

FOTOLUMINESCÊNCIA E ADSORÇÃO DE CO₂ EM NANOPARTÍCULAS DE CaTiO₃ DOPADAS COM LANTÂNIO

Rosana F. Gonçalves, Neftalí L. V. Carreño, Márcia Tsuyama Escote, Kírian Pimenta Lopes, Antoninho Valentini, Edson R. Leite e Elson Longo*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP

Marco A. Machado

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 12/6/03; aceito em 27/5/04; publicado na web em 27/8/04

PHOTOLUMINESCENCE AND CO₂ ABSORPTION ON LANTHANUM DOPED CaTiO₃ NANOPARTICLES. Ca_{1-x}La_xTiO₃ powders were prepared by the polymeric precursor method. X-ray diffraction (XRD), FT-Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM), and N₂ and CO₂ adsorption were used for the microstructural and surface characterization of the powders. Room temperature photoluminescence (PL) was observed in Ca_{1-x}La_xTiO₃ amorphous particles. The PL intensity of these powders was found to be dependent on the lanthanum molar concentration.

Keywords: CaTiO₃; lanthanum; photoluminescence; CO₂ adsorption.

INTRODUÇÃO

A estrutura da matéria condensada é ditada pelo arranjo eletrônico e este, por sua vez, dita as propriedades do sistema nas suas interações com campos externos, elétricos, magnéticos ou com a própria luz. O conhecimento destas propriedades tem permitido a construção de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos variados, de diodos e transistores a lasers, de diodos emissores de luz a sensores de gases.

O desenvolvimento de materiais semicondutores com propriedades ópticas ativas, tais como fotoluminescência (FL), eletroluminescência (EL) e propriedades ópticas não-lineares, pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos que apresentem melhor desempenho. Semicondutores amorfos podem substituir semicondutores monocristalinos em uma série de aplicações, em particular quando o fator custo é importante ou nos casos em que a dimensão do dispositivo é fator limitante. Semicondutores de banda larga (3,0-4,0 eV) do tipo ATiO₃, para A= Ca, Sr, Ba, Pb apresentam forte FL na região do visível, quando este composto está no estado amorfo. Estudos mais detalhados destes materiais, processados quimicamente pelo método dos precursores poliméricos, mostram que existe uma relação íntima entre FL e seu estado amorfo. Nestes casos não se trata de uma simples transição eletrônica, pois o comprimento de onda de emissão depende do comprimento de onda de excitação, sendo esta dependência linear¹⁻³.

Titanato de cálcio

O titanato de cálcio CaTiO₃ é um material de estrutura perovskita do tipo ABO₃ com o cátion B sendo o Ti e o cátion A sendo o Ca. Esta cerâmica não apresenta anisotropia e sua estrutura é cúbica acima da temperatura de 1580 K, tetragonal entre 1380 e 1500 K e ortorrômbica abaixo de 1380 K^{4,5}. Porém Coates e McMillan⁶ mostraram que a estrutura perovskita cúbica poderia ser obtida à temperatura ambiente, quando o CaTiO₃ é dopado com impurezas aceitadoras.

O titanato de cálcio é usado como um elemento de resistor com sensibilidade térmica, devido a seu coeficiente de temperatura negativo, além de ser um material refratário com alta resistência à corrosão com soluções cáusticas⁷.

Houve significantes avanços na síntese química de cerâmicas avançadas usando técnicas tais como sol-gel, coprecipitação, síntese hidrotérmica e método dos precursores poliméricos⁸. Por outro lado, em ciência e tecnologia dos materiais o entendimento do estado químico dos dopantes e das reações induzidas pelos dopantes também é um fator muito importante. Alguns materiais obtidos por dopagem do CaTiO₃ foram reportados na literatura tais como (Ca,Pb)TiO₃, (Ca,Y)TiO₃, (Ca,Nb)TiO₃, (Ca,Sr)TiO₃, (Ca,Fe)TiO₃⁹⁻¹³. Estes compostos apresentam importantes propriedades estruturais, elétricas e ópticas e por isso são de grande interesse científico e tecnológico.

