

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Jéssica Ivone Viegas

**SILICATOS E GERMANATOS DE TERRAS RARAS:**

**Propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais dos sistemas  $\text{Sr}_2\text{RE}_3(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  
 $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$**

Belo Horizonte

2024

UFMG/ICEX/DQ. 1.591

T. 725

Jéssica Ivone Viegas

**SILICATOS E GERMANATOS DE TERRAS RARAS:**

**Propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais dos sistemas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  
 $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$**

Tese apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de Doutora em Ciências-Química.

Orientador: Prof. Dr. Anderson Dias

Belo Horizonte

2024

Ficha Catalográfica

V656s  
2024  
T Viegas, Jéssica Ivone.  
Silicatos e germanatos de terras raras [manuscrito] : propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais dos sistemas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{-xLaxGe}_2\text{O}_7$  / Jéssica Ivone Viegas. 2024.  
164 f. : il., gráfs., tabs.

Orientador: Anderson Dias.

Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais – Departamento de Química.

Bibliografia: f. 125-139.

Aanexos: f. 140-164.

1. Físico-química – Teses. 2. Silicatos – Teses. 3. Terras raras – Teses. 4. Compostos de metais de terras raras – Teses. 5. Raman, Espectroscopia de – Teses. 6. Espectroscopia de infravermelho – Teses. 7. Semicondutores de gap largo – Teses. 8. Raios X – Difração – Teses. 9. Material cerâmico – Teses. I. Dias, Anderson, Orientador. II. Título.

CDU 043



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS



"Silicatos e Germanatos de Terras Raras: Propriedades Estruturais, Ópticas, Elétricas e Vibracionais dos Sistemas  $Sr_2RE_g(SiO_4)_6O_2$ ,  $(Sc,In)_2Ge_2O_7$  e  $Sc_{2-x}La_xGe_2O_7$ "

Jéssica Ivone Viegas

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Anderson Dias - Orientador  
UFMG

Profa. Kísla Príslen Félix Siqueira  
UFOP

Prof. Jefferson Luis Ferrari  
UFU

Prof. Luciano Andrey Montoro  
UFMG

Prof. Marcelo Machado Viana  
UFMG

Belo Horizonte, 02 de fevereiro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Anderson Dias, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 18:00, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Kísla Príslen Félix Siqueira, Usuária Externa**, em 02/02/2024, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Luciano Andrey Montoro, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Machado Viana, Professor do Magistério Superior**, em 02/02/2024, às 18:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Jefferson Luis Ferrari, Usuário Externo**, em 02/02/2024, às 18:02, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 5º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufmg.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufmg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **3003232** e o código CRC **02B414BC**.

---

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pela força e sabedoria concedidas a mim durante toda minha trajetória. Aos meus pais Patrícia e José (*in memoriam*) por terem feito tudo o que puderam para que eu chegasse até aqui. Aos meus irmãos, Ana Júlia e Joeslen, por terem me ensinado o verdadeiro significado de amor incondicional. A todos meus amigos, em especial a Gabi, por ter sido minha família em Belo Horizonte durante todos estes anos; a Aline, amizade que a pós-graduação me deu, a Cecília e a Iandeyara, por estarem sempre comigo, mesmo a distância. Ao Walisson, pela parceria e por tornar minha vida mais leve. Aos companheiros da vida científica, que compreendem as dificuldades desta caminhada e tornam a rotina mais fácil. Em especial ao Guilherme, pela amizade, pelas infinitas horas de estudo desde a graduação e sábias palavras em todos os momentos. A minha psicóloga, Fabi, por ter me mantido com os “pés no chão” e a mente organizada, mesmo nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Prof. Anderson, por todo profissionalismo, por acreditar no meu trabalho, por toda a compreensão durante os últimos anos e por ter me ensinado tanto desde a iniciação científica. Ao Prof. Roberto Moreira, pelas contribuições imensuráveis para meu trabalho, por sua dedicação incansável nas medidas de espectroscopia no infravermelho e disponibilidade para discussões sempre enriquecedoras. A todos meus professores, que me inspiraram e me ajudaram ao longo desta jornada.

Agradeço também a todos os profissionais envolvidos nos laboratórios de caracterização e síntese de materiais: Prof. Kisla Siqueira e Júlia Peixoto, por permitirem o acesso às instalações do Lab. de Materiais Cerâmicos e Espectroscopia Raman (DEQUI/UFOP); Lab. de Microscopia Óptica e Difractometria de Raios X (DEMIN/UFOP); LabCri (DF/UFMG) pelas medidas de DRX e refinamento Rietveld; Prof. Ariete Righi pelo acesso ao Lab. de Espectroscopia Raman (DF/UFMG) e Rafael Gontijo pelo auxílio nas medidas; LCPNano (DF/UFMG); Lab. de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados (Departamento de Química/USP – Ribeirão Preto) e toda a equipe, pelo auxílio nas medidas e interpretação dos dados fotoluminescência; Prof. Luiz Carlos Oliveira e Ana Pacheli (DQ/UFMG) pelo acesso ao equipamento de medidas de DRS; Prof. Leandro Malard e Frederico Sousa (DF/UFMG) pelas medidas de GSH.

Finalmente, agradeço às agências de fomento FAPEMIG, CAPES e CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento do projeto.

## RESUMO

A presença de terras raras, nas mais diversas matrizes, tem despertado interesse científico e econômico, devido ao potencial das propriedades destes materiais frente à crescente demanda por alta tecnologia, os quais podem ser aplicados em dispositivos magnéticos e luminescentes, e como materiais para eletrólitos de células a combustível. Por isso, neste trabalho, foram investigadas as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais dos sistemas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os silicatos e germanatos de terras raras foram obtidos por reação em estado sólido e investigados por diversas técnicas para entender o comportamento das terras raras nestas matrizes. Para as apatitas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y) foram empregadas as espectroscopias Raman e de refletividade no infravermelho, para determinar os modos vibracionais característicos e as propriedades dielétricas intrínsecas, as quais puderam ser comparadas a valores extrínsecos obtidos por medidas diretas. Além disso, as propriedades ópticas das apatitas foram estudadas por espectroscopia por reflectância difusa e fotoluminescência de emissão e excitação. Estas técnicas se mostraram complementares para identificar as transições intraconfiguracionais das cerâmicas em estudo. Adicionalmente, a espectroscopia por reflectância difusa se mostrou uma técnica mais completa e acessível para estudar as propriedades ópticas e determinar as posições das bandas de transição de carga e energias de *band gap*. Para os germanatos de índio e escândio, a caracterização química e estrutural foi feita por difração de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Ambos os materiais tiveram suas propriedades vibracionais investigadas em condições ambiente por Raman e espectroscopia no infravermelho e foram submetidos a altas pressões para que fosse observada uma transição de fase do tipo grupo-subgrupo. Por fim, para o sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0.00 \leq x \leq 2.00$ ), os dados experimentais de difração de raios X foram analisados por refinamento Rietveld para determinar cada uma das fases presentes no sistema e identificar os intervalos onde soluções sólidas são formadas. A evolução do sistema foi também investigada por espectroscopia Raman e no infravermelho médio, que auxiliaram a compreensão da transformação de fase por variação na composição. Finalmente, medidas de espectroscopia por refletância difusa foram realizadas para que as energias de *band gap* pudessem ser obtidas e discutidas em termos da composição do sistema. Todos os resultados obtidos completam lacunas existentes na literatura ou inserem conhecimentos inexistentes sobre as propriedades dos silicatos e germanatos de terras raras, ampliando as possibilidades de aplicações futuras.

Palavras-chave: terras raras, Raman, infravermelho, *band gap*, transformação de fase

## ABSTRACT

The presence of rare earth elements in the most diverse hosts has increased scientific and economic interest, due to the great potential of the properties of these materials in the face of the growing demand for high technology, which can be applied as magnetic and luminescent devices, and as fuel cell electrolyte materials, for example. Therefore, in this work, the structural, optical, electrical and vibrational properties of  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $(\text{Sc},\text{In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  systems were investigated. Rare earth silicates and germanates were obtained by conventional solid-state reaction route and investigated by several techniques to better understand the behavior of rare earth elements in these hosts. For the apatites  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y), Raman and far-infrared reflectivity spectroscopies were used to determine the characteristic vibrational modes and the intrinsic dielectric properties, which could be compared to extrinsic values obtained by direct measurements. Furthermore, the optical properties of apatites were studied by diffuse reflectance and photoluminescence emission and excitation spectroscopies. These techniques proved to be complementary on the identification of intraconfigurational transitions for all ceramics under study. Additionally, diffuse reflectance spectroscopy proved to be a more complete and accessible technique for studying optical properties and determining the positions of charge transfer bands and *band gap* energies. For indium and scandium germanates, chemical and structural characterization was carried out by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. Both materials had their vibrational properties investigated under ambient conditions by Raman and infrared spectroscopy and were subjected to high pressures so that a group-subgroup phase transition was observed. Finally, for the  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  system ( $0.00 \leq x \leq 2.00$ ), the experimental X-ray diffraction data were analyzed by Rietveld refinement to determine each of the phases present in the system and identify the intervals where solid solutions are formed. The evolution of the system was also investigated by Raman and mid-infrared spectroscopies, which helped to understand the phase transformation due to variation on the composition. Finally, diffuse reflectance spectroscopy measurements were performed so that band gap energy values could be obtained and discussed in terms of the system composition. All the results obtained fill existing gaps in the literature or add non-existent knowledge about the properties of rare earth silicates and germanates, expanding the possibilities for future applications.

