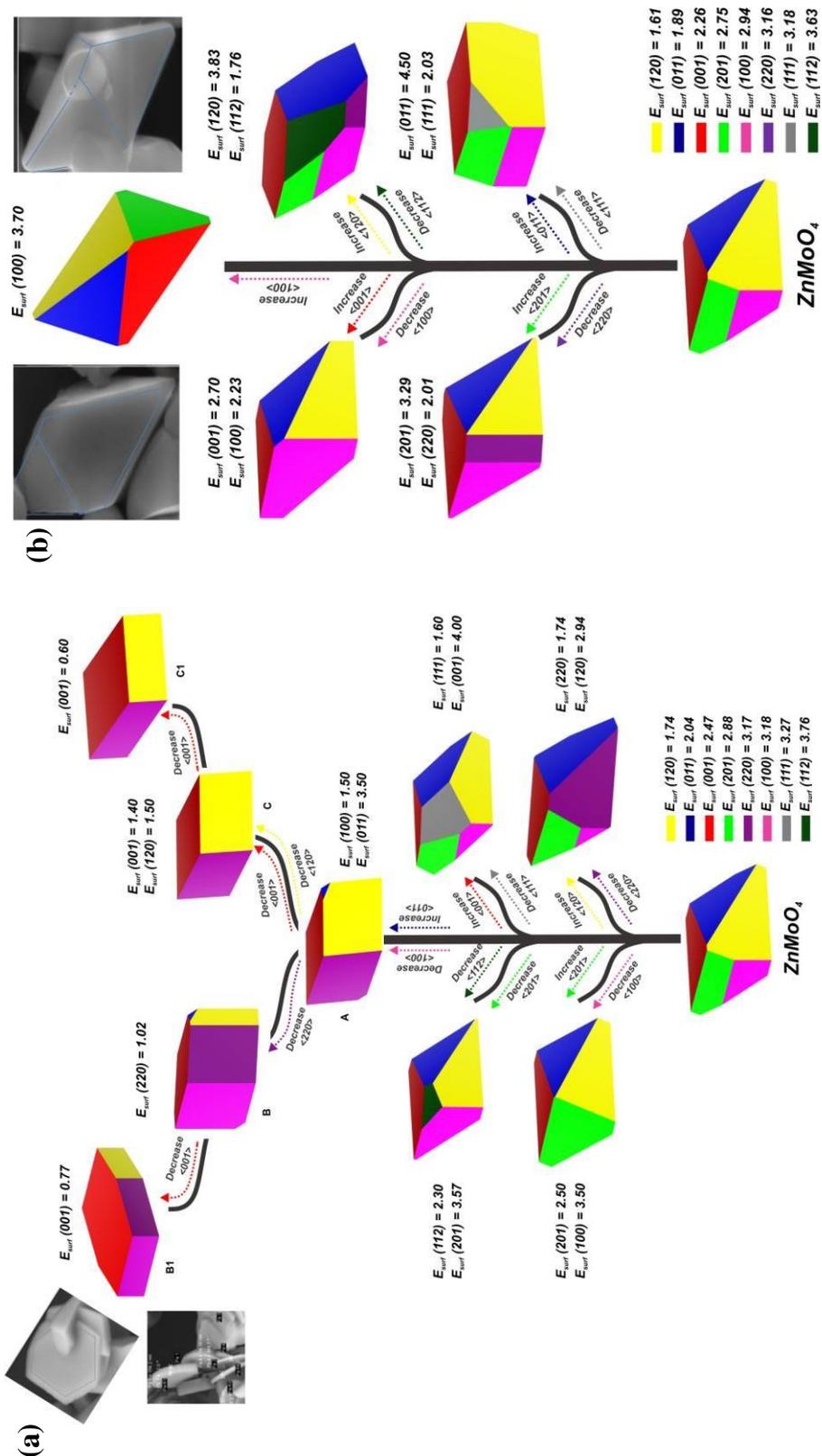


Figura 21. Mapa das morfologias das partículas de (a) $ZnMoO_4$ and (b) $ZnMoO_4:12.5 \text{ mol\% TR}^{+3}$ obtidas pela construção de Wulff. Os valores da Energia superficial dos planos empregados (120), (011), (001), (201), (100), (220), (111), and (112); unidade $[J \text{ m}^{-2}]$

De acordo com os resultados, a ordem de estabilidade é a seguinte: (120)>(001)>(011) para os planos no modelo ideal. Inicialmente, foi calculada a energia de superfície da morfologia ideal para o ZnMoO_4 e o $\text{ZnMoO}_4: \text{TR}^{+3}$, e é constituída por 33% (33%) da superfície (120), 23% (24%) da superfície (001), 22% (24%) da superfície (011), 16% (14%) da superfície (201) e 6% (7%) da superfície (100), sendo os valores entre parênteses para $\text{ZnMoO}_4: 12.5\% \text{ mol TR}^{+3}$.

As morfologias disponíveis para os sistemas ZnMoO_4 e $\text{ZnMoO}_4: 12.5\% \text{ mol TR}^{+3}$ podem ser obtidas modificando os valores relativos das energias de superfície, como é mostrado na Figura 22 (a-b). Neste mapa, encontra-se a morfologia experimental obtida para o ZnMoO_4 no presente trabalho, conforme as imagens da Figura 23, através dos seguintes caminhos: da morfologia ideal, aumentando e / ou diminuindo a energia de superfície das faces (011), (100), (220) e (001), como mostrado na Figura 22. A morfologia relatada por Jia et al. (2012) e Wang et al (2017) podem ser alcançados seguindo o caminho de A a C e de A a C1, respectivamente. Jia et al. sintetizou ZnMoO_4 pelo método hidrotérmico em condições de diferentes agentes modelo e os produtos pré-preparados apresentaram morfologias variadas para a mesma fase cristalina (monoclínica). Wang et al preparou o ZnMoO_4 via uma via hidrotérmica com o aumento das concentrações de monómeros e também foi investigada a influência da temperatura na forma do ZnMoO_4 , relatando uma transição da fase monoclínica para a triclínica.

A morfologia experimental do $\text{ZnMoO}_4: \text{TR}^{+3}$ foi alcançada aumentando o valor de energia superficial da face (100) superfície para 3.70 J/m^2 como ilustrado na Figura 21b. Sabe-se que uma mudança de morfologia pode ocorrer devido à presença de surfactantes, impurezas, temperatura, rotas sintéticas e outros fatores. Além disso, neste trabalho, propõe-se uma estratégia teórica para a obtenção de um caminho de reação, assumindo a criação e seleção de rotas de reação alternativas (estados intermediários), para levar à morfologia desejada, conforme apresentado na Figura 22. Portanto, foram utilizados os valores da energia de superfície da morfologia ideal calculada para prever os

estados intermediários a fim levar a uma morfologia desejada (experimental), e esta estratégia nos permite racionalizar os diferentes caminhos de reação e controlar as morfologias do cristal.