Neste trabalho é apresentada a influência de diferentes concentrações do cátion La nas propriedades microestruturais, ópticas (fotoluminescência) e superficiais (adsorção química de CO₂) do CaTiO₃, obtidas por processos químicos.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese das resinas Ca_{1-x}La_xTiO₃

Para a obtenção do CaTiO₃ (relação estequiométrica entre Ca:Ti de 1:1), o carbonato de cálcio foi utilizado como fonte de cálcio, sendo este adicionado ao citrato de titânio, mantendo a temperatura do meio reacional em torno de 90 °C e agitação constante. Em seguida o etileno glicol é adicionado na proporção em massa de ácido cítrico/etilenglicol (AC/EG) de 60/40, promovendo a polimerização. A solução foi mantida sob agitação a 60-90 °C para evaporação do excesso de água e ajuste da viscosidade.

Utilizando-se as mesmas reações já descritas, foi possível obter o titanato de cálcio dopado com lantânio substituindo-se gradativa e estequiometricamente o cálcio pelo lantânio. Foi utilizado óxido de lantânio-La₂O₃ (Aldrich) como fonte de lantânio para a dopagem (0 a 27% em mol) do material CaTiO₃, o qual foi adicionado à solução de citrato de titânio e cálcio.

Preparação dos pós

As resinas foram colocadas em um bquer e mantidas sob aquecimento para evaporação do solvente até que se tornassem bastante viscosas, o suficiente para serem submetidas à pré-calcinação. Cada resi-

*e-mail: dels@power.ufscar.br

na foi pré-calcinada a 300 °C por 2 h para que ocorresse o início da pirólise do poliéster. O material foi desaglomerado com o auxílio de almofariz e pistilo, obtendo-se o pó. Em seguida, esses pós foram calcinados a 300 °C por aproximadamente 4 h, para eliminação de resíduos orgânicos e posterior tratamento térmico em forno lacrado, do tipo tubo com fluxo de oxigênio e tratado termicamente a diferentes temperaturas entre 450 e 700 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min sob atmosfera de O₂, com fluxo de 1 cm³/min, sendo posteriormente resfriado até a temperatura ambiente com taxa de 10 °C/min.

Instrumentação

Para a caracterização por difração de raios-X, foi utilizado um difratômetro Siemens D5000, usando a radiação K α do Cu e monocromador de grafite. As medidas de área superficial específica (BET) e adsorção de CO₂ foram obtidas no aparelho Autosorb-1C (Quantachrome Instruments).

Para acompanhar as etapas de decomposição térmica os pós foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e por calorimetria diferencial exploratória (DSC) (Netzsch, STA409).

As medidas de fotoluminescência (FL) foram feitas em um equipamento U1000 Jobin-Yvon com duplo monocromador acoplado a um fotomultiplicador de GaAs resfriado e um sistema convencional de fotocontagem. A linha de comprimento de onda igual a 488 nm com potência do laser foi mantida a 200 mW. A fonte de excitação foi um laser de íon argônio e para evitar superaquecimento da amostra foi utilizada uma lente cilíndrica. Todas as medidas foram obtidas em temperatura ambiente.

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas no RFS/100 Bruker FT-Raman com um laser Nd:YVO₄, com comprimento de onda de 1064 nm, potência de 120 mW e a resolução espectral de 4 cm⁻¹. Essas medidas foram obtidas à temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização morfológica do CaTiO₃ dopado com La

A Figura 1 apresenta as progressivas modificações da fase cristalina dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 700 °C, durante 4 h, acompanhadas por difração de raios-X. Na Tabela 1 nota-se o aumento do tamanho de cristalito, em consequência da adição do dopante lantânio na matriz CaTiO₃ com estrutura do tipo ortorrômbica. Uma modificação progressiva e significativa dos planos cristalinos do CaTiO₃ puro ocorreu em função do aumento da concentração de La. Esta mudança pode ser notada principalmente nos picos referentes aos planos cristalográficos 101 (δ), 031 (*), os quais são mais intensos no CaTiO₃ puro e diminuem em intensidade com o aumento da concentração de La. Por outro lado, a posição do pico 121 desloca-se para valores menores que 2 θ , devido aos átomos de La que substituem parcialmente a posição do cálcio na estrutura perovskita do CaTiO₃.