**Keywords:** rare earths, Raman, infrared, band gap, phase transformation



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura cristalina hexagonal dos minerais do tipo apatita. Os sítios M1, M2 e T possuem coordenação 9, 7 e 4, respectivamente [16].....	22
<b>Figura 2:</b> Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico (NC=6), momento de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J) e níveis de energia $^{2S+1}L_J$ [68]. .....	31
<b>Figura 3:</b> Diagrama de Dieke para as transições eletrônicas dos lantanídeos. ....	32
<b>Figura 4:</b> Comparação das duas estruturas triclinicas, (a) P1 e (b) P1. Projeção sobre o plano (001). Para simplificar, apenas os grupos $GeO_4$ e $Ge_3O_{10}$ foram representados. Adaptada de Vetter e Queyroux [76]. ....	37
<b>Figura 5:</b> Espectros Raman para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb) obtidos em diferentes condições experimentais otimizadas (linhas do laser): La e Sm (660 nm); Pr e Tb (532 nm); Eu, Gd, Dy e Y (514 nm); Nd (488 nm); Er e Yb (458 nm). (a) 40-350 $cm^{-1}$ ; (b) 350-700 $cm^{-1}$ ; e (c) 750-1050 $cm^{-1}$ .....	49
<b>Figura 6:</b> Variação dos números de onda com os raios iônicos das $RE^{3+}$ , para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . São representados os 12 primeiros modos vibracionais. ....	50
<b>Figura 7:</b> Dados de espectroscopia Raman (linha do laser 488 nm) e curvas de ajuste para a cerâmica hexagonal $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ . Os dados experimentais são representados por círculos pretos e as curvas de ajuste (curvas Lorentzianas individuais em verde) em vermelho. (a) 40-200 $cm^{-1}$ ; (b) 200-350 $cm^{-1}$ ; (c) 350-500 $cm^{-1}$ ; (d) 500-700 $cm^{-1}$ ; (e) 750-1050 $cm^{-1}$ . Detalhe em (e): zoom dos modos na região de 900-1050 $cm^{-1}$ .....	52
<b>Figura 8:</b> Espectros de refletividade-IV (círculos pretos) e curvas de ajuste (linhas em vermelho) para os materiais cerâmicos $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ , RE = (a) La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e (b) Tb, Dy, Y, Er, Yb. ....	56
<b>Figura 9:</b> Funções ópticas no infravermelho para os materiais cerâmicos $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb) obtidas por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. (a) Parte real da função dielétrica $Re(\epsilon)$ ; (b) parte imaginária da constante dielétrica, $Im(\epsilon)$ . ....	59
<b>Figura 10:</b> Variação dos números de onda TO, obtidos a partir dos picos $Im(\epsilon)$ da Figura 9, com os raios iônicos das $RE^{3+}$ , para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . (a) Vibrações da rede e modos de libração do $SiO_4$ ; (b) modos de dobramento do $SiO_4$ ; (c) modos de estiramento do $SiO_4$ .....	60

<b>Figura 11:</b> Espectro de refletividade para a cerâmica $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Dados experimentais são mostrados em círculos pretos e a curva de ajuste em vermelho. ....	62
<b>Figura 12:</b> Funções ópticas no infravermelho para a cerâmica $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ obtidas por ajuste matemático pelo modelo de Lorentz (curvas em vermelho) comparado às calculadas pela análise de Kramers- Krönig (círculos em preto). Em cima: parte real da função dielétrica, $\text{Re}(\epsilon)$ . Embaixo: parte imaginária da função dielétrica, $\text{Im}(\epsilon)$ . ....	62
<b>Figura 13:</b> Comparação entre propriedades dielétricas intrínsecas (círculos em vermelho) e extrínsecas (quadrados em preto) para a série $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : (a) $Q_{\text{uxf}}$ e (b) $\text{Re}(\epsilon)$ como função dos raios iônicos das terras raras. As constantes dielétricas obtidas pela equação de Clausius-Mossotti são também mostradas em (b) para comparação (triângulos em azul). As linhas pontilhadas servem como orientação para os olhos. ....	65
<b>Figura 14:</b> Espectros de reflectância difusa na faixa de 200-1400 nm, com identificação das principais transições eletrônicas intraconfiguracionais f-f para as cerâmicas $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , onde RE é (a) La, (b) Pr, (c) Nd, (d) Sm, (e) Eu, (f) Gd, (g) Tb, (h) Dy, (i) Y, (j) Er e (k) Yb. ....	68
<b>Figura 15:</b> (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons $\text{Nd}^{3+}$ com transições de emissão e excitação observadas para a amostra $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ contendo $\text{Nd}^{3+}$ . ....	70
<b>Figura 16:</b> (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons $\text{Eu}^{3+}$ com transições de emissão e excitação observadas para a amostra $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . ....	72
<b>Figura 17:</b> (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons $\text{Tb}^{3+}$ com transições de emissão e excitação observadas para a amostra $\text{Sr}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . ....	74
<b>Figura 18:</b> Espectros normalizados de absorbância para as cerâmicas $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ na região UV de 200-340 nm. Os comprimentos de onda onde o máximo da absorbância ocorre estão indicados para todas as amostras. (a) Curvas para La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd; (b) Curvas para Tb, Dy, Y, Er e Yb. ....	76
<b>Figura 19:</b> Energia de band gap ( $E_g$ ) para todas as apatitas $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : (a) La; (b) Pr; (c) Nd; (d) Sm; (e) Eu; (f) Gd; (g) Tb; (h) Dy; (i) Y; (j) Er; e (k) Yb. ....	79
<b>Figura 20:</b> Energia de band gap em função do raio iônico das terras raras na matriz de silicatos de oxiapatitas. O valor médio de 3,80 eV é indicado pela linha vermelha pontilhada, como um guia para os olhos. ....	79

<b>Figura 21:</b> Padrão de DRX para $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (curva em azul) e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (curva em preto), os principais índices de Miller para a estrutura monoclinica $C2/m$ (#12) são apresentados, .....	81
<b>Figura 22:</b> Estrutura cristalina para o material $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de grupo espacial monoclinico $C2/m$ . .....	81
<b>Figura 23:</b> (a) Imagem de MET de alta resolução (esquerda) para $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Inserção superior: padrão SAED; Inserção inferior: imagem TEM de baixa ampliação. (b) Espectro EDS. Inserção: espectro EELS. ....	83
<b>Figura 24:</b> (a) Imagem de MET de alta resolução (esquerda) para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Inserção superior: padrão SAED; Inserção inferior: imagem TEM de baixa ampliação. (b) Espectro EDS. Inserção: espectro EELS. ....	84
<b>Figura 25:</b> Espectro de absorção para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (em preto) e $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (em vermelho).....	86
<b>Figura 26:</b> Espectro não polarizado de refletividade no infravermelho para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Dados experimentais estão em círculos pretos e a curva de ajuste em vermelho.....	87
<b>Figura 27:</b> Funções ópticas no infravermelho para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidas por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz (curvas em vermelho) comparadas às calculadas pela análise Kramers-Krönig (círculos pretos). Em cima: Parte real da função dielétrica $\text{Re}(\epsilon)$ ; Embaixo: parte imaginária da constante dielétrica, $\text{Im}(\epsilon)$ .....	89
<b>Figura 28:</b> Espectro Raman polarizado para as cerâmicas sinterizadas (a) $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e (b) $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Modos $A_g$ são favorecidos na configuração paralela (curvas pretas), enquanto modos $B_g$ são favorecidos pela luz perpendicular (curvas em vermelho). O espectro não-polarizado é mostrado em azul.....	91
<b>Figura 29:</b> Dados de espectroscopia Raman (não-polarizado) e curvas de ajuste para as cerâmicas monoclinicas (a) $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e (b) $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos e as curvas de ajuste em vermelho. Curvas Lorentzianas individuais estão em verde. ....	92
<b>Figura 30:</b> Transição de fase induzida por pressão observada por espectroscopia Raman para $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ registrada em diferentes pressões (indicadas em GPa) durante (a) a compressão e (b) a descompressão. Curvas em verde indicam a fase $C2/m$ , curvas em azul indicam e coexistência de fases, e curvas em rosa representam a fase $P2_1/c$ . ....	94
<b>Figura 31:</b> Transição de fase induzida por pressão observada por espectroscopia Raman para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ registrada em diferentes pressões (indicadas em GPa) durante (a) a compressão e (b) a descompressão. Curvas em verde indicam a fase $C2/m$ , curvas em azul indicam e coexistência de fases, e curvas em rosa representam a fase $P2_1/c$ . As curvas em laranja indicam a amorfização do material. ....	95

<b>Figura 32:</b> Dados de espectroscopia Raman em alta pressão (6,7 GPa) e curvas de ajuste para $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de grupo espacial monoclinico $\text{P2}_1/\text{c}$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos, as curvas de ajuste por curvas em vermelho e as Lorentzianas individuais por curvas em verde, em três regiões distintas: (a) 80-240 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 250-650 $\text{cm}^{-1}$ , e (c) 700-1000 $\text{cm}^{-1}$ .....	96
<b>Figura 33:</b> Dados de espectroscopia Raman em alta pressão (5,0 GPa) e curvas de ajuste para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de grupo espacial monoclinico $\text{P2}_1/\text{c}$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos, as curvas de ajuste por curvas em vermelho e as Lorentzianas individuais por curvas em verde, em três regiões distintas: (a) 80-360 $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 340-500 $\text{cm}^{-1}$ , e (c) 590-960 $\text{cm}^{-1}$ .....	97
<b>Figura 34:</b> Representações poliédricas para $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de estrutura monoclinica e $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de estrutura triclinica.....	102
<b>Figura 35:</b> Refinamento Rietveld dos dados de DRX no intervalo de 25-35° 2 $\theta$ para: (a) fase pura $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 0,00$ ) e soluções sólidas da série $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $0,01 \leq x \leq 0,04$ ) de grupo espacial monoclinico $\text{C2}/\text{m}$ ; (b) evolução estrutural do sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $0,10 \leq x \leq 1,60$ ); (c) soluções sólidas na série $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $1,80 \leq x \leq 1,99$ ) e fase pura fase $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 2,00$ ) do grupo espacial triclinico $\text{P1}$ .....	103
<b>Figura 36:</b> Sinal de GSH coletado para as amostras triclinicas $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ de grupo espacial $\text{P1}$ (curva em azul) e $\text{P1}$ (curva em vermelho). Laser incidente em comprimento de onda igual a 810 nm.....	104
<b>Figura 37:</b> Evolução do volume da célula para as fases monoclinica (em azul) e triclinica (em vermelho). Linhas pontilhadas funcionam como guia para os olhos.....	105
<b>Figura 38:</b> Espectros Raman para o sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ , no intervalo $x = 0,00$ a $x = 1,26$ . (a) visão geral dos modos vibracionais entre 30 e 900 $\text{cm}^{-1}$ ; zooms de três regiões espectrais para melhor visualização (b) 30-180 $\text{cm}^{-1}$ , (c) 180-615 $\text{cm}^{-1}$ , e (d) 615-900 $\text{cm}^{-1}$ .....	109
<b>Figura 39:</b> Espectros Raman para o sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ , no intervalo $x = 1,26$ a $x = 2,00$ na região de 30-900 $\text{cm}^{-1}$ .....	111
<b>Figura 40:</b> Espectros de absorção no infravermelho para $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidos com um acessório ATR divididos em dois intervalos para melhor visualização: (a) $x = 0,00$ a $x = 1,26$ e (b) $x = 1,26$ a $x = 2,00$ .....	113
<b>Figura 41:</b> Comparação entre os espectros de intensidade Raman e absorbância no infravermelho para $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ na faixa do infravermelho médio. Linhas pontilhadas na vertical indicam a posição dos modos Raman com números de onda bem diferentes dos modos no	

infravermelho. As linhas verticais sólidas, e asteriscos, indicam alguns modos vibracionais que possuem número de onda bem próximos. ....	114
<b>Figura 42:</b> Energias de band gap ( $E_g$ ) para as amostras $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (em vermelho) e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (em azul) calculados utilizando a teoria de Kubelka-Munk. ....	115
<b>Figura 43:</b> Energia de band gap ( $E_g$ ) para $\text{Sc}_x\text{La}_{2-x}\text{Ge}_2\text{O}_7$ calculada usando a teoria desenvolvida por Kubelka-Munk, $x =$ (a) 1,99; (b) 1,98; (c) 1,96; (d) 1,90; (e) 1,80; (f) 1,60; (g) 1,52; (h) 1,48; (i) 1,40; (j) 1,32; (k) 1,28; (l) 1,20; (m) 1,00; (n) 0,80 (o) 0,40; (p) 0,20; (q) 0,10; (r) 0,04; (s) 0,02 e (t) 0,01. ....	120
<b>Figura 44:</b> Variação da energia de band gap ( $E_g$ ) em função da composição química para o sistema $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Quadrados em preto representam os dados experimentais, enquanto a linha pontilhada em vermelho é uma guia para melhor visualização do comportamento linear. ....	121