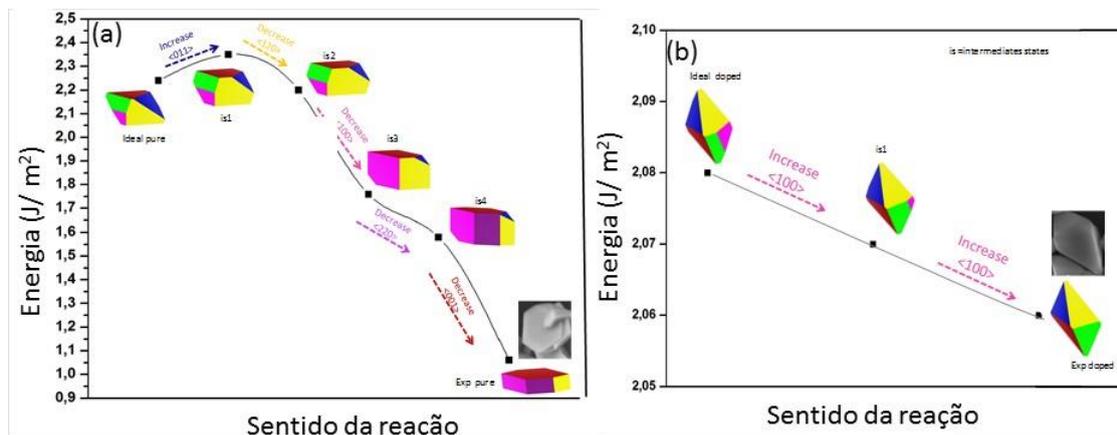


Figura 22: Estados intermediários através do sentido da reação

Wang et al. (2007) correlacionam o tamanho de cristalito, o tamanho de partícula e as propriedades fotoluminescentes dos fósforos. E afirmam que os três principais pontos que podem ser trabalhados para o desenvolvimento de materiais luminescentes com melhores propriedades são: (a) morfologia e tamanho do cristalito; (b) composição química e (c) superfície química. O efeito do tamanho do cristalito na intensidade de FL é claramente estudado por Wang et al. (2007) e por Fujihara et al (2005), segundo autores a emissão de FL aumenta gradualmente com o aumento do tamanho do cristalito e da cristalinidade. Observa-se na Figura 17, uma queda expressiva na intensidade de FL para a amostra ZnMoO₄: 1% Tm 1% Tb 2%Eu. Esta diminuição no sinal foi também acompanhada pela redução do tamanho do cristalito conforme registrado na Tabela 3. Este comportamento reforça o que consta nos trabalhos ora citados. Segundo Li et al. (2016), a redução no tamanho de cristalito, favorece o aumento dos defeitos superficiais e por consequência, diminui a fotoluminescência da matriz (banda larga) e dos dopantes TR (transições do $f \rightarrow f$).

De acordo com os estudos das morfologias das partículas do ZnMoO_4 e do ZnMoO_4 : TR, verifica-se que a amostra ZnMoO_4 : 1% Tm 1% Tb 1.5%Eu a 650°C , que obteve uma melhor resposta quanto a intensidade de FL, apresentou uma morfologia do tipo octaédrica. O mapa das morfologias (Figura 22) indica que a morfologia com maior estabilidade, devido ao aumento da energia da face (100), apresenta uma forma similar a obtida experimentalmente. É razoável considerar que a propriedade fotoluminescente é favorecida pelo tipo de morfologia que as partículas de ZnMoO_4 : TR apresentam.

Capítulo V
CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

O método sonoquímico empregado neste trabalho mostrou-se eficiente para obtenção das partículas de ZnMoO_4 e de $\text{ZnMoO}_4:\text{TR}$.

A partir dos resultados de Difração de Raios X juntamente com o refinamento estrutural, foi identificada a formação de fase $\alpha\text{-ZnMoO}_4$, que corresponde a estrutura cristalina triclínica. Não houve formação de fase secundária, indicando que a dopagem ocorreu com sucesso.

Conforme os resultados obtidos pela determinação da Energia do gap, entende-se que a presença do dopante promove a diminuição do “band gap” pelo surgimento de níveis intermediários na banda proibida. Assim como o aumento da temperatura de tratamento promove o aumento do “band gap” devido ao aumento da cristalinidade.

De acordo com os resultados de fotoluminescência, verifica-se um modelo banda larga característicos do relaxamento multi-fótons. Observa-se o deslocamento da banda devido à influência do tratamento térmico. As distorções nos clusters $[\text{MoO}]_4$ e as transições eletrônicas do tipo $\text{Mo} (4d) \rightarrow \text{O} (2p)$ são as responsáveis pelo comportamento fotoluminescente.

A introdução dos dopantes, na maioria dos casos, e o aumento da temperatura de tratamento favoreceram a fotoluminescência do ZnMoO_4 .

Observa-se nos espectros de fotoluminescência as transições do tipo $f \rightarrow f$ específica para o Tb e o Eu.

As coordenadas de cromaticidade para as amostras tratadas a 650 e 750°C apresentaram emissão predominantemente na região do amarelo. As amostras ZnMoO_4 e $\text{ZnMoO}_4: 1\% \text{Tb}^{+3}, 1\% \text{Tm}^{+3}, 1\% \text{Eu}^{+3}$ tratadas a

850°C exibiram emissão no verde ciano. A amostra ZnMoO_4 : 1% Tb^{+3} , 1% Tm^{+3} , 3% Eu^{+3} a 850°C apresentou emissão no branco.

De acordo com a razão assimétrica, o európio apresentou um comportamento predominantemente elétrico, o que o torna sensível às mudanças de simetria na estrutura do ZnMoO_4 .

As imagens do MEV-FEG apresentam uma evolução da morfologia das partículas em conformidade com o aumento da quantidade de dopante. Conclui-se que é possível a modificação e o controle da morfologia a partir da introdução dos íons terras raras.

Os cálculos, ao nível da teoria funcional da densidade, foram realizados para obter os valores das energias e a estabilidade relativa das superfícies (120), (001), (011), (201) e (100).

A construção de Wulff foi empregada para racionalizar as morfologias de cristal encontradas nas imagens do MEV-FEG. Um mapa das morfologias disponíveis para ZnMoO_4 e ZnMoO_4 :TR foi obtido como uma possível explicação para os processos de transformação. As morfologias experimentais e teóricas se correspondem.

Capítulo VI
REFERÊNCIAS

6. REFERÊNCIAS

AHSAINEA, H. A., ZBAIR, M., EZAHRIA, M., BENLHACHEMIA, A., ARABB, M., BAKIZA, B., GUINETON, F. e GAVARRI, J.-R. Rietveld refinements, impedance spectroscopy and phase transition of the polycrystalline ZMO ceramics. **Ceramics International**, v. 41, p. 15193, 2015.