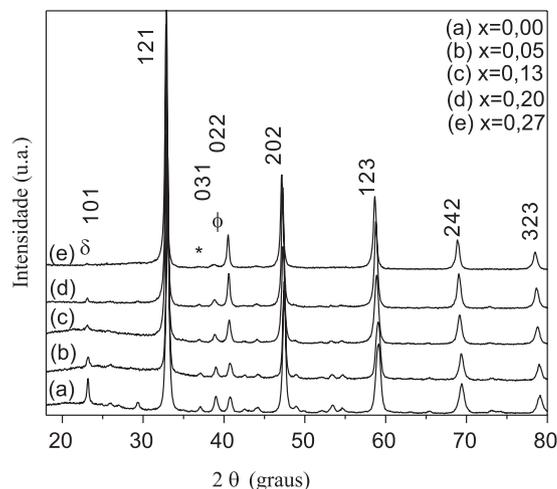


Figura 1. Análises de difração de raios-X dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 700 °C durante 4 h

De acordo com o esperado não foi observada a formação de uma possível segunda fase como o óxido de lantânio (La₂O₃) e, no entanto, deve-se ressaltar que o método químico utilizado propicia uma solução homogênea e um alto grau de estequiometria com relação aos métodos tradicionais.

Em adição ao acompanhamento feito por difração de raios-X, foram realizadas análises por espectroscopia Raman das amostras cristalinas Ca_{1-x}La_xTiO₃ (Figura 2).

Nenhum estudo Raman existe, pelo nosso conhecimento, em sistemas CLT em função da concentração de lantânio. A espectroscopia

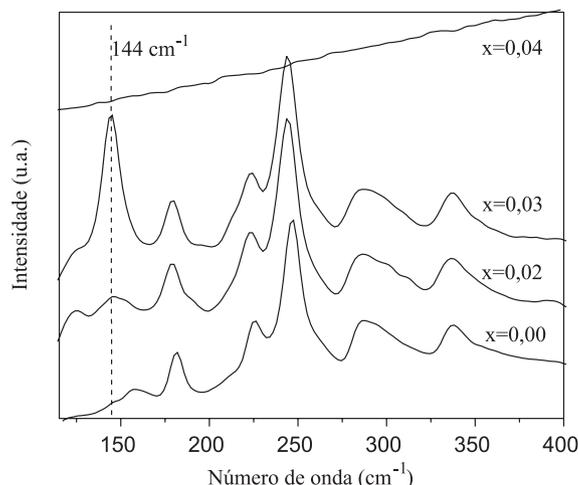


Figura 2. Espectroscopia Raman dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 700 °C (com fase cristalina)

Tabela 1. Análises de tamanho de cristalito, área superficial específica e tamanho de partícula dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 450 °C (com fase amorfa) e 700 °C (com fase cristalina)

Amostras	Tamanho de cristalito (nm)		Área superficial específica (m ² /g)		Tamanho de partícula (nm)	
	700 °C	450 °C	450 °C	700 °C	450 °C	700 °C
CaTiO ₃	21,1	57,0	56,0	25,7	26,1	
Ca _{0,95} La _{0,05} TiO ₃	25,2	34,0	30,0	41,8	47,4	
Ca _{0,87} La _{0,13} TiO ₃	26,9	26,0	19,0	52,3	71,5	
Ca _{0,80} La _{0,20} TiO ₃	35,2	44,0	40,0	29,8	32,7	
Ca _{0,73} La _{0,27} TiO ₃	39,0	39,0	51,0	32,4	24,7	

Raman é uma técnica sensível à ordem a curta distância e fornece informações de pequenas distorções estruturais. O pequeno deslocamento das bandas para valores menores de frequência pode estar relacionado com mudanças na distância das ligações Ca(La) devido à incorporação do lantânio na rede CaTiO_3 .

Os resultados de Raman indicam uma ordem estrutural a curta distância para os compostos $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($x \geq 0,04$), pois os modos vibracionais da fase ortorrômbica CaTiO_3 tendem a desaparecer a partir da composição $\text{Ca}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{TiO}_3$.

Também é importante destacar que um novo modo vibracional foi observado (número de onda de 144 cm^{-1}) na amostra $\text{Ca}_{0,97}\text{La}_{0,03}\text{TiO}_3$ em relação à amostra de CaTiO_3 puro.

Os valores de área superficial específica (S_{BET}) ilustrados na Tabela 1 foram usados para obtenção dos respectivos tamanhos de partícula (P_s), a partir da Equação 1, onde ρ_T corresponde à densidade do material:

$$P_s = \frac{6000}{\rho_T \cdot S_{\text{BET}}} \quad (1)$$

Inicialmente foi observado, tanto no material amorfo como no cristalino, um aumento progressivo do tamanho de partícula, contudo, em concentrações superiores a 13% em mol do dopante La ocorre uma diminuição do tamanho de partícula. Este fato foi relacionado aos defeitos promovidos pela elevada concentração de dopante nas amostras à base de titanato de cálcio.