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Análise da teoria de grupos para as cerâmicas hexagonais $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ , grupo cristalográfico $P6_3/m$ (#176, $C6h2$ , $Z = 1$ ).....	48
<b>Tabela 2:</b> Características dos modos Raman (número de onda e largura a meia altura, FWHM, em $cm^{-1}$ ) para o material cerâmico $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ , juntamente como os números de onda e atribuições propostos por An e colaboradores [44]. Os 15 modos internos esperados com simetria gerade para o tetraedro $SiO_4$ no campo cristalino estão indicados.....	53
<b>Tabela 3:</b> Modos Raman (número de onda em $cm^{-1}$ ) para os materiais investigados $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb).....	54
<b>Tabela 4:</b> Parâmetros de dispersão para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) obtidos por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em $cm^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$ e $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) são apresentados nas últimas linhas. As constantes dielétricas extrínsecas e os fatores de qualidade obtidos por medidas micro-ondas diretas (Ext. $\epsilon_0$ e $Q_u \times f$ , ref. [7]) são também indicados, a propósito de comparação.....	57
<b>Tabela 5:</b> Parâmetros de dispersão para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ (RE = Tb, Dy, Y, Er, Yb) obtidos por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em $cm^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$ e $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) são apresentados nas últimas linhas. As constantes dielétricas extrínsecas e os fatores de qualidade obtidos por medidas micro-ondas diretas (Ext. $\epsilon_0$ e $Q_u \times f$ , ref. [7]) são também indicados, a propósito de comparação.....	58
<b>Tabela 6:</b> Parâmetros de dispersão para a cerâmica $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ obtidos por ajuste matemático aplicando modelo de Lorentz (esquerda) e método de Kramers-Krönig (KK) (direita). Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em $cm^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Os nove modos polares internos esperados para o tetraedro $SiO_4$ no campo cristalino foram identificados. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$ e $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) são apresentados na última linha. ....	63
<b>Tabela 7:</b> Transições intraconfiguracionais para as cerâmicas $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . Os estados fundamentais e as energias de transição ( $cm^{-1}$ e nm) são indicados.....	69

<b>Tabela 8:</b> Parâmetros de rede para $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ (pós e cerâmicas sinterizadas). Os valores de referência JCPDS #01-071-2670 e #026-0950 também são apresentados, para comparação.....	82
<b>Tabela 9:</b> Análise da teoria de grupos para as cerâmicas monoclinicas $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , grupo cristalográfico $C2/m$ (#12, $C2h3$ , $Z = 2$ ). .....	85
<b>Tabela 10:</b> Parâmetros de dispersão para a cerâmica sinterizada $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ obtidos por ajuste pelo modelo de Lorentz (esquerda) e pelos cálculos de Kramers-Krönig (KK) (direita). Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) estão em $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. $\epsilon_\infty = 3,39$ ; $\epsilon_0 = 9,97$ ; $Q_u \times f = 72.250 \text{ GHz}$ .....	87
<b>Tabela 11:</b> Modos Raman (número de onda-WN e largura a meia altura-FWHM), em $\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ juntamente com as atribuições das representações irreduzíveis para o grupo espacial monoclinico $C2/m$ . .....	93
<b>Tabela 12:</b> Modos vibracionais Raman (número de onda-WN e largura a meia altura-FWHM, em $\text{cm}^{-1}$ ) para os polimorfos $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ em alta pressão, os quais pertencem ao grupo espacial monoclinico $P2_1/c$ (#14, $C2h5$ ). .....	98
<b>Tabela 13:</b> Análise da teoria de grupos para a estrutura monoclinica do tipo fluorita distorcida com deficiência de oxigênio para as cerâmicas $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ e $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ proposta por [14, 15], com grupo espacial $P2_1/c$ (#14, $C2h5$ , $Z = 1$ ) .....	99
<b>Tabela 14 :</b> Análise da teoria de grupos para a estrutura monoclinica com grupo espacial $P2_1/c$ (#14, $C2h5$ , $Z = 2$ ). Posições Wyckoff retiradas das tabelas de correlação entre os grupos #12 e #14. ....	100
<b>Tabela 15:</b> Análise de fase e parâmetros de rede para cada uma das fases determinadas pelo refinamento Rietveld dos dados de DRX de pó. ....	106
<b>Tabela 16:</b> Análise da teoria de grupos para a cerâmica triclinica $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , grupo espacial $P1$ (#2, $Ci1$ , $Z=2$ ). .....	107
<b>Tabela 17:</b> Modos vibracionais Raman para a cerâmica monoclinica $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ( $x = 0,00$ , em números pretos), e a posição da mesma banda (números em azul) em sua última aparição. 111	
<b>Tabela 18:</b> Modos vibracionais para a cerâmica $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ em $x = 2,00$ (números pretos), e a posição da mesma banda em sua primeira aparição (números em azul). .....	112

## LISTA DE SIGLAS

ATR – Reflectância Total Atenuada  
CCD – Dispositivo de Carga Acoplada  
CTB – Banda de Transferência de Carga  
DRX – Difração de Raios X  
DRS – Espectroscopia por Reflectância Difusa  
EDS – Espectroscopia por Dispersão de Energia  
EELS – Espectroscopia por Perda de Energia de Elétron  
FIR – Espectroscopia no Infravermelho Distante  
FWHM – Largura à meia altura  
GSH – Geração de Segundo Harmônico  
HRTEM – Transmissão Eletrônica de Alta Resolução  
KK – Kramers- Krönig  
LED – Diodo Emissor de Luz  
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão  
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura  
MIR – Espectroscopia no Infravermelho Médio  
MW – Micro-ondas  
NC – Número de Coordenação  
PL – Espectroscopia de Fotoluminescência de Emissão  
PLE – Espectroscopia de Fotoluminescência de Excitação  
RE – Terra Rara  
SOFC – Célula a Combustível de Óxido Sólido  
SAED – Difração de Elétron de Área Seleccionada  
UV-Vis – Ultravioleta e Visível



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	18
2. OBJETIVOS .....	20
2.1. Objetivo geral .....	20
2.2. Objetivos específicos .....	20
3. ESTADO DA ARTE .....	21
3.1. Silicatos de terras raras .....	21
3.1.1. Estrutura cristalina das apatitas .....	21
3.1.2. Apatitas de terras raras .....	23
3.1.3. Propriedades e aplicações .....	25
3.1.4. Particularidades dos elementos terras raras .....	29
3.2. Germanatos de terras raras .....	33
3.2.1. Pirogermanatos de In e Sc .....	34
3.2.2. Pirogermanatos de Sc e La .....	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
4.1. Síntese dos silicatos e germanatos de terras raras .....	38
4.2. Caracterização dos materiais .....	39
4.2.1. Difração de raios X (DRX) .....	39
4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	40
4.2.3. Espectroscopia vibracional Raman .....	41
4.2.4. Espectroscopia no infravermelho .....	42
4.2.5. Espectroscopia por refletância difusa (DRS) .....	43
4.2.6. Espectroscopia de fotoluminescência de emissão (PL) e de excitação (PLE) .....	45
4.2.7. Geração de segundo harmônico (GSH) .....	46
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	47
5.1. Apatitas de silicatos de terras raras .....	47
5.1.1. Investigação das propriedades óptico-vibracionais .....	47
5.1.2. Investigação das propriedades ópticas .....	66
5.1.3. Determinação da energia de <i>band gap</i> ( $E_g$ ) .....	76
5.2. Pirogermanatos de índio e escândio .....	80
5.2.1. Caracterização morfológica e estrutural .....	80
5.2.2. Investigação das propriedades óptico-vibracionais .....	85
5.2.3. Investigação da transformação polimórfica do $(\text{In,Sc})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sob alta pressão ....	93
5.3. Germanatos de lantânio e escândio .....	101

5.3.1.	Investigação da formação de soluções sólidas e evolução do sistema .....	101
5.3.2.	Investigação das propriedades óptico-vibracionais na transformação de fase....	107
5.3.3.	Determinação da energia de <i>band gap</i> ( $E_g$ ) .....	115
6.	CONCLUSÕES .....	122
7.	TRABALHOS FUTUROS.....	124
	REFERÊNCIAS .....	125
	ANEXO A – Artigos publicados .....	140
	ANEXO B – Material complementar .....	141

## 1. INTRODUÇÃO

As cerâmicas tradicionais existem há milhares de anos e representam o material mais antigo produzido pelo homem. Muitas civilizações dominavam a técnica de produção de objetos cerâmicos, constituídos principalmente de argila e sílica. No entanto, as cerâmicas avançadas só surgiram em meados do século XX, como resultado da alta demanda por novos materiais para o desenvolvimento tecnológico acelerado da época, trazendo novas características, como maior pureza química, alto valor agregado e diversas propriedades que as cerâmicas tradicionais não possuem, como resistência mecânica e elétrica, condutividade térmica e estabilidade química [1]. Um grupo de grande importância dentre os materiais cerâmicos são os óxidos contendo elementos terras raras (*RE*, do inglês *rare earth*). O conjunto dos *RE* abrange 17 elementos químicos, sendo eles todos os lantanídeos, do lantânio ao lutécio, além de Sc e Y [2]. A incorporação de *RE* em diferentes matrizes e em concentrações controladas proporciona diversas vantagens, como fabricação de dispositivos de energia portáteis, sensores de radiação, óculos protetores de radiação, e melhoria de células fotovoltaicas existentes, o que é de grande interesse não só acadêmico como também industrial [3]. Conforme demonstrado em estudos recentes [3-5], os óxidos de terras raras provaram ser componentes essenciais na geração de soluções energéticas sustentáveis, o que é resultado de suas propriedades ópticas, termodinâmicas e químicas. A versatilidade e inúmeras possibilidades de composições permite que estes materiais sejam explorados em diversas áreas, uma vez que as propriedades desejadas podem ser modificadas para atender às demandas.