AMO, B.D., ROMAGNOLI, V.F., Performance of zinc molybdenum phosphate in anticorrosive paints by accelerated and electrochemical tests, **Journal Applied Electrochemistry**, v. 29, p. 1401, 1999.

ANDRÉS, J., GRACIA, L., GOUVEIA, A.F., FERRER, M.M., LONGO, E. Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first-principles calculations, **Nanotechnology** v. 26, p. 405703–405713, 2015.

ANSARI, A. A.; SINGH, S.; MALHOTRA, B. D. Optical and structural properties of nanostructured CeO₂:Tb³⁺ film, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, p. 262-265, 2011.

ARNABOLDI, C., BROFFERIO, C., CREMONESI, O., GIRONI, L., PAVAN, M., PESSINA, G., PIRRO, S., PREVITALI, E. ,A novel technique of particle identification with bolometric detectors, **Astroparticle Physics**, v. 34, p. 797, 2011.

BANG, J.H., SUSLICK, K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials. **Advanced Materials**, v. 22, p. 1039-1059, 2010.

BARBOSA, H.P., SILVA, I.G.N., FELINTO, M.C.F.C., TEOTONIO, E.E.S., MALTA, O.L., BRITO, H. F. Photoluminescence of single-phased white light emission materials based on simultaneous Tb³⁺, Eu³⁺ and Dy³⁺ doping in CaWO₄ matrix, **Journal of Alloys and Compounds**, v. 696, p.820-827, 2017.

BARNARD, A.S. Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution, **Reports on Progress in Physics**, v. 73, p. 086502, 2010.

BARTOSIEWICZ, K., BABIN, V., BEITLEROVA, A., BOHACEK, P., JUREK, K., NIKL, M. The temperature dependence studies of rare-earth (Dy³⁺, Sm³⁺,

Eu³⁺ and Tb³⁺) activated Gd₃Ga₃Al₂O₁₂ garnet single crystals, **Journal of Luminescence**, v. 189, p. 126-139, 2017.

BATISTA, H. J. **Novos desenvolvimentos e aplicações de métodos de química quântica para compostos de coordenação com íons lantanídeos**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação do Departamento de Química, UFPE, Recife/PE, 2003.

BEDEKAR, V. et al. Rare-earth doped gadolinia based phosphors for potential multicolor and white light emitting deep UV LEDs, **Nanotechnology**, v. 20, p. 125707, 2009.

BHARAT, L. K., JEON, S.K., KRISHNA, K. G., YU, J. S. Rare-earth free self-luminescent Ca₂KZn₂(VO₄)₃ phosphors for intense white light-emitting diodes, **Scientific Reports** v. 7, p.42348, 2017.

BHARAT, L. K., KRISHNA, K. G., YU, J. S. Effect of transition metal ion (Nb⁵⁺) doping on the luminescence properties of self-activated Ca₂AgZn₂V₃O₁₂ phosphors. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 699, p. 756, 2017.

BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.

BNAG, J. H. e S. S. Kenneth. Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. **Advanced Materials**, v. 22, p. 1039–1059, 2010.

BORGES, H.S. **Dinâmica coerente de estados quânticos em nanoestruturas semicondutoras acopladas**. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação do Departamento de Física, UFU, Uberlândia/MG, 2014.

BOUKERIKA, A., GUERBOUS, L. Annealing effects on structural and luminescence properties of red Eu³⁺-doped Y₂O₃ nanophosphors prepared by sol–gel method. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 148, 2014.

BURDA, C., CHEN, X., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M.A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025–1102, 2005.

BURDA, C., CHEN, X.B., NARAYANAN, R., EL-SAYED, M.A., Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, p. 1025–1102, 2005.

CAMPOS, A.B., SIMÕES, A.Z., LONGO, E., VARELA, J.A., LONGO, V.M., DE FIGUEIREDO, A.T., DE VICENTE, F.S., HERNANDES, A.C. Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO_4 and CaMoO_4 powders. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 051923, 2007.

CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J. C., SIU LI, M., LONGO, E., VARELA, J. A. ZnMoO_4 microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, v. 396, p. 346–351, 2012.

CAVALCANTE, L.S., LONGO, V.M., SCZANCOSKI, J.C., ALMEIDA, M.A.P., BATISTA, A.A., VARELA, J.A., ORLANDI, M.O., LONGO, E., SIU LI, M. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of CaWO_4 crystals, **CrystEngComm**. v. 14, p. 853–868, 2012.

CAVALCANTE, L.S., MORAES, E., ALMEIDA, M.A.P., DALMASCHIO, C.J., BATISTA, N.C., VARELA, J.A., LONGO, E., SUI LI, M., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A. A combined theoretical and experimental study of electronic structure and optical properties of β -ZMO microcrystals. **Polyhedron**, v. 54, p. 13, 2013.

CHEN, C. C., JIANG, Y.R., CHANG, K.H. The hydrothermal synthesis of β - ZnMoO_4 for UV or visible-light-responsive photocatalytic degradation of Victoria Blue R. **Advanced Materials Research**, v. 557, p. 761, 2012.

CHENGAI AH, T., JAYASANKAR, C.K. A., PAVANI, K., SASIKALA, T., MOORTHY, L. R. Preparation and luminescence characterization of $\text{Zn}_{(1-x)}\text{MoO}_4:\text{xDy}^{3+}$ phosphor for white light-emitting diodes. **Optics Communications**, v. 312, p. 233, 2014.

CHIH-CHENA, J., CHEN, W.-C., TIENA, Y.-C., SHINH, C.-J. Effect of calcination temperature on the crystallite growth of cerium oxide nano-powders prepared by the co-precipitation process. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 496, p. 364–369, 2010.

CUI, C et al. Unique photoluminescence properties of highly crystallized BaMoO_4 film prepared by chemical reaction. **Mater Letters**, v. 661, p. 4525–4527, 2007.

DE DEUS, R.C. Estudo Das Propriedades Óticas e Fotoluminescentes das nanopartículas de CeO₂ modificada com La pelo método hidrotermal assistido por microondas. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- graduação em ciência e engenharia de materiais da UNESP, Guaratinguetá, SP (2013).

DEGODA, V. P., MOROZ, I. M. e DANEVICH, F. A. Long time phosphorescence in ZMO crystals. **Journal of Luminescence**, v. 181, p. 269, 2017.

DING, S.S., LEI, M., XIAO, H., LIU, G., ZHANG, Y.C., HUANG, K., LIANG, C., WANG, Y.J., ZHANG, R., FAN, D.Y., YANG, H.J., WANG, Y.G. Morphology evolution and photoluminescence of barium molybdate controlled by poly (sodium-4-styrenesulfonate) **Journal of Alloys and Compounds**, v. 579, p. 549–552, 2013.