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciou que o material cerâmico dopado com concentrações iguais ou inferiores a 5% em mol de La apresentou planos cristalográficos orientados em uma única direção, típicos de um material monocristalino, como pode ser observado pela imagem referente ao padrão de difração da amostra de CaTiO_3 (Figura 3a). A imagem de campo claro da amostra $\text{Ca}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_3$ ilustra as partículas nanométricas (pontos escuros) obtidas pelo método dos precursores poliméricos, Figura 3b.

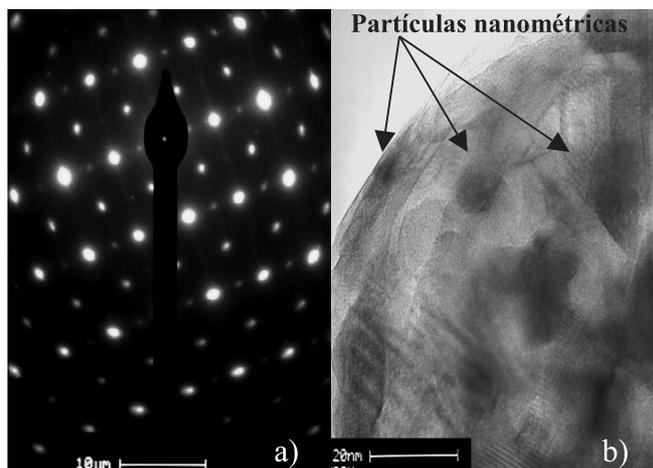


Figura 3. Análises por microscopia eletrônica de transmissão (MET): a) padrão de difração de CaTiO_3 e b) imagens de campo claro de $\text{Ca}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_3$

A textura dos pós cerâmicos amorfos e cristalinos (Figura 4) é obtida por intermédio da distribuição do tamanho médio dos poros. Observa-se que o tamanho médio dos poros dos pós cerâmicos calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, com estrutura amorfa (Figura 4a), é pouco afetado com a adição de lantânio e sugere a presença de mesoporos. O aumento da temperatura de calcinação e da concentração de La nas amostras conduziu à formação de um material contendo poros com dimensões que variam entre $20\text{-}150 \text{ \AA}$, típicos de materiais com mesoporos e macroporos (Figura 4b).

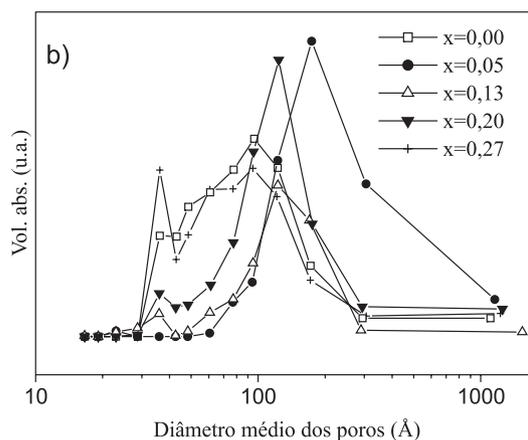
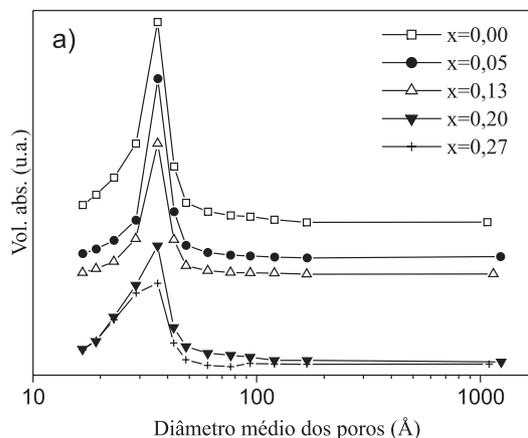


Figura 4. Distribuição do tamanho médio dos poros dos pós $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$: a) calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (com fase amorfa) e b) $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (com fase cristalina)

Propriedades ópticas

A Figura 5 ilustra os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente, obtidos para o material amorfo calcinado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Uma alta intensidade de fotoluminescência é observada nas amostras dopadas com La, quando comparadas com o espectro do CaTiO_3 não dopado. A maior intensidade de fotoluminescência foi observada para a amostra $\text{Ca}_{0,95}\text{La}_{0,13}\text{TiO}_3$ e todas as curvas apresentam uma intensidade máxima em 584 nm .