Neste trabalho, as matrizes hospedeiras utilizadas para incorporar os *RE* foram os silicatos e germanatos. Primeiramente, em relação ao primeiro conjunto, os materiais investigados foram os silicatos de terra rara e estrôncio, que pertencem ao grande grupo das apatitas. Estas cerâmicas possuem fórmula geral  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ , onde *RE* representa La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er e Yb. Assim, esta série permitiu observar como as propriedades ópticas, elétricas e vibracionais se modificam com a substituição do cátion do *RE*, e como estas mudanças são justificadas pelas características de cada cátion. Considerando que as apatitas de terras raras e estrôncio já haviam sido amplamente caracterizadas quanto a sua estrutura cristalina e propriedades dielétricas extrínsecas [6, 7], revelando características promissoras, surgiu interesse em investigar as propriedades óptico-vibracionais, uma vez que estas informações eram ausentes na literatura. Atualmente, estes materiais são apontados como candidatos para eletrólito para células a combustível de óxido sólido (SOFCs), e são também

aplicados em ímãs permanentes e em dispositivos com propriedades luminescentes, como diodo emissor de luz (LED), fibras ópticas, marcadores, telas e detectores de radiação [8].

Os germanatos, por sua vez, possuem a vantagem de serem produzidos em temperaturas menores, em comparação com os silicatos, devido à menor temperatura de fusão dos óxidos de germânio, por isso, as matrizes de germânio foram escolhidas como hospedeiras para os *RE* nesta etapa do trabalho. Dois sistemas foram investigados com o objetivo de compreender como as propriedades dos materiais variam com a troca dos *RE* e com composição, ambos com fórmula geral  $A_2Ge_2O_7$ , também chamados de pirogermanatos. Assim como as apatitas, os pirogermanatos apresentam aplicações promissoras em diversas áreas, com destaque para sua utilização em dispositivos magnéticos e ópticos e como fotocatalisadores [9-13]. Primeiramente, o pirogermanato de escândio ( $Sc_2Ge_2O_7$ ) foi comparado ao pirogermanato de índio ( $In_2Ge_2O_7$ ) com o objetivo de observar como a presença de um *RE* influencia as propriedades estruturais, morfológicas, óptico-vibracionais e como esses materiais se comportam em altas pressões [14, 15]. Além disso, o sistema  $Sc_{2-x}La_xGe_2O_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) foi investigado quanto a capacidade de formar soluções sólidas. Uma vez que os materiais  $Sc_2Ge_2O_7$  e  $La_2Ge_2O_7$  possuem estruturas distintas, é interessante saber como os íons  $Sc^{3+}$  e  $La^{3+}$  se comportam quando combinados no sítio A em várias proporções. Estas combinações permitem manipular as propriedades estruturais, ópticas e vibracionais destes materiais, e obter valores específicos de *band gap*, por exemplo, conforme demonstrado neste trabalho.

Diante deste cenário, o presente trabalho propõe a investigação de três sistemas cerâmicos,  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ ,  $(Sc,In)_2Ge_2O_7$  e  $Sc_{2-x}La_xGe_2O_7$ , com o objetivo de investigar o comportamento estrutural, óptico, elétrico e vibracional dos materiais frente à substituição de elementos terras raras nas matrizes hospedeiras silicato e germanato. Assim, este trabalho é composto por uma breve contextualização, abrangendo os três sistemas a serem investigados, iniciando com uma abordagem geral sobre os óxidos de terras raras, silicatos e germanatos, discutindo diversas composições até chegar aos materiais de interesse. Consiste também na apresentação dos objetivos gerais e específicos alcançados, assim como a metodologia empregada para essa finalidade, incluindo breve apresentação de todas as técnicas de caracterização utilizadas. Posteriormente, são apresentados os dados experimentais e uma discussão detalhada sobre o que foi observado, correlacionando resultados obtidos neste trabalho com a literatura existente e apresentando novas descobertas. Por fim, são apresentadas as conclusões do trabalho e as perspectivas para trabalhos futuros.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar como as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais dos materiais cerâmicos variam quando os elementos terras raras são substituídos ou combinados nas matrizes de silicatos e germanatos.

### **2.2. Objetivos específicos**

- ✓ Investigar as propriedades óptico-vibracionais das apatitas de terras raras;
- ✓ Determinar as propriedades dielétricas intrínsecas das apatitas de terras raras e comparar aos valores extrínsecos existentes na literatura;
- ✓ Caracterizar as propriedades fotoluminescentes das apatitas autoativadas;
- ✓ Sintetizar pelo método de reação em estado sólido os pirogermanatos de Sc e In, bem como a série contendo Sc e La combinados;
- ✓ Investigar o efeito da substituição química nas propriedades estruturais, ópticas e vibracionais dos pirogermanatos;
- ✓ Analisar as transformações polimórficas em função da pressão para os pirogermanatos de In e Sc;
- ✓ Analisar as transformações polimórficas em função da mudança de composição para os pirogermanatos de La e Sc.

### 3. ESTADO DA ARTE

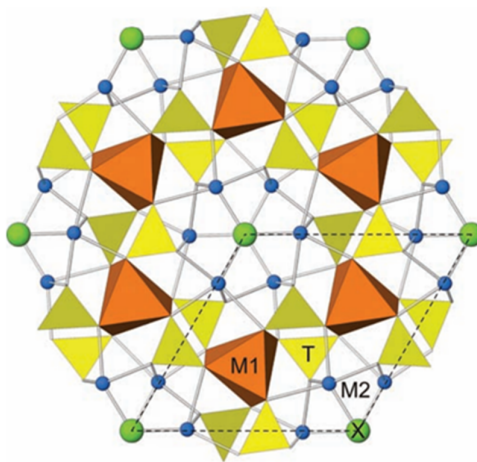
#### 3.1. Silicatos de terras raras

Os silicatos de terras raras pertencem ao grupo das apatitas, o qual é um nome genérico, introduzido na literatura mineralógica pelo geólogo alemão Abraham Gottlob Werner, em 1786. O nome tem origem no Grego “*apát*”, que significa engano, uma vez que o mineral é muitas vezes confundido com outras espécies. Inicialmente, essa nomenclatura foi utilizada para descrever fosfatos de cálcio, com fórmula simplificada  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$ , onde  $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{OH}$ . Desde o final dos anos 1950, esses minerais têm sido chamados de fluorapatitas, cloroapatitas e hidroxiapatitas. São minerais relativamente duros, utilizados como índice de dureza 5 na escala Mohs. O histórico de descoberta dos minerais do grupo das apatitas e as mudanças de nomenclatura foram contemplados no trabalho de Pasero e colaboradores [16], em 2010. Tradicionalmente, o grupo das apatitas incluía fosfatos, arsenatos e vanadatos. Silicatos, germanatos e sulfatos foram acrescentados ao grupo por possuírem a mesma estrutura do grupo inicial, passando assim a serem conhecidos como o supergrupo das apatitas. As primeiras apatitas sintéticas foram reportadas por Daubrée, em 1851, que obteve  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  passando vapor de tricloreto de fósforo através de uma mistura aquecida de cal vermelho. Desde então, várias rotas de síntese foram desenvolvidas, como diversas modalidades de reação em estado sólido e de síntese hidrotérmica [17].

##### 3.1.1. Estrutura cristalina das apatitas

O grupo das apatitas inclui minerais com fórmula química genérica  $^{\text{IX}}\text{M}_1\text{2}^{\text{VII}}\text{M}_2\text{3}^{\text{IV}}\text{TO}_4)_3\text{X}$ , ( $Z = 2$ ). Os valores sobrescritos a esquerda indicam o número de coordenação ideal de cada sítio. Conforme mostrado na Figura 1, o sítio M1 possui número de coordenação 9 (6+3), onde os 6 ligantes mais próximos formam um poliedro, geralmente chamado de metaprisma. Ao incluir os 3 ligantes mais distantes a cada uma das faces quadradas, o poliedro passa a ser chamado de prisma trigonal tricapado, mostrado em laranja na Figura 1. O sítio M2, visto como esferas verdes ligadas aos oxigênios em azul, tem número de coordenação igual a 7, esse poliedro é conhecido como bipirâmide pentagonal distorcida. O sítio T assume coordenação igual a 4, formando tetraedros, representados em amarelo na Figura 1. O sítio X é ocupado por ânions monovalentes e por  $\text{O}^{2-}$ , nesse último caso, o mineral passa a ser chamado de oxiapatita. Todos os sítios permitem as mais diversas substituições, o que leva

a formação de infinitas composições químicas para as apatitas. Na maioria das composições, os cátions menores preenchem o sítio M1 e os maiores têm preferência pelo sítio M2 [16, 18-20].



**Figura 1:** Estrutura cristalina hexagonal dos minerais do tipo apatita. Os sítios M1, M2 e T possuem coordenação 9, 7 e 4, respectivamente [16].