ERRANDONEA, D, MANJO, F. J. Pressure effects on the structural and electronic properties of ABX₄ scintillating crystals. **Progress in Materials Science**, v. 53, p. 711–773, 2008.

FABBRO, MT, FOGGI, C.C., SANTOS, L.P., GRACIA, L, PERRIN, A, VERGANI, C. E., MACHADO, A. L., ANDRÉS, J., CORDONCILLO, E, LONGO, E. Synthesis, antifungal evaluation and optical properties of silver molybdate microcrystals in different solvents: a combined experimental and theoretical study, **Dalton Transactions**, v. 45, p. 10736, 2016.

FERRER, M.M., GOUVEIA, A.F., GRACIA, L., LONGO, E., ANDRÉS, J. A 3D platform for the morphology modulation of materials: first principles calculations on the thermodynamic stability and surface structure of metal oxides: Co₃O₄, α-Fe₂O₃, and In₂O₃, **Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.** v. 24 p. 025007–025016, 2016.

FU, L., XIA, H., DONG, Y., LI, S., JIANG, H., CHEN, B., Cooperative down-conversion luminescence in Tb³⁺/Yb³⁺ co-doped LiYF₄ single crystals. **IEEE Photon.**, v. 6, p. 2600209, 2014.

FUESS, H. Electrochemical intercalation of lithium in ternary metal molybdates MMoO₄ (M: Cu, Zn, Ni and Fe). **Journal Power Sources**, v. 127, p. 76-84, 2004.

FUJIHARA, S.; TOKUMO, K. Multiband Orange-Red Luminescence of Eu^{3+} Ions Based on the Pyrochlore-Structured Host Crystal. **Chemistry of Materials**, v.17, p. 5587, 2005.

GAO, G., WONDRACZEK, L. Near-infrared downconversion in $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped boro-aluminosilicate glasses and LaBO_3 glass ceramics. **Optical Materials Express**, v. 3, p. 633–644, 2013.

GAO, Y. P., HUANG, K.J., ZHANG, C. H., SHUAI, S., WU, X. High-performance symmetric supercapacitor based on flower-like zinc molybdate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 731, p. 1151e1158., 2018.

GAO, Y., SUN, Y., ZOU, H., SHENG, Y., ZHOU, X., ZHANG, B., ZHOU, B. Effect of Eu^{3+} doping on the structural and photoluminescence properties of cubic CaCO_3 . **Materials Science and Engineering B**, v. 203, p. 52, 2016.

GIRONI, L., ARNABOLDI, C., BEEMAN, J.W., CREMONESI, O., DANEVICH, F.A., DEGODA, V. Y., IVLEVA, L.I., NAGORNAYA, L.L., PAVAN, M., PESSINA, G., PIRRO, S., TRETAK, V. I., TUPITSYNA, J.

Performance of ZnMoO_4 crystal as cryogenic scintillating bolometer to search for double beta decay of molybdenum. **Journal Instrumentation**, v. 5, p. 11007, 2010.

GOMES, M. A. **Síntese via sol gel proteico e caracterização estrutural e óptica do $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+};\text{Dy}^{3+}$** . Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Física, UFS, São Cristóvão/SE, 2013.

GOMES, L., DENALDI, R., MORAES, J. R., BALDOCHI, S. L. The luminescence parameters of $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ - doped $\text{LiLa}(\text{WO}_4)_2$ single crystal grown in the form fiber for up-conversion green emission. **Journal Luminescence**, v. 187, p. 479, 2017.

GONÇALVES, M. D., CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J.C., ESPINOSA, J.W.M., PIZANI, P.S., LONGO, E., ROSA, I.L.V., $(\text{Sr},\text{Tm})\text{ZrO}_3$ powders prepared by the polymeric precursor method: Synthesis, optical properties and morphological characteristics. **Optical Materials**, v. 31, p. 1134-1143, 2009.

- GONIAKOWSKI, J., FINOCCHI, F., NOGUERA, C. Polarity of oxide surfaces and nanostructures. **Reports on Progress in Physics**, v. 71, p. 016501, 2008.
- GOUVEIA, A.F., FERRER, M.M., SAMBRANO, J.R., ANDRÉS, J., LONGO, E. Modeling the atomic-scale structure, stability, and morphological transformations in the tetragonal phase of LaVO_4 . **Chemical Physics Letters** v. 660, p. 87–92, 2016.
- GRACIA, L., LONGO, V.M., CAVALCANTE, L.S., BELTRAN, A., AVANSI, W., LI, M.S., MASTELARO, V.R., VARELA, J.A., LONGO, E., ANDRÉS, J. Andres. Presence of excited electronic state in CaWO_4 crystals provoked by a tetrahedral distortion: An experimental and theoretical investigation. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 043501, 2011.
- GROß, A., Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective, Springer, Berlin, 2009.
- GUPTAG, S.K., REGHUKUMAR, C., KADAM, R.M. Eu^{3+} local site analysis and emission characteristics of novel $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}$ phosphor: insight into the effect of europium concentration on its photoluminescence properties. **RSC Advances**, v. 6, p. 53614., 2016.
- GURGEL, G. M., LOVISA, L. X., CONCEIÇÃO, O.L.A, LI, M.S., LONGO, E., PASKOCIMAS, C.A., MOTTA, F.V., BOMIO, M.R.D. Evaluation of morphology and photoluminescent properties of PbMoO_4 crystals by ultrasonic amplitude, **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 4608–4620., 2017.
- GURGEL, G.M., LOVISA, L.X., PEREIRA, L.M., MOTTA, F.V., SIU LI, M., LONGO, E., PASKOCIMAS, C.A., BOMIO, M.R.D. Photoluminescence properties of (Eu, Tb, Tm) co-doped PbMoO_4 obtained by sonochemical synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 700, p. 130, 2017.
- HANIOKA, M., ARIMOTO, S., SAMATA, H. Up- and down-conversion characteristics of $\text{Gd}_{1.98-x}\text{Yb}_x\text{Er}_{0.02}\text{O}_3$. *Optik* v.154, p. 226–233, 2018.
- HILD, F., EICHENBERGER, L., BOUCHÉ, A., DEVAUX, X., STOFFEL, M., RINNERT, H., VERNAT, M. Structural and Photoluminescence Properties of Evaporated SnO_2 Thin Films Doped with Rare Earths. **Energy Procedia**, v. 84, p. 141-148, 2015.