Uma diminuição na intensidade de fotoluminescência ocorre para a amostra $\text{Ca}_{0,80}\text{La}_{0,20}\text{TiO}_3$. Este fato pode estar associado com um

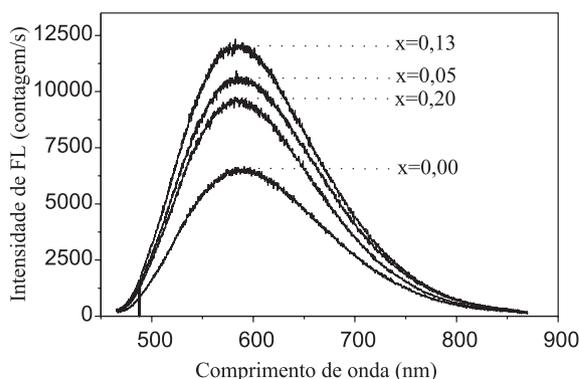


Figura 5. Fotoluminescência (FL) dos pós $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$, calcinados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ (com fase amorfa)

possível ordenamento do material, já discutido em estudos anteriores em que Rangel *et al.*¹⁴ obtiveram filmes finos de PbTiO₃ dopados com La. Os autores observaram que as propriedades fotoluminescentes destes materiais são fortemente alteradas com altas concentrações de La. O comprimento de onda correspondente à máxima intensidade FL normalizada também é influenciado pela concentração do dopante. Isto sugere que a substituição do cálcio pelo lantânio promove um aumento no “gap” (barreira de energia entre a banda de valência e a banda de condução) do material. Um início de cristalização diminui a desordem do material eliminando os defeitos e, conseqüentemente, provoca um decréscimo na emissão fotoluminescente. A Tabela 2 apresenta os valores de “gap” dos pós de CaTiO₃ puro e dopado com La, cristalinos e amorfos, determinados a partir das curvas de absorvâncias em função do comprimento de onda (equação de Tauc)¹⁵, em que se observa sempre um valor de “gap” menor no material amorfo devido à criação de novos estados eletrônicos na região entre a banda de valência e a banda de condução. Estudos teóricos realizados por Pontes *et al.*¹⁶ mostraram significativas diferenças entre as densidades eletrônicas, do estado amorfo e cristalino do CaTiO₃, que foram diretamente relacionadas ao fenômeno de fotoluminescência observado neste material.

Tabela 2. Valores de “gap” dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 450 °C (com fase amorfa) e 700 °C (com fase cristalina)

Amostras	Egap (eV) dos pós amorfos 450 °C	Egap (eV) dos pós cristalinos 700 °C
CaTiO ₃	2,19	3,16
Ca _{0,95} La _{0,05} TiO ₃	2,21	3,32
Ca _{0,87} La _{0,13} TiO ₃	2,25	3,40
Ca _{0,80} La _{0,20} TiO ₃	2,59	3,41
Ca _{0,73} La _{0,27} TiO ₃	2,61	3,47

Análise química da superfície dos Ca_{1-x}La_xTiO₃ por adsorção de CO₂

A adsorção de CO₂ vem sendo usada para analisar anomalias na superfície das perovskitas, que ocorrem em função da formação de espécies de carbonatos. Estas, sendo moléculas polares, podem induzir um momento de dipolo que interage com a polarização elétrica nos domínios da superfície de materiais ferroelétricos. Essas mudanças estruturais na superfície devido às transições de fase, também refletem em mudança na basicidade dessa superfície, como resultado de uma configuração diferente das cargas superficiais^{17,18}. As análises da adsorção de CO₂ nas amostras dos pós à base de CaTiO₃ e lantânio mostraram diferentes adsorções químicas de CO₂ (ou sítios básicos), que podem ser sítios fortes ou fracos. Os valores de adsorção de CO₂ irreversível sugerem a presença de sítios básicos fortes, que são afetados significativamente com a adição de lantânio (Tabela 3).