A estrutura das apatitas foi investigada pela primeira vez por Mehmel e Náráy-Szabó, em 1930. No geral, este conjunto apresenta estrutura hexagonal, pertencendo ao grupo cristalográfico  $P6_3/m$  (#176), onde os sítios M1 e M2 possuem as posições Wyckoff  $4f$  (simetria  $C_3$ ) e  $6h$  (simetria  $C_s$ ), respectivamente [16]. Os grupos cristalográficos  $P6_3$ ,  $P\bar{6}$  e  $P\bar{3}$  também são possíveis para a estrutura hexagonal, porém menos comuns. Em casos mais raros, as apatitas podem também cristalizar nas estruturas monoclinica e triclínica. A estrutura monoclinica é observada em uma hidroxiapatita de grande importância biológica,  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , presente no tecido ósseo. Essa estrutura pertence ao grupo cristalográfico  $P112_1/b$ , onde há uma redução na ordenação dos ânions presentes na rede cristalina para permitir comprimentos de ligação apropriados. A estrutura triclínica, com grupo espacial  $P\bar{1}$ , é observada em composições onde é preciso uma menor simetria que a estrutura hexagonal para acomodar os cátions na rede cristalina, assim o tetraedro  $TO_4$  sofre uma pequena rotação para aliviar o estresse nos outros sítios. Essa variedade de estruturas e composições é possível devido à flexibilidade inerente da estrutura  $M_4(TO_4)_6$  que circunscreve túneis unidimensionais, os quais se expandem ou contraem em resposta as características do componente  $M_2X_2$ , que ocupa os túneis [21]. White e colaboradores [17] descreveram as apatitas como estruturas compostas por colunas de prismas trigonais  $M_1O_6$ , compartilhando uma face, conectadas pelo vértice a tetraedros  $TO_4$ . Os túneis formados podem ajustar seu tamanho para acomodar o componente  $M_2X_2$  convertendo os

prismas trigonais em metaprismas por meio da rotação das faces triangulares em um ângulo  $\varphi$ , chamado de ângulo de torção do metaprisma. Na prática, quanto menor for o tamanho da porção  $M_2X_2$  em relação a porção  $M_1_4(TO_4)_6$ , maior será o ângulo de torção do metaprisma, sendo que os valores podem variar  $5^\circ \leq \varphi \leq 25^\circ$  [22].

### 3.1.2. Apatitas de terras raras

Durante décadas, muita atenção tem sido depositada na substituição de elementos da estrutura das apatitas, visando obter materiais com propriedades adequadas para as mais diversas aplicações. Dentro desse cenário, este trabalho se restringirá a discutir as apatitas contendo os elementos terras raras em sua composição, onde o sítio T é ocupado por  $Si^{4+}$ , formando os silicatos de terras raras, e o sítio X é ocupado por  $O^{2-}$ , formando as oxiapatitas. Conforme reportado por Kobayashi e Sakka [23], entre os anos de 1959 e 1993, o conhecimento relacionado às oxiapatitas de silicatos de terras raras teve um crescimento significativo. Os primeiros compostos contendo silício e terras raras foram obtidos por volta de 1960, quando os Estados Unidos e a União Soviética competiam para determinar o diagrama de fases de terras raras e sílica. As oxiapatitas de silicatos de terras raras podem ser divididas em dois grupos principais: os compostos binários, com fórmula geral  $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$ , e compostos com substituição do íon *RE* por metais monovalentes,  $M_1RE_9(SiO_4)_6O_2$ , ou divalentes  $M_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . A princípio, Felsche [24] acreditava que apenas os silicatos de *RE* com composição  $RE_{9,33}(SiO_4)_6O_2$  seriam capazes de abrigar toda a série de *RE*, portanto, seria possível observar a periodicidade de algumas propriedades de acordo com as dimensões da célula unitária nesta série. Mais tarde, o autor constatou que seria possível substituir elementos com cargas diferentes na estrutura. O primeiro trabalho a mostrar a composição  $M_1RE_9(SiO_4)_6O_2$ , onde M1 representa os metais alcalinos  $Li^+$  e  $Na^+$ , foi conduzido Felsche em 1972 [25]. O autor utilizou todos os lantanídeos, com exceção de Pm, obtendo compostos com estrutura hexagonal  $P6_3/m$  para todas as combinações produzidas. Quando existem misturas de íons com diferentes números de oxidação, os cátions com maior carga preferem ocupar o sítio Wyckoff *6h* (NC=7) para melhor distribuírem suas cargas, e os demais cátions ocupam o sítio *4f* (NC=9) [22].

A descoberta da possibilidade de combinar íons com cargas diferentes nos sítios M1 e M2, levou ao estudo de novas composições, por exemplo, a combinação de íons divalentes e terras raras. Ao substituir íons terra rara nas apatitas de silicatos por cátions divalentes, a



fórmula geral será  $(M_2RE_2)RE_6(SiO_4)_6O_2$ . Dessa forma, o sítio M1 será ocupado igualmente por  $M^{2+}$  e  $RE^{3+}$ , enquanto o sítio M2 será ocupado apenas por  $RE^{3+}$  [6, 23]. Na maioria dos casos, o cátion utilizado na substituição é um metal alcalino terroso. É possível encontrar composições com  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$ . Para magnésio, por exemplo, foram estudadas as propriedades fotoluminescentes das composições  $Mg_2La_8(SiO_4)_6O_2$  [26] e  $Mg_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  [27], ambos dopados com  $Eu^{3+}$ . Para bário, alguns exemplos de composições obtidas são  $Ba_2La_8(SiO_4)_6O_2$  [28],  $Ba_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  [29],  $Ba_2Sm_8(SiO_4)_6O_2$  [29] e  $Ba_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  [30]. As composições com cálcio foram mais exploradas que aquelas com magnésio e bário. Diversos trabalhos [31-34] reportaram a síntese de silicatos de cálcio e terras raras, com fórmula geral  $Ca_2(Gd,Y)(SiO_4)_6O_2$ , dopados com  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  e  $Sm^{3+}$ , com o objetivo de estudar as propriedades fotoluminescentes dessas combinações e compará-las. Costa e colaboradores [35] analisaram a termoquímica da série  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = Yb, Er, Y, Dy, Nd, Gd$  e  $Sm$ ) e mostraram que quanto maior o raio iônico do elemento terra rara, maior é a entalpia de formação do material, o que indica também uma estabilidade energética crescente nessa ordem. Crum e colaboradores [36] estudaram a mesma composição utilizando as terras raras La, Nd, Sm, Eu e Yb, fazendo uma comparação das densidades e parâmetros de rede dentro da série produzida. Du e colaboradores [37] exploraram as propriedades dielétricas em micro-ondas dos silicatos de cálcio e terras raras, onde  $RE = La, Nd, Sm$  e  $Er$ , mostrando que a composição  $Ca_2Er_8(SiO_4)_6O_2$  apresenta os melhores valores para as propriedades medidas. O material cerâmico  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2$  foi amplamente estudado como condutor de íon oxigênio [28, 38] e quanto às suas propriedades dielétricas em micro-ondas [39, 40] e fotoluminescentes [26, 30].

Neste trabalho, os materiais cerâmicos estudados serão as oxiapatitas de silicatos de terras raras e estrôncio, de fórmula geral  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ . Até o presente momento, já foram obtidos materiais cerâmicos com  $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, Y$ . Compostos com Ho e Lu ainda não foram sintetizados [6, 7]. Quando comparado com as mesmas composições contendo cálcio e bário, os materiais de estrôncio  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Nd, Er$ ) apresentam melhor condutividade de íon oxigênio, o que pode ser explicado pela melhor compatibilidade de tamanho dos cátions  $Sr^{2+}$  e  $RE^{3+}$  [38]. Além disso, ao substituir  $Ba^{2+}$  e  $Ca^{2+}$  por  $Sr^{2+}$ , a apatita  $Sr_2Gd_8(SiO_4)_6O_2:Tb^{3+}$  resultante apresenta maior intensidade de emissão, podendo ser comparada ao material comercializado  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  [30]. Um grupo de pesquisadores indianos, liderado pelo Dr. Mailadil T. Sebastian, produziu toda a série de silicatos de terras raras e estrôncio com estrutura de apatita, com exceção dos compostos contendo Ho e Lu. Nos trabalhos publicados por esse grupo [6, 7], é possível observar como

algumas propriedades variam de acordo com a mudança do raio iônico causada pela troca dos elementos terras raras. Por exemplo, com o aumento do raio iônico da  $RE^{3+}$ , a densidade do material obtido diminui devido ao aumento de volume da célula unitária e diminuição da massa dos íons. Outro aspecto observado na estrutura dos materiais é o ângulo de torção do metaprisma, que aumenta com a diminuição do tamanho do íon  $RE^{3+}$ . Isso faz com que o material contendo Tm apresente estrutura monoclinica  $P2_1/m$  (#11), diferente dos demais, que possuem estrutura hexagonal  $P6_3/m$  (#176). Além disso, a permissividade relativa ( $\epsilon_r$ ) aumenta com o raio iônico, isso significa que os materiais que possuem os menores íons terra rara possuirão melhores propriedades dielétricas em micro-ondas. Os materiais cerâmicos produzidos por este grupo de pesquisadores serão explorados neste trabalho, uma vez que são amostras de alta qualidade e pouco exploradas quanto a suas propriedades ópticas e vibracionais. As oxiapatitas estudadas já foram avaliadas por difração de raios X seguida de refinamento Rietveld, como o objetivo de confirmar a pureza e a composição das amostras; foram analisadas também por microscopias eletrônicas de transmissão e varredura, para melhor entendimento da morfologia e estrutura cristalina; foram feitas também medidas das propriedades dielétricas em micro-ondas, os valores obtidos são extrínsecos, ou seja, dependem de características físicas das amostras, e neste trabalho poderão ser comparados a medidas intrínsecas, obtidas por meio de espectroscopia de refletividade no infravermelho. Algumas dessas composições, como  $Sr_2La_8(SiO_4)_6O_2$  [41, 42],  $Sr_2Pr_8(SiO_4)_6O_2$  [43],  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$  [29, 42, 44, 45],  $Sr_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  [46] e  $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  [47-51], foram estudadas individualmente em outros trabalhos.

### 3.1.3. Propriedades e aplicações

A engenharia das oxiapatitas (silicatos de terras raras) começou em 1973, visando aplicações em materiais ópticos, como lasers e suportes fosforescentes. Os primeiros experimentos relacionados às propriedades ópticas das apatitas de terras raras foram conduzidos por Ito [52] em 1968, uma vez que já era esperado que estes materiais fossem luminescentes, devido à presença de  $RE$  em sua composição. Inicialmente, os materiais testados eram apatitas de Y e Gd ativadas por Eu e Tb. Recentemente, um grupo de pesquisadores formado por Lin e colaboradores [27, 31, 32, 34] publicou diversos trabalhos reportando um estudo sistemático das propriedades fotoluminescentes de uma série de apatitas de terras raras. Ao estudarem a composição  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$ , por exemplo, concluíram que esse material cerâmico dopado com  $Pb^{2+}$  e  $Dy^{3+}$  tem potencial para ser utilizado como emissor de luz branca. Também

reportaram a fotoluminescência do material  $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , destacando as diferentes bandas de emissão que as apatitas apresentam, uma vez que as *RE* estão distribuídas em dois sítios (*6h* e *4f*), ambos apropriados para luminescência por possuírem baixa simetria. Yamane e colaboradores [30] reportaram a síntese de uma série de apatitas de terras raras e metais alcalinos terrosos dopadas com  $\text{Tb}^{3+}$ , dando destaque para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ , que apresentou emissão comparável a  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ , material comercial para painéis de plasma com emissão verde. Khaidukov e colaboradores [26] também produziram apatitas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ , com composição  $\text{M}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , onde  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Sr}$  e  $\text{Ca}$ . Os resultados mostraram que  $\text{Mg}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$  emite na região do amarelo, com aplicação promissora para LEDs brancos quentes, com altos índices de reprodução de cor. Outros trabalhos [46, 50, 53-56] também produziram compostos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ , substituindo  $\text{La}$  por  $\text{Y}$  e  $\text{Gd}$ , para obter materiais para LED. Os resultados mostraram que os íons  $\text{Mn}^{2+}$ , por apresentarem raio iônico pequeno, podem ocupar os dois sítios presentes na apatita. Wierzbicka-Wieczorek e colaboradores [29] produziram nove cerâmicas autoativadas, ou seja, materiais que apresentam luminescência por terem *RE* como um constituinte e não apenas como um dopante em baixa concentração. Os resultados mostraram bandas de emissão no visível do verde ao vermelho, indicando potencial para dispositivos luminescentes.