- HU, Y. S., ZHUANG, W. D., YE, H. Q., WANG, D. H., ZHANG, S. S., HUANG, X. W. A novel red phosphor for white light emitting diodes. **Journal of Alloys and Compound**, v. 390, p. 226, 2005.
- HUO, C. -F., WU, B. -S., GAO, P., YANG, Y., LI, Y. -W., JIAO, H., The Mechanism of Potassium Promoter: Enhancing the Stability of Active Surfaces. **Angewandte Chemie**, v.123, p. 7541–7544, 2011.
- INOKUTI, M., HIRAYAMA, F. Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence. **Journal of Chemical Physics**, v. 43, p. 1978,1965.
- ISHIGAKI, T., TORISAKA, A., NOMIZU, K., MADHUSUNDAN, P., UEMATSU, K., TODA, K. SATO, M. Long phosphorescent Ca_2SnO_4 with minuscule rare earth dopant concentration. **Dalton Transactions**,v. 42, p. 4781- 4785, 2013.
- JAINA, N., SINGH, B. P., SINGH, R. K., SINGH, J. Enhanced photoluminescence behaviour of Eu^{3+} activated ZnMoO_4 nanophosphors via Tb^{3+} co-doping for light emitting diode. **Journal of Luminescence**, v. 188, p. 504–513, 2017.
- JIA, G.; TIAN, J.; LIN, P.; LIU, S.; SUN, Y.; CHEN, L.; ZHANHG, M.; YAO, R.; ZHENG, Y.; ZHANG, C. Hydrothermal synthesis of $\text{NaTb}(\text{MoO}_4)_2$ hierarchical architectures with novel morphology and luminescence properties. **CeramicsInternational**, v. 42, p. 17936-17940, 2016.
- JIA, R.P., ZHANG, C., XU, J.Y.Morphology-Controllable Synthesis and Characterization of ZnMoO_4 Nanoparticles.**Advanced Materials Research** v. 624 p. 51-54; 2012.
- JIA, S., ZHENG, H, ZHANG, H., ZHANG, W., LIAO, L, WANG, J. Self-assembly of KxWO_3 nanowires into nanosheets by an oriented attachment mechanism. **ACS Appl Mater Interfaces** v. 5, p. 10346–10351, 2013.
- JIANG, Y.-R., LEE, W. W., CHEN, K.-T., WANG, M.-C., CHANG, K.-H., CHENG, C-C. Hydrothermal synthesis of β -ZMO crystals and their photocatalytic degradation of Victoria Blue R and phenol. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 45, p. 207, 2014.

JU, X., LI, X., LI, W., YANG, W., TAO, C. Luminescence properties of ZMO:Tb³⁺ green phosphor prepared via co-precipitation. **Materials Letters**, v. 65, p. 2642, 2011.

KANG, F., ZHANG, Y., PENG, M. Controlling the energy transfer via multi luminescent centers to achieve white light/tunable emissions in a single-phased X2-Type Y₂SiO₅: Eu³⁺, Bi³⁺ phosphor for ultraviolet converted LEDs. **Inorganic Chemistry**, 54 (2015) 1462.

KARIM, A., FOSSE, S., PERSSON, K.A. Surface structure and equilibrium particle shape of the LiMn₂O₄ spinel from first-principles calculations. **Physical Review B**, v. 87, p. 075322, 2013.

KASPROWICZ, D., GTUCHOWSKI, P., MACIEJEWSKA, B. M., CHRUNIK, M., MAJCHROWSKI, A. Up-conversion luminescence of rare earth-doped KGd(WO₄)₂ phosphors for tunable multicolour light generation. **New Journal Chem**, v. 41, p. 9847, 2017.

KEEREETA, Y., THONGTEM, T., THONGTEM, S. Characterization of ZnMoO₄ nanofibers synthesized by electrospinning–calcination combinations. **Materials Letters**, v. 68, p. 265–268, 2012.

KEEREETA, Y., THONGTEM, T., THONGTEM, S. Effect of medium solvent ratios on morphologies and optical properties of α-ZMO, β-ZMO and ZMO_{0.8}H₂O crystals synthesized by microwave-hydrothermal/solvothermal method. **Superlattices and Microstructures**, v. 69, p. 253, 2014.

KHACHATOURIAN, A.M., GOLESTANI-FARD, F., SARPOOLAKY, H., VOGT, C., VASILEVA, E., MENSI, M., POPOV, S., TOPRAK, M. S., Microwave synthesis of Y₂O₃:Eu³⁺ nanophosphors: A study on the influence of dopant concentration and calcination temperature on structural and photoluminescence properties. **Journal of Luminescence**, v. 169, p. 1–8, 2016.

KHAJA, S., YU, J. S. Synthesis, up/down-conversion luminescence and cathodoluminescence properties of CaLa₂ZnO₅:Er³⁺/Yb³⁺ nanocrystalline phosphors. **Journal of Luminescence**, v. 175, p.100, 2016.

KOSTKA, P., ZAVADIL, J., LOVU, M. S., IVANOVA, Z. G., FURNISS, D., SEDDON, A. B. Low-temperature photoluminescence in chalcogenide

glasses doped with rare-earth ions. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 648, p. 237, 2015.

KRAMERS, H. A. La rotation paramagnétique du plan de polarisation dans les cristaux uniaxes de terres rares. *Proceedings of National Academy Science*, v. 32, p. 1176, 1930.

KRISHNA, R. H., NAGABHUSHANA, B.N., NAGABHUSHANA, H., MUTHY, N.S., SHARMA, S.C., SHIVAKUMARA, C., CHAKRADHAR, R.P.S. Effect of Calcination Temperature on Structural, Photoluminescence, and Thermoluminescence Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanophosphor. **Journal Physical Chemistry C**, v. 117, p. 1915–1924, 2013.

KUBELKA, P., MUNK-AUSSIG, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, *Zeitschrift für technische Physik*, v. 12, 593-601, 1931.

LA PORTA, F.A., NOGUEIRA, A. E., GRACIA, L., PEREIRA, W.S., BOTELHO, G., MULINARI, T.A., ANDRÉS, J. e LONGO, E. An experimental and theoretical investigation on the optical and photocatalytic properties of ZnS nanoparticles. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 103, p. 179–189, 2017.

LACOMBA-PERALES, R., RUIZ-FUERTE, J., ERRANDONEA, D., MARTINEZ-GARCIA, A. Optical absorption of divalent metal tungstates: Correlation between the band-gap energy and the cation ionic radius. **Eur. Physics Letters**, v. 83, p. 37002, 2008.

LEYZEROVICH, N.N., BRAMNIK, K.G., BUHRMESTER, T., EHRENBERG, H., LI, P., PANG, L., WANG, Z., YANG, Z., GUO, Q., LI, X. Luminescent characteristics of $\text{LiBaBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ green phosphor for white LED. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 478, p. 813, 2009.

LI, H., DONG, H., LI, J., LI, W., NIU, G., GUO, X., WU, Z., WANG, L. Multifunctional perovskite capping layers in hybrid solar cells. **Journal Materials Chemistry A** v. 2, p. 14973–14978, 2014.

LI, H., PU, X., YIN, J., WANG, X., YAO, S., MOH, H. M., JEONG, J. H. Effect of Crystallite Size and Crystallinity on Photoluminescence Properties and Energy Transfer of $\text{Y}_6\text{MoO}_{12}:\text{Eu}$. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 99, p. 954–961, 2016.