As caracterizações físicas e químicas, obtidas por espectroscopia Raman, difração de raios-X, MET, BET, e adsorção química de CO₂ dos pós a base de CaTiO₃ e lantânio, ilustraram as principais modificações promovidas com a adição de La, que são responsáveis pela obtenção de uma solução sólida com propriedades fotoluminescentes satisfatórias em temperatura ambiente.

Tabela 3. Análises de adsorção química de CO₂ dos pós Ca_{1-x}La_xTiO₃, calcinados a 700 °C (com fase cristalina)

Amostras	Ads. Total de CO ₂ (μmol/m ²) pós cristalinos 700 °C	Ads. de CO ₂ Irreversível (μmol/m ²) pós cristalinos 700 °C
CaTiO ₃	4,7	2,0
Ca _{0,95} La _{0,05} TiO ₃	6,6	1,5
Ca _{0,87} La _{0,13} TiO ₃	8,4	2,3
Ca _{0,80} La _{0,20} TiO ₃	2,8	1,2
Ca _{0,73} La _{0,27} TiO ₃	3,6	1,9

CONCLUSÃO

O estudo com os materiais Ca_{1-x}La_xTiO₃ sintetizados pelo método dos precursores poliméricos mostrou que este método de síntese proporciona a obtenção de partículas nanométricas, o que foi bastante satisfatório. Mudanças importantes na superfície básica das amostras Ca_{1-x}La_xTiO₃ foram verificadas por adsorção química de CO₂. Uma ordem local, a curta distância, resultante da substituição parcial do cálcio pelo lantânio no material titanato de cálcio, pode ser vista por espectroscopia Raman. A presença do lantânio na rede CaTiO₃ apresentou também melhoras na intensidade das propriedades fotoluminescentes deste material amorfo.

REFERÊNCIAS

- Pizani, P. S.; Leite, E. R.; Pontes, F. M.; Paris, E. C.; Rangel, J. H.; Lee, E.; Longo, E.; Delega, E. P.; Varela, J. A.; *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 824.
- Leite, E. R.; Pizzani, P. S.; Ponte, F. M.; Paris, E. C.; Paskocimas, C. A.; Lee, E.; Longo, E.; Matelaro, V.; Varela, J. A.; *Adv. Mater. Opt. Electr.* **2000**, *10*, 235.
- Nguyen, T. Q.; Wu, J.; Doan, V.; Shwartz, B. J.; *Science* **2000**, *288*, 652.
- Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; Chakoumakos, B. C.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* **1999**, *59*, 4023.
- Kennedy, B. J.; Howard, C. J.; Chakoumakos, B. C.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* **1999**, *11*, 1479.
- Coates, R. V.; McMillian, J. W.; *J. Appl. Chem.* **1964**, *14*, 346.
- Mi, G.; Murakami, Y.; Shindo, D.; Saito, F.; *Powder Technol.* **1999**, *104*, 75.
- Yoshimura, M.; Asai, O.; Cho, W. S.; Yashima, M.; Suzuki, Y.; Kakihana, M.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *265*, 132.
- Goo, E.; Ganesh, R.; *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 653.
- Ueda, K.; Yanagi, H.; Hosono, H.; Kawazoe, H.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* **1997**, *56*, 12999.
- Yoshimura, M.; Asai, O.; Cho, W. S.; Yashima, M.; Suzuki, Y.; Kakihana, M.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *265*, 132.
- Dunyushkina, L. A.; Demin, A. K.; Zhuravlev, B. V.; *Solid State Ionics* **1999**, *116*, 85.
- Huang, C. L.; Tsai, J. T.; Chen, Y. B.; *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 547.
- Rangel, J. H.; Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Longo, E.; Campos, C. E. M.; Lanciotti, F.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; *J. Lumin.* **2002**, *99*, 7.
- Wood, D. L.; Tauc, J.; *Phys. Rev.* **1972**, *5*, 3144.
- Pontes, F. M.; Pinheiro, C. D.; Longo, E.; Leite, E. R.; Lazaro, S. R.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Boschi, T. M.; Lanciotti, F.; *Mater. Chem. Phys.* **2002**, *78*, 227.
- Cabrera, A. L.; Vargas, F.; Albers, J. J.; *Surf Sci.* **1995**, *36*, 280.
- Cabrera, A. L.; Vargas, F.; Zárate, R. A.; Cabrera, G. B.; Espinosa-Gangas, J.; *J. Phys. Chem. Solids* **2001**, *62*, 927.