Em 1995, Nakayama e colaboradores [8] reportaram a alta condutividade de íon oxigênio em uma série oxapatitas de silicatos de lantanídeos, o que despertou o interesse de muitos pesquisadores por esses materiais, uma vez que eles têm propriedades fundamentais muito diferentes dos condutores típicos conhecidos, como a zircônia estabilizada. A principal diferença é a presença de íons oxigênios intersticiais. Conforme descrito pelos autores, o oxigênio no sítio *2a*, interagindo com íons *RE* do sítio *6h*, possui certa mobilidade. Uma vez que a interação eletrostática entre eles diminui com o aumento do raio iônico  $\text{RE}^{3+}$ , quanto maior for o íon, maior será a condutividade, devido à maior mobilidade dos íons oxigênio. Higuchi e colaboradores [57] afirmaram que a deficiência de cátions é de grande importância para migração de íons de oxigênio, criando canais que favorecem esse movimento. Atualmente, a aplicação mais promissora para esses materiais é como eletrólito para células a combustível de óxido sólido (SOFCs), o que representa um importante componente para sistemas de energia limpa. Assim, o objetivo é atingir alta condutividade iônica ( $\sigma$ ) à temperatura mais baixa possível. O material  $\text{La}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , por exemplo, possui condutividade quatro vezes maior que zircônia estabilizada por ítria, a 500 °C. A temperatura de operação usada atualmente é de 950

a 1050 °C, reduzir essa temperatura significa aumentar o tempo de vida dos componentes, reduzindo os danos causados no sistema e o custo do processo [17, 58].

As propriedades dielétricas em micro-ondas também são de grande relevância para o cenário tecnológico atual [59-61]. Conforme explicado por Du e colaboradores [37], materiais adequados para essa finalidade apresentam baixa permissividade relativa ( $\epsilon_r < 15$ ), o que favorece a transmissão de sinais entre condutores com menor atraso; alto fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ), o que melhora a seletividade da frequência; e coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) próximo de zero. Dentro de uma série de materiais, quanto maior for a polarizabilidade iônica total e o fator de empacotamento, mais altos serão os valores de  $\epsilon_r$  e  $Q_u \times f$ , respectivamente. Materiais com valor de  $\tau_f$  próximo a zero possuem grande distorção do poliedro  $REO_7$ , que ocupam os túneis da estrutura. Essas características indicam que quanto menor for o íon  $RE$ , melhores serão suas propriedades dielétricas, isso ficou evidente para os materiais contendo Er,  $Sr_2Er_8(SiO_4)_6O_2$  [7] e  $Ca_2Er_8(SiO_4)_6O_2$  [37], que em comparação com os demais materiais do mesmo trabalho, apresentaram resultados muito mais satisfatórios. As propriedades dielétricas podem ser encontradas de forma experimental ou teórica. Em relação aos métodos experimentais, pode-se utilizar o método da cavidade ressonante para obter as propriedades de forma direta, os valores encontrados são extrínsecos, ou seja, dependem de características macroscópicas da amostra, como densidade e porosidade. Neste método, as variações da frequência de ressonância e do fator de qualidade são medidas quando a amostra é inserida no interior da cavidade. Além disso, é possível medir as propriedades dielétricas intrínsecas, de forma indireta, utilizando espectroscopia de reflexão no infravermelho. Os valores encontrados serão sempre maiores que os extrínsecos, uma vez que não há perdas devido a características macroscópicas da amostra. Por outro lado, a equação de Clausius-Mossotti permite o cálculo teórico da constante dielétrica ( $\epsilon_r$ ), em termos da polarizabilidade atômica.

Ao contrário do que aconteceu com as propriedades ópticas e elétricas, as propriedades vibracionais das apatitas de terras raras ainda não foram amplamente exploradas. Trabalhos recentes mostram que medidas relacionadas a estas propriedades podem proporcionar um melhor entendimento das características das apatitas e permitir diversas aplicações. Por exemplo, Orera e colaboradores [41] utilizaram a espectroscopia Raman como uma técnica complementar à ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}Si$  para avaliar a condutividade de uma série de materiais cerâmicos. Neste trabalho, os autores avaliaram o efeito da quantidade de oxigênio intersticial por meio do aparecimento de bandas e aumento da intensidade delas em

ambas as técnicas, confirmando que a estrutura  $\text{SiO}_4$  é responsável por acomodar e transportar íons oxigênio intersticiais. Costa e colaboradores [35] estudaram uma série de apatitas de cálcio e terras raras, classificando os modos vibracionais observados em sete regiões, entre eles, foram observados os modos de translação e oscilação e também os modos simétricos e assimétricos de estiramento e dobramento dos grupos  $\text{SiO}_4$ . Os modos de vibração dos oxigênios, localizados nos túneis da estrutura, e de translação das terras raras também foram vistos. Em seus diversos trabalhos, Zuev e colaboradores [33, 46, 56, 62] também obtiveram espectros Raman para as apatitas de terras raras com cálcio e estrôncio. Os autores avaliaram a modificação do espectro Raman quando há diminuição do tamanho das partículas e acompanharam a formação das apatitas em um processo de evaporação de silicatos e germanatos de terras raras. Mostraram também os espectros de infravermelho para uma apatita de cálcio com terras raras, na região de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  a  $300 \text{ cm}^{-1}$ . Chong e colaboradores [63] mostraram a evolução das frequências para apenas sete bandas Raman para os materiais cerâmicos  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm). Outros trabalhos [26, 29] também apresentaram espectros Raman para apatitas de terras raras e estrôncio analisando de forma qualitativa as regiões principais. A única tentativa de identificar os modos previstos para estes materiais foi feita por An e colaboradores [44] para a composição  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . A teoria de grupos para a estrutura hexagonal  $P6_3/m$  prevê 33 modos vibracionais no Raman ( $12A_g + 8E_{1g} + 13E_{2g}$ ), onde 15 pertencem aos modos internos do tetraedro  $\text{SiO}_4$ , 4 às oscilações dos silicatos, e 14 às translações dos silicatos, das terras raras e dos oxigênios. Neste trabalho, os autores analisaram o espectro Raman fazendo atribuições dos modos vibracionais às frequências encontradas, porém não conseguiram atribuir todos os modos. Eles também esclareceram a ambiguidade relacionada ao grupo espacial para esta estrutura, uma vez que resultados experimentais se mostraram coerentes com a teoria de grupos para a estrutura mais simétrica  $P6_3/m$ . Em relação a espectroscopia no infravermelho, até o momento, nenhum trabalho identificou os modos vibracionais destes materiais na região do infravermelho distante (FIR, do inglês *far infrared*), onde as vibrações metal-oxigênio podem ser vistas. Os trabalhos publicados apresentam apenas a região do infravermelho médio para poucas composições [56, 62-64]. Nesta região, somente vibrações dos grupos silicatos podem ser vistas. Assim, existe uma ausência considerável de informações espectroscópicas com relação às propriedades ópticas e vibracionais das oxiapatitas de silicatos de terras raras, o que é a principal motivação deste trabalho.

### 3.1.4. Particularidades dos elementos terras raras

Os elementos terras raras incluem todos os lantanídeos ( $Ln$ ), além de Sc e Y. Dentre os lantanídeos, as propriedades físico-químicas são semelhantes, uma consequência da configuração eletrônica. Os átomos, em seu estado neutro, possuem a configuração  $6s^2$  e uma ocupação variável do subnível  $4f$  (exceto La, que não possui elétrons  $f$  no estado fundamental). O estado de oxidação mais estável para as RE é representado pelos íons trivalentes [5]. Para os íons  $Ln^{3+}$ , pode-se observar um aumento regular na configuração  $4f^n$  ( $n = 1$  a 14). Os elétrons opticamente ativos, localizados na camada  $f$ , são a principal característica dos lantanídeos. Esta camada possui pequena extensão radial, o que permite que as transições intraconfiguracionais ( $f-f$ ) aconteçam, como resultado do preenchimento sucessivo da camada  $4f$  ao longo da série lantanídica. Os cátions lantanídeos incorporados a matriz em pequenas concentrações se comportam como íons livres, e a estrutura de níveis de energia é pouco influenciada por átomos vizinhos [65]. Estes íons possuem, além dos níveis discretos de configuração  $4f^n$ , bandas largas com energia mais alta. Essas bandas podem ser formadas por dois processos. Primeiro, excitação de um elétron  $4f$  para o nível  $5d$  mais externo, originando as bandas  $4f^{n-1}5d$ . Segundo, transferência de um elétron de um ânion vizinho para o íon RE, formando uma banda de transferência de carga (CTB, do inglês *charge transfer band*). Nos dois processos as bandas formadas são influenciadas fortemente pelo campo ligante ao redor do íon [66].