- LIM, C. S.; ATUCHIN, V.; ALEKSANDROVSKY, A.; MOLOKEEV, M.; ORESHONKOV, A. Microwave Sol-Gel Synthesis of CaGd(MoO):Er/Yb Phosphors and Their Upconversion Photoluminescence Properties. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, p. 3223-3231, 2015.
- LIN, H., ZHOU, S., HOU, X., LI, W., LI, Y., TENG, H., JIA, T., Down-conversion from blue to near infrared in Tm³⁺-Yb³⁺codoped Y₂O₃ transparent ceramics. **IEEE Photonics Technology Letters**, v. 12, p. 866–868, 2010.
- LIU, C., XIA, Z., LIAN, Z., ZHOU, J., YAN, Q. Structure and luminescence properties of green-emitting NaBaScSi₂O₇:Eu²⁺phosphors for near-UV-pumped light emitting diodes. **Journal Materials Chemistry C**, v. 1, p. 7139, 2013.
- LIU, Q., LI, X., ZHANG, B., WANG, L., ZHANG, Q., ZHANG, L. Structure evolution and delayed quenching of the double perovskite NaLaMgWO₆:Eu³⁺ phosphor for white LEDs. **Ceramics International**, v. 42, p. 15294–15300, 2016.
- LLANOS, J., CASTILLO, R., ALAVREZ, W. Preparation, characterization and luminescence of new green-emitting phosphor: Gd₂TeO₆ doped with Tb³⁺. **Materials Letters**, v. 62, p. 3597, 2008.
- LONGO, V.M., CAVALCANTE, L.S., ERLO, R., MASTELARO, V.R., DE FIGUEIREDO, A.T., SAMBRANO, J.R., DE LAZARO, S., FREITAS, A.Z., GOMES, L., VIEIRA Jr, N.D., VARELA, J.A., LONGO, E. Strong violet–blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, p. 2191, 2008.
- LOVISA, L. X., ARAÚJO, V. D., TRANQUILIN, R. L., LONGO, E., SIU LI, M., PASKOCIMAS, C.A., BOMIO, M. R. D., MOTTA, F. V. White photoluminescence emission from ZrO₂ co-doped with Eu³⁺, Tb³⁺ and Tm³⁺. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 674, p. 245-251, 2016.
- MARQUES, A.P.A., MOTTA, F.V., LEITE, E.R., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., E. Longo, DE MELO, D.M.A. Evolution of photoluminescence as a function of the structural order or disorder in CaMoO₄nanopowders, **Journal Applied Physics**, v. 104, p. 043505, 2008.

MASON, T. J., LORIMER, J. P. Sonochemistry: Theory, **Applications and Uses of Ultrasound in Chemistry**, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK, 2002.

McCamy, C. S. Correlated Color Temperature as an Explicit Function of Chromaticity Coordinates, **Color Research e Application**, v. 17, p. 142- 144, 1992.

MIKHAILIK, V.B., KRAUS, H., WAHL, D., EHRENBERG, H., MYKHAYLYK, M.S, Nucl. Instrum. Optical and luminescence studies of ZnMoO₄ using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A**, v. 562, p. 513-516, 2006.

MODEC, B. Acetato complexes of molybdenum(V): A novel tetranuclear core based on the metal–metal bonded [Mo₂O₄]²⁺ units. **Inorganica Chimica Acta**, v. 361, p. 2863, 2008.

MOGHTADA, A., ASHIRI, R. Nanocrystals of XTiO₃ (X= Ba, Sr, Ni, Ba_xTi_{1-x}) materials obtained through a rapid one-step methodology at 50° C, **Ultrason. Sonochem.** v. 26, p. 293–304, 2015.

MOGHTADA, A., ASHIRI, R. Enhancing the formation of tetragonal phase in perovskite nanocrystals using an ultrasound assisted wet chemical method, **Ultrason. Sonochem.** v. 33 p. 141–149, 2016.

NAIDU, S. A.; BOUDIN, S.; VARADARAJU, U.V.; RAVEAU, B. Photoluminescence properties of rare earths (Eu, Tb, Dy and Tm) activated NaInWO wolframite host lattice. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 185, p. 187-190, 2012.

NOGUERA, C., GONIAKOWSKI, J. Polarity in oxide nano-objects, **Chemical Reviews**, v. 113, p. 4073–4105, 2013.

OLIVEIRA, M.C., GRACIA, L., ASSIS, M., ROSA, I. L.V., CARMO GURGEL, M.F, LONGO, E., ANDRES, J. Mechanism of photoluminescence in intrinsically disordered CaZrO₃ crystals: First principles modeling of the excited electronic states. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 722, p. 981-995, 2017.

OLIVEIRA, M.C., GRACIA, L., NOGUEIRA, I.C., CARMO GURGEL, M.F., MERCURY, J.M.R., LONGO, E., ANDRÉS, J. Synthesis and morphological

transformation of BaWO₄ crystals: experimental and theoretical insights.

Ceramics International, v. 42, p. 10913–10921, 2016.

PACKIYARAJ, P., THANGADURAI, P. Structural and photoluminescence studies of Eu³⁺ doped cubic Y₂O₃ nanophosphors. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 997-1003, 2014.

PAL, M., PAL, U., GRACIA, M. J., JIMÉNEZ, Y., PEREZ-RODRIGUEZ, F. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO₂: Eu nanophosphors. **Nanoscale Research Letters**, v. 7, p. 1, 2012.

PAVANI, K., RAMANAN, A. Influence of 2-Aminopyridine on the Formation of Molybdates under Hydrothermal Conditions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 15, p. 3080–3087, 2005.

QUIRINO, W. G. **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β- dicetonatos de Terras-Raras**. Tese (Doutorado) Departamento de Física, PUC, Rio de Janeiro, 2007.

RAJ, A. M. E. S., MALLIKA, C., SWAMINATHAN, K., SREEDHARAN, O.M., NAGARAJA, K. S. Zinc(II) oxide–zinc(II) molybdate composite humidity sensor, **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 81, p. 229–236, 2002.

RAN, W., WANG, L., ZHANG, W., LI, F., JIANG, H., LI, W., SU, L., HOUZONG, R., PANA, X. e SHI, J. A super energy transfer process based S-shaped cluster in ZnMoO₄ phosphors: theoretical and experimental investigation. **Journal Materials Chemistry C**, v. 3, p. 8344, 2015.

RATNAM, B.V., JAYASIMHADRI, M., JANG, K., LEE, H.S., SOUNG-SOO, Y., JEONG, J.H. White Emission from NaCaPO₄:Dy³⁺ Phosphor for Ultraviolet Based White Light Emitting Diodes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, p.3857, 2010.