Para compreender as emissões  $4f-4f$ , é preciso conhecer os níveis eletrônicos de cada lantanídeo. Os orbitais  $4f$ , de número quântico azimutal ( $l=3$ ), possuem  $2l+1$  orbitais, totalizando 7 orbitais que podem ter até dois elétrons em cada um deles. No estado fundamental, os elétrons são distribuídos de forma a obter a maior multiplicidade de spin ( $2S+1$ ). Além disso, o momento angular total ( $J$ ) resulta da combinação do momento angular de spin total ( $S$ ) com o momento angular orbital ( $L$ ), e pode variar entre  $L-S \leq J \leq L+S$ . O estado  $J$  menos energético para os lantanídeos é dado por  $J = L-S$ , quando o número de elétrons  $4f$  for menor que 7 ( $Ce^{3+}$  a  $Eu^{3+}$ ), e  $J = L+S$ , quando o número de elétrons  $4f$  for maior que 7 ( $Tb^{3+}$  a  $Yb^{3+}$ ). O momento angular orbital,  $L$ , é representado pelas letras, S, P, D, F, G, H, I, J, K, L e M, que correspondem a  $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$  e  $9$ , respectivamente. Dessa forma, os valores  $L, S$  e  $J$  são utilizados para criar a notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ . O valor de  $L$  é calculado como  $L = (-1/2)(n(n-7))$ , para cátions anteriores a  $Gd^{3+}$ , e como  $L = (-1/2)((n-7)(n-14))$  para cátions após  $Gd^{3+}$ , onde  $n$  é o número de elétrons do nível  $4f$  do  $Ln^{3+}$  [67]. Por exemplo, para  $Nd^{3+}$  ( $4f^3$ ), o valor de  $L = (-1/2)(3(3-7)) = 6$ , representado pela letra I,  $S = 1/2 + 1/2 + 1/2 = 3/2$  e  $J = L - S = 6 - 3/2 = 9/2$ . Assim, a notação espectroscópica na forma  $^{2S+1}L_J$  para o  $Nd^{3+}$  será dada por  $^4I_{9/2}$ . Essa é a

notação espectroscópica pelo acoplamento de Russell-Saunders. Os valores de  $S$ ,  $L$  e  $J$ , assim como as notações espectroscópicas para todos os íons  $RE^{3+}$  podem ser vistos no quadro apresentado na Figura 2. Os íons  $RE$  que não possuem elétrons  $4f$  ( $Sc^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ) ou que apresentam a camada  $4f$  completa ( $Lu^{3+}$ ) não são capazes de induzir processos de excitação e de emissão de luminescência. Por outro lado, os íons  $Ce^{3+}$  a  $Yb^{3+}$  possuem orbitais  $4f$  parcialmente preenchidos, com níveis de energia apropriados para exibirem diversas de propriedades luminescentes na região do UV-Vis e no infravermelho [68].

A estrutura dos níveis de energia dos íons  $RE^{3+}$  é conhecida como diagrama de Dieke, Figura 3, o qual foi obtido experimentalmente a partir do espectro óptico de cada um dos íons dopados em matrizes cristalinas de  $LaF_3$ , com exceção do Pm, que foi obtido por cálculos teóricos. O diagrama foi apresentado em 1963, por Dieke e Crosswhite [69], e indica as possibilidades de transições eletrônicas que podem ser encontradas para cada um dos cátions com energias de até  $40000\text{ cm}^{-1}$  (equivalente a 250 nm). O diagrama se tornou bastante utilizado nas investigações de transições eletrônicas dos lantanídeos, foi expandido em 2000 por Wegh e colaboradores [70], que adicionaram os possíveis estados eletrônicos até  $68.000\text{ cm}^{-1}$  (aproximadamente 147 nm).

Vários mecanismos foram propostos para explicar as transições  $f-f$ , até então proibidas pela regra de Laporte, por serem transições entre estados de mesma paridade, ou seja, dentro da mesma configuração. Judd [71] e Ofelt [72], trabalhando separadamente, desenvolveram um modelo empírico para explicar as transições  $4f$  nos íons triplamente ionizados, mostrando que os estados  $4f$  não são puros, mas sim uma “mistura” das suas funções de onda com aquelas da configuração  $4f^{n-1}d$ , assim, a paridade dos estados resultantes dessa combinação pode ser atribuída a um mecanismo de dipolo-elétrico forçado. Essa proposta resultou no desenvolvimento da teoria de Judd-Ofelt, que tem como ideia principal a probabilidade de que qualquer transição pode ser determinada por um conjunto de três parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $\Omega_6$  que definem completamente o efeito da matriz hospedeira sobre as propriedades radiativas do íon. Os níveis de energia dos íons  $RE$  são afetados quando submetidos a um campo cristalino e desdobram o nível inicial  $4f^{n-1}$ . Dessa forma, a teoria desenvolvida ajuda determinar a intensidade das transições em absorção óptica e em fenômenos de luminescência. A teoria completa não será abordada neste trabalho devido à sua alta complexidade, e ao fato que não será necessária para compreensão dos resultados que serão apresentados. Assim, após rever algumas particularidades dos elementos terras raras, o entendimento das propriedades estudadas será embasado nos conceitos e nomenclaturas apresentados. Os símbolos de termo, expressão

indicando o estado (L), e a multiplicidade de spin ( $2S+1$ ) são amplamente utilizados no estudo de espectroscopia óptica.

Íon TR <sup>3+</sup>	Raio iônico (Å)	Elétrons 4f	S	L	J	Conf. Eletrônica níveis <sup>2S+1</sup> L <sub>J</sub>
			Σs	Σℓ	Σ(L+S)	
21 Sc <sup>3+</sup>	0.68		0	0	0	[Ar]3d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
39 Y <sup>3+</sup>	0.89		0	0	0	[Kr]4d <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
57 La <sup>3+</sup>	1.03		0	0	0	[Xe]4f <sup>0</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )
58 Ce <sup>3+</sup>	1.03	↑	1/2	3	5/2	[Xe]4f <sup>1</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>5/2</sub> )
59 Pr <sup>3+</sup>	1.01	↑↑	1	5	4	[Xe]4f <sup>2</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>4</sub> )
60 Nd <sup>3+</sup>	0.99	↑↑↑	3/2	6	9/2	[Xe]4f <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>9/2</sub> )
61 Pm <sup>3+</sup>	0.98	↑↑↑↑	2	6	4	[Xe]4f <sup>4</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>4</sub> )
62 Sm <sup>3+</sup>	0.96	↑↑↑↑↑	5/2	5	5/2	[Xe]4f <sup>5</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>5/2</sub> )
63 Eu <sup>3+</sup>	0.95	↑↑↑↑↑↑	3	3	0	[Xe]4f <sup>6</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>0</sub> )
64 Gd <sup>3+</sup>	0.94	↑↑↑↑↑↑↑	7/2	0	7/2	[Xe]4f <sup>7</sup> ( <sup>8</sup> S <sub>7/2</sub> )
65 Tb <sup>3+</sup>	0.92	↑↓↑↑↑↑↑↑	3	3	6	[Xe]4f <sup>8</sup> ( <sup>7</sup> F <sub>6</sub> )
66 Dy <sup>3+</sup>	0.91	↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	5/2	5	15/2	[Xe]4f <sup>9</sup> ( <sup>6</sup> H <sub>15/2</sub> )
67 Ho <sup>3+</sup>	0.89	↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	2	6	8	[Xe]4f <sup>10</sup> ( <sup>5</sup> I <sub>8</sub> )
68 Er <sup>3+</sup>	0.88	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑↑↑	3/2	6	15/2	[Xe]4f <sup>11</sup> ( <sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> )
69 Tm <sup>3+</sup>	0.87	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑↑↑	1	5	6	[Xe]4f <sup>12</sup> ( <sup>3</sup> H <sub>6</sub> )
70 Yb <sup>3+</sup>	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↑	1/2	3	7/2	[Xe]4f <sup>13</sup> ( <sup>2</sup> F <sub>7/2</sub> )
71 Lu <sup>3+</sup>	0.86	↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓↑↓	0	0	0	[Xe]4f <sup>14</sup> ( <sup>1</sup> S <sub>0</sub> )

**Figura 2:** Configurações eletrônicas dos íons terras raras trivalentes no estado fundamental, raio iônico (NC=6), momento de spin (S), momento angular orbital (L), momento angular total (J) e níveis de energia <sup>2S+1</sup>L<sub>J</sub> [68].



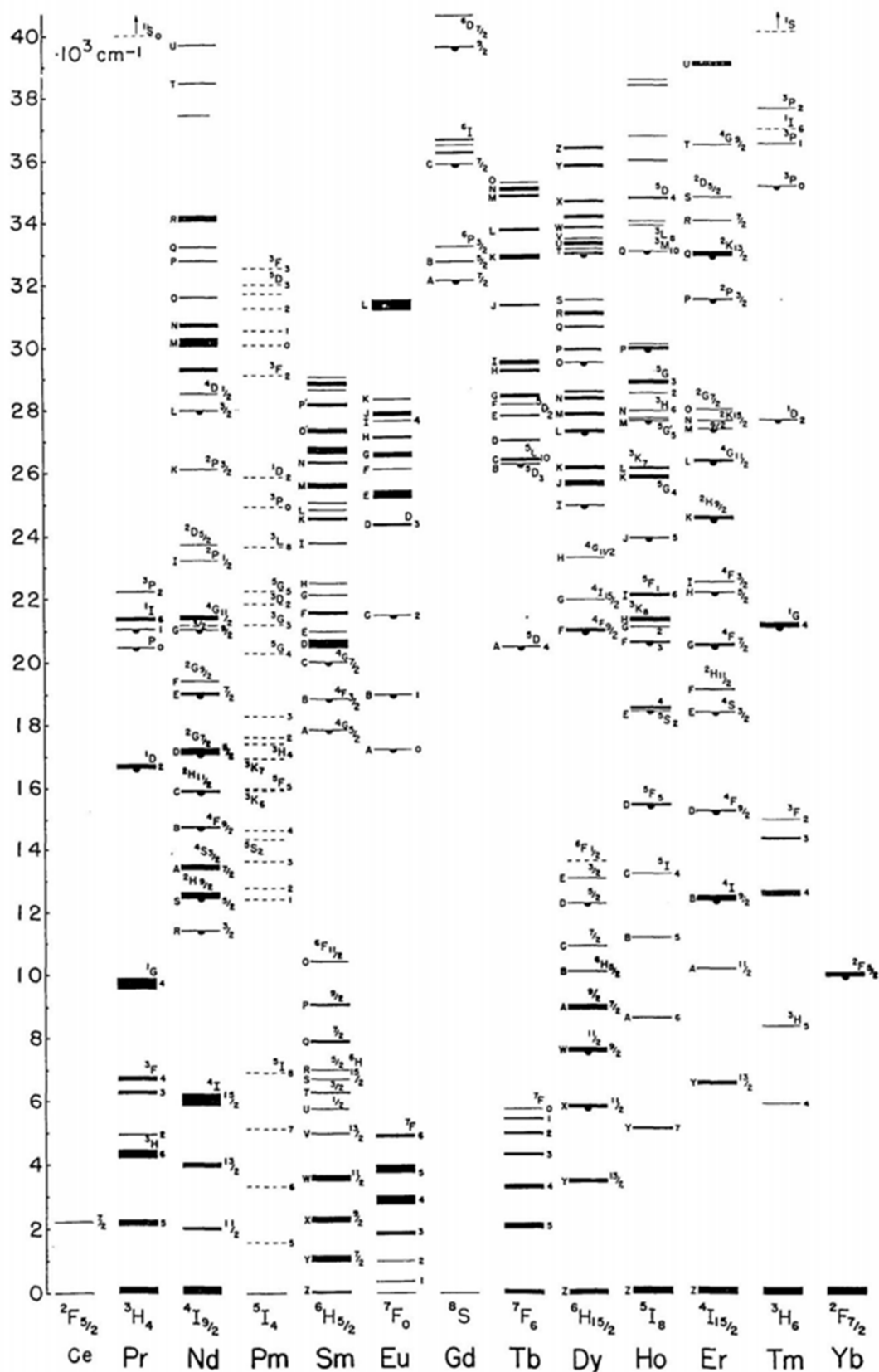


Figura 3: Diagrama de Dieke para as transições eletrônicas dos lantanídeos.