REICHELDT, W., WEBER, T., SOHNEL, T., DABRITZ. Mischkristallbildung in System CuMoO₄/ZnMoO₄. **Allg. Chem.**, v. 626, p. 2020, 2000.

ROBERTSON, R. Computation of correlated color temperature and distribution temperature, **Journal of the Optical Society of America**, v. 58, p. 1528, 1968.

ROCA, R. A., SCZANCOSKI, J. C., NOGUEIRA, I. C., FABBRO, M. T., ALVES, H. C., GRACIA, L., SANTOS, L. P. S., DE SOUSA, C. P., ANDRÉS,

J., LUZ, G. E. Luz, Longo, E., Cavalcante, L. S. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and theoretical insights, **Catalysis Science & Technology**, v. 5, p. 4091, 2015.

RUIZ-FUERTES, J., LOPEZ-MORENO, S., LOPEZ-SOLANO, J., ERRANDONEA, D., SEGURA, A., LACOMBA-PERALES, R., MUNOZ, A., RADESCU, S., RODRIGUEZ-HERMANDEZ, P., NAGORNAYA, L.L., TU, C.Y. Pressure effects on the electronics and optical properties of AWO₄ wolframites (A = Cd, Mg, Mn and Zn): the distinctive behavior of multiferroic MnWO₄. **Physical Review B**, v. 86, p. 125202, 2012.

RUNOWSKI, M. Color-tunable up-conversion emission of luminescent-plasmonic, core/shell nanomaterials – KY₃F₁₀: Yb³⁺, Tm³⁺/SiO₂-NH₂/Au. **Journal Luminescence**, v. 186, p. 199, 2017.

RYU, J.H., YOON, J.W., LIM, C.S., SHIM, K.B. Microwave-assisted synthesis of barium molybdate by a citrate complex method and oriented aggregation. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 1468, 2005.

SANCHETI, S.V., GOGATE, P. R. A review of engineering aspects of intensification of chemical synthesis using ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 36, p. 527–543, 2017.

SCHUBERTAND, E.F. e KIM, J.K., Solid-state light sources getting samrt. **Science**, v. 308, p. 1274, 2005.

SCZANCOSKI, J.C., CAVALCANTE, L.S., MARANA, N.L., DA SILVA, R.O., TRANQUILIN, R.L., JOYA, M.R., PIZANI, P.S., VARELA, J.A., SAMBRANO, J.R., SIU LI, M., LONGO, E., ANDRÉS, J. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. **Current Applied Physics**, v. 10, p. 614– 624, 2010.

SHAHRI, Z., BAZARGANIPOUR, M., SALAVATI- NIASARI, M. Controllable synthesis of novel zinc molybdate rod-like nanostructures via simple surfactant-free precipitation route. **Superlattices and Microstructures**, v. 63, p. 258, 2013.

SINGH, L.R., NINGTHOUJAM, R.S., SUDARSAN, V., SRIVASTAVA, I., DORENDRAJIT, S., DEY, G.K., KULSHRESHTHA, S.K. Luminescence study on

Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects. **Nanotechnology**, v. 19, p. 055201, 2008.

SINGH, V., RAI, V.K., SINGH, N., PATHAK, M.S., RATHAIAH, M., PATEL, V., SINGH, P. K., DHOBLE, S.J. Visible upconversion in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped LaAlO₃ phosphors. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 171, p. 229, 2017.

SOHNEL, T., REICHEL, W., OPPERMANN, H., MATTAUCH, A., ANORG, Z. Zum System Zn/Mo/O. I. Phasenbestand und Eigenschaften der ternären Zinkmolybdate; Struktur von Zn₃Mo₂O₉. **Allg. Chem.**, v. 622, p.1274, 1996.

SPASSKY, D., VASILEV, A., KAMENSKIKH, I., KOLOBANOV, V., MIKHAILIN, V., SAVON, A., IVLEVA, L., VORONINA, R., BEREZOVSKAYA, L. Luminescence investigation of zinc molybdate single crystals, **Physica Status Solidi**, v. 206, p.1579, 2009.

SPASSKY, D., VASILEV, A., KAMENSKIKH, I., MIKHAILIN, V SAVON, A., HIZHNYI, Y.A., NEDILKO, S.G., LYKOV, P.A. Electronic structure and luminescence mechanisms in ZnMoO₄ crystals. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 23, p. 365501, 2011.

SPEGHINI, A. E BETTINELLI, M. Preparation, structural characterization and luminescence properties of Eu³⁺-doped nanocrystalline ZrO₂. **Journal Materials Research**, v. 20, p. 2780-2789, 2005.

STACHOWICZ, M., KOZANECKI, A., MA, C.-G., BRIK, M.G., LIN, J.Y., JIANG, H, ZAVADA, J.M. Crystal field analysis of rare-earth ions energy levels in GaN. **Optical Materials** v. 37, p. 165, 2014.

STRUMPEL, C., McCANN, M., BEAUCARNE, G., ARKHIPOV, V., SLAOUI, A., SVRCEK, V., DEL CANIZO, C., TOBIAS, I. Modifying the solar spectrum to enhance silicon solar cell efficiency An overview of available materials. **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 91, p. 238, 2007.

THAKUR, J.; DUTRA, D.; BAGLA, H.; TYAGI, A. Effect of Host Structure and Concentration on the Luminescence of Eu³⁺ and Tb³⁺ in Borate Phosphors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 95, p. 696, 2012.

TOMPSETT, D.A., PARKER, S.C., BRUCE, P.G., ISLAM, M.S. Nanostructuring of α -MnO₂: the important role of surface to bulk ion migration, **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 536–541, 2013.

TSAI, M.T.; CHANG, Y.S.; HUANG, I.B.; PAN, B.Y. Luminescent and structural properties of manganese-doped zinc aluminate spinel nanocrystals. **Ceramics International**, v. 39, p. 3691-3697, 2013.

UOYAMA, H., GOUSHI, K., SHIZU, K., NOMURA, H., ADACHI, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. **Nature**, v. 492, p. 234-238, 2012.

VALIDZIC, I.L., SAVIC, T.D., KRSMANOVIC, R.M., JOVANONIC, D.J., NOVAKOVIC, M.M., POPOVIC, M.C. COMOR, M.I. Synthesis, strong room temperature PL and photocatalytic activity of ZnO/ZnWO₄ rod-like nanoparticles. **Materials Science and Engineering B.**, v. 177, 645, 2012.

VAN DER ENDE, B. M., AARTS, L., MEIJERINK, A. Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 47, p. 11081, 2009.

VBHANASE, B. A., DARDA, N. S., VEERKAR, N. C., SHENDE, A.S., SATPUTE, S. R. e SONAWANE, S. R. Ultrasound assisted synthesis of PANI/ZMO nanocomposite for simultaneous improvement in anticorrosion, physico-chemical properties and its application in gas sensing. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 24, p. 87, 2015.

VENTIERI, A. **Síntese e caracterização de aluminatos de cálcio e lítio dopados com terras raras para uso como detectores de radiações ionizantes.** Tese (doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2016.

VERMA, A., SHARMA, S.K. Down-conversion from Er³⁺- Yb³⁺codoped CaMoO₄ phosphor: A spectral conversion to improve solar cell efficiency. **Ceramics International**, v. 43, p. 8879, 2017.

VIDYA, Y.S., ANANTHARAJU, K.S., NAGABHUSHANA, H., SHARMA, S.C., NAGASWARUPA, H.P., PRASHANTHA, S.C., SHIVAKUMARA, C.

Combustion synthesized tetragonal ZrO₂: Eu³⁺ nanophosphors: Structural and photoluminescence studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 135, p. 241–251, 2015.

- VONCKEN, J.H.L. The Rare Earth Elements: An introduction, **SpringerBriefs in Earth Sciences**, 2016.
- WANG, D., HUANG, M., ZHUANG, Y., JIA, H.L., SUN, J., GUAN, M. Phase- and Morphology-Controlled Synthesis of Zinc Molybdate for Excellent Photocatalytic Property, **European Journal of Inorganic Chemistry**, v.16, p. 4939-4946, 2017.
- WANG, F., LIU, X.G. Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals. **Chemical Society Reviews**, v. 38, p. 976, 2009.
- WANG, J., XU, C., LV, G. Formation processes of CuCl and regenerated Cu crystals on bronze surfaces in neutral and acidic media, **Applied Surface Science**, v. 252, p. 6294–6303, 2006.
- WANG, W.N., KAIHATSU, Y., ISKANDAR, F., OKUUAMA, K. Highly Luminous Hollow Chloroapatite Phosphors Formed by a Template-Free Aerosol Route for Solid-State Lighting. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 4685, 2009.
- WANG., W.N., WIDIYASTUTI, W., OGI, T., LENGGORO, I. W., e OKUYAMA, K. Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 1723-1730, 2007.
- WOOD, D. L., TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, p. 3144- 3151, 1972.
- WU, T.Y. et al. Advance in Ultrasound Technology for Environmental Remediation, SpringerBriefs in Green Chemistry of Sustainability, 2013
- WU, W. Y.; KUNG, W. Y.; TING, J. M. Effect of pH Values on the Morphology of Zinc Oxide Nanostructures and their Photoluminescence Spectra, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, p. 699, 2011.
- WU, X.Y., DU, J., LI, H.B., ZHANG, M.F., XI, B.J., FAN, H., ZHU, Y.C., QIAN, Y.T. Aqueous Mineralization Process to Synthesize Uniform Shuttle-Like BaMoO₄ Microcrystals at Room Temperature, **Journal Solid State Chem.** v. 180, p.3288–3295, 2007.
- WULFF, G. On the question of speed of growth and dissolution of crystal surfaces, **Z. Kristallogr.** v. 34, p. 449–530, 1901.

XIA, Y., XIA, X., PENG, H.-C. Shape-controlled synthesis of colloidal metal nanocrystals: thermodynamic versus kinetic products, **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, p. 7947–7966, 2015.

XIAO, Y., WU, D., JIANG, Y., LIU, N., LIU, J., JIANG, K. Nano-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow spheres with enhanced photoluminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 5755, 2011.

XIAO, Y., WU, D., JIANG, Y., LIU, N., LIU, J., JIANG, K. Nano-sized $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ hollow spheres with enhanced photoluminescence properties, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 509, p. 5755-5760, 2011.

XU, H. e SUSLICK, H. S. Sonochemical Preparation of Functionalized Graphenes. **J. Am. Chem. Soc.** v. 133, p.9148-9151, 2011.

Yang, Z., Li, X., Guan, L., Guo, Q. A new yellowish green luminescent material $\text{SrMoO}_4:\text{Tb}^{3+}$. **Materials Letters**, v. 63, p.1096, 2009.

YU, L., NOGAMI, M. The synthesis and photoluminescent properties of one-dimensional $\text{ZnMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanocrystals. **Materials Letters**, v. 64, p. 1644–1646, 2010.

YUKHNO, E. K., BASHKIROV, L. A., PERSHUKOVICH, P. P., KANDIDATOVA, I. N., PETROV, G. S., MIRONOVA-ULMANE, N., SARAPOVSKIS, A. Excitation and photoluminescence spectra of single- and non-single-phased phosphors based on LaInO_3 doped with Dy^{3+} , Ho^{3+} activators and Sb^{3+} probable sensitizer. **Journal of Luminescence**, v. 190, p. 298-308, 2017.

ZAERA, F. New challenges in heterogeneous catalysis for the 21st century, **Catalysis Letters**, v. 142, p. 501–516, 2012.

ZHAI, B., MA, Q. I., YANG, L., HUANG, Y.M. Growth of ZnMoO_4 nanowires via vapor deposition in air. **Materials Letters**, v. 188, p. 119, 2017.

ZHAI, B.G., HUANG, Y.M. Effect of post sintering temperature on the morphology and photoluminescence of co-precipitation derived ZnMoO_4 microcrystals, *Optoelectronic Materials* v. 1, p. 50-56, 2016.

ZHAI, B.G., YANG, L., LI, J.S., HUANG, Y.M. Density functional calculations on the electronic structures of triclinic ZnMoO_4 . **Optoelectronic Materials**, v. 1, p. 43-49, 2016.

- ZHANG, G., YU, S., YANG, Y., JIANG, W., ZHANG, S., HUANG, B. Synthesis, morphology and phase transition of the zinc molybdates $ZMO \cdot 0.8H_2O/a-ZMO/ZMO$ by hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 312, p.1866, 2010.
- ZHANG, J., ZHAO, T., ZOU, L., GAN, S. Ultrasound-assisted precipitation synthesis of $PbMoO_4$ and $PbMoO_4: Eu^{3+}$ nanocrystals and photoluminescence properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 314, p. 35, 2016.
- Zhang, Y et al. Synthesis of crystalline $SrMoO_4$ nanowires from polyoxometalates. **Solid State Commun**. 133, p. 759–763, 2005. Zhang, G et al. Preparation, structural and optical properties of AWO_4 (A = Ca, Ba, Sr) nanofilms. **Materials Science and Engineering: B**,v. 128, p. 254–259, 2006.
- ZHOU, L. Y., WEI, J. S., GONG, F. Z., HUANG, J. L., YI, L. H. A potential red phosphor $ZnMoO_4:Eu^{3+}$ for light-emitting diode application, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, p. 1337-1341, 2008.
- ZHOU, Y., ZHANG, Z., CHU, Y., PAN, Y., YOU, M.J., ZHENG, T.T., XU, J.Y. Phase transition and photoluminescence properties of Eu^{3+} -doped $ZnMoO_4$ red phosphors. **Science China Technological Science**, v.60, p. 1473–1479, 2017.