### 3.2. Germanatos de terras raras

Os pirocompostos são materiais cerâmicos de fórmula geral  $A_a(B_2O_7)_b$  ( $A$  = cátion metálico;  $B$  = As, Be, Cr, Ge, P, S, Se, Si e V), denominados assim no final da década de 1970. Possuem uma grande variedade de composições químicas e estruturas cristalinas, onde o ânion  $B_2O_7^{n-}$ , chamado de piroânion, é comum a todos os compostos, e o elemento  $B$  deve ser capaz de se coordenar com átomos de oxigênio formando um tetraedro. Em se tratando do cátion  $A$ , teoricamente, a única restrição é que seu raio não seja menor que o raio iônico do átomo  $B$ , assim, uma extensa variedade de cátions pode ser incorporada à estrutura [73]. Este trabalho se restringirá aos pirogermanatos, onde o sítio  $B$  será ocupado por Ge, e o sítio  $A$  por íons trivalentes. Com relação aos pirogermanatos de fórmula geral  $A_2Ge_2O_7$ , uma grande variedade de estruturas cristalinas pode ser obtida, a depender da composição química e das condições de síntese.

Em relação a síntese destes materiais, Vetter e Queiroux [74], ainda na década de 1970, estudaram cristais de  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln$  = La, Nd, Sm, Eu, Gd), e relataram a existência de estruturas triclinicas e tetragonais, provando a existência de polimorfismo para os pirogermanatos. Mais tarde, os autores estudaram outros compostos e como eles se comportam em altas temperaturas [75, 76]. Os pioneiros na síntese dos pirogermanatos de lantanídeos tetragonais foram Smolin [77] e Wanklyn [78], que produziram a série  $Ln_2Ge_2O_7$  ( $Ln$  = Tb-Lu) utilizando a metodologia de síntese em sal fundido. Bocquillon e Padiou [79] demonstraram que as condições experimentais podem levar a obtenção de diferentes polimorfos, conforme demonstraram para o composto  $Sm_2Ge_2O_7$ , que pode ser triclinico ou hexagonal. Em se tratando dos lantanídeos ( $Ln$ ), Becker e Felsche [80] sistematizaram, em 1987, dados cristalográficos para a série completa, exceto para Pm. Segundo os autores, os pirogermanatos contendo os íons maiores (La-Gd) possuem estrutura triclinica ( $P1$  ou  $P\bar{1}$ ), já os compostos contendo íons menores (Gd-Lu) possuem estrutura tetragonal ( $P4_12_12$ ). Além disso, observa-se o polimorfismo de alguns compostos, como  $Sm_2Ge_2O_7$ , que pode ter estrutura triclinica ( $P1$  ou  $P\bar{1}$ ) ou hexagonal ( $P6/mmm$ );  $Eu_2Ge_2O_7$ , que pode ser triclinico ( $P1$ ) ou tetragonal ( $P4_12_12$ ); e  $Gd_2Ge_2O_7$  que pode ser triclinico ( $P1$ ), hexagonal ( $P6/mmm$ ) ou tetragonal ( $P4_12_12$ ), sendo que algumas dessas estruturas apresentam transição de fase reversível. Além dos lantanídeos, as demais terras raras Sc [81] e Y [82] formam pirogermanatos de estrutura monoclinica e tetragonal, respectivamente.

Uma vez que diversas composições podem ser obtidas para esta classe de materiais, os pirocompostos apresentam uma gama de propriedades e aplicações. Desde meados do século XX, os materiais do tipo  $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$  ( $B = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) tem sido amplamente estudados [83, 84]. Estes estudos evidenciam principalmente as propriedades luminescentes [85-91] e magnéticas [12, 92, 93]. Em particular, os pirogermanatos contendo terras raras se destacam devido a suas propriedades físicas e químicas, que possibilitam a sua utilização como geradores quânticos, conversores ópticos, cintiladores e materiais luminescentes [94].

### 3.2.1. Pirogermanatos de In e Sc

Os pirogermanatos de índio ( $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) e escândio ( $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ ) foram escolhidos neste trabalho para observar como um cátion de um elemento terra rara ( $\text{Sc}^{3+}$ ) pode ter seu comportamento comparável a um cátion qualquer ( $\text{In}^{3+}$ ), uma vez que ambos se cristalizam na mesma estrutura monoclinica  $C2/m$  (#12), conhecida como *thortveitita* ou estrutura do tipo-T. Nesta estrutura, a rede é formada por folhas paralelas e alternadas de octaedros  $(\text{In},\text{Sc})\text{O}_6$  e de grupos isolados  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os octaedros  $(\text{In},\text{Sc})\text{O}_6$  compartilham as arestas em um arranjo quase hexagonal nos planos  $ab$ , e os grupos isolados  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  consistem em dois tetraedros  $\text{GeO}_4$  de simetria  $C_{2h}$  que compartilham o vértice, implicando em uma ponte linear Ge-O-Ge [81, 95-97].

Com relação ao pirogermanato de índio, a presença de  $\text{In}^{3+}$  em uma configuração eletrônica  $4d^{10}$  é considerada responsável por um forte comportamento luminescente, o qual foi investigado por diversos autores [96, 98-103]. Além disso,  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi analisado para aplicações em sensores de gases [104, 105], fotodetectores de ultravioleta [106, 107], dispositivos para redução de  $\text{CO}_2$  [108], transistores de efeito de campo multicanal [109]. Além disso, Ohtaki e colaboradores [110] reportaram a importância dos óxidos à base de índio como materiais termoelétricos para geração de energia, enfatizando que a adição de Ge aumentou a condutividade elétrica.  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresenta um *band gap* direto de 3,55 eV, sendo classificado como um semicondutor de banda larga [111]. Recentemente, pirogermanatos de índio foram também investigados como materiais com potencial para aplicação em SOFCs [112] e dispositivos eletrônicos de alta potência [113]. Com relação ao pirogermanato de escândio, a quantidade de informação disponível na literatura é bastante limitada. Existem apenas algumas publicações relacionadas à síntese e à estrutura cristalina do material [81, 82, 114, 115].

Recentemente, Li e colaboradores [14, 15] investigaram o polimorfismo dos pirogermanatos de índio e escândio usando difração de raios X *in situ*. A partir dos materiais do tipo-T (monoclínico,  $C2/m$ ), obtidos a 1473 K em atmosfera aberta, os autores observaram uma transição de fase irreversível para outra fase monoclínica ( $P2_1/c$ , #14) a 6,6 GPa para  $In_2Ge_2O_7$  e 4,8 GPa, para  $Sc_2Ge_2O_7$ . Além disso, os autores obtiveram os materiais do tipo pirocloro (tipo-P), de estrutura cúbica e grupo espacial  $Fd-3m$  (#227), a 1573 K e 5,3 GPa. Estes materiais mantiveram a estrutura estável até pressões de 26,5 e 30,6 GPa, para  $In_2Ge_2O_7$  e  $Sc_2Ge_2O_7$ , respectivamente. Os trabalhos de Li e colaboradores [14, 15] foram baseados na compreensão de que a resposta de materiais do tipo pirocloro a condições extremas é essencial para física de matéria condensada, engenharia nuclear, ciência dos materiais e geociências [116]. Estes resultados foram a motivação para os estudos que serão desenvolvidos neste trabalho, onde o polimorfismo será explorado do ponto de vista das propriedades óptico-vibracionais. Enquanto a DRX fornece informações sobre o início e cinética da transformação, a espectroscopia vibracional sob pressão induzida fornece detalhes adicionais sobre ordenação de curto alcance e interações anarmônicas fônon-fônon. Conforme apontado por Zhao e colaboradores [117], os estudos de química a alta pressão são importantes por diversas razões: auxiliar na resolução de controvérsias científicas sobre fenômenos físicos observados a condições ambiente; acelerar as reações químicas de grande interesse; manter as fases obtidas a alta pressão nas condições ambiente; obter novos produtos que não são produzidos em condições amenas; permitir potenciais aplicações *in situ* sob alta pressão.

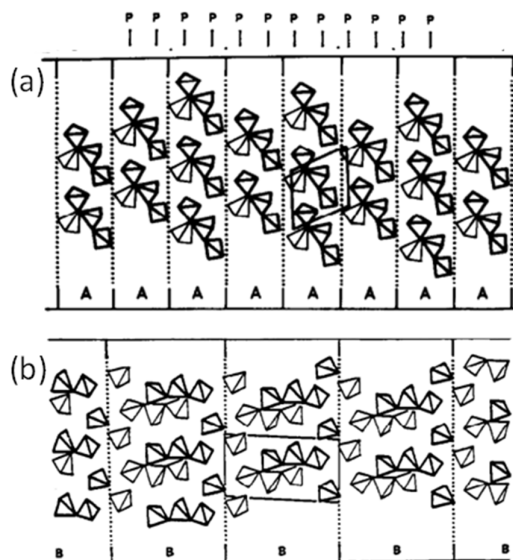
Além disso, em se tratando das propriedades óptico-vibracionais dos polimorfos de  $In_2Ge_2O_7$  e  $Sc_2Ge_2O_7$ , a única tentativa de identificar os modos vibracionais foi feito por Hidalgo e colaboradores [98] para  $In_2Ge_2O_7$  de estrutura monoclínica  $C2/m$ . Os autores encontraram apenas 10 dos 15 modos ativos na espectroscopia Raman previstos para a estrutura tipo-T, e não fizeram as devidas atribuições, enquanto a fase em alta pressão nunca foi estudada. Portanto, este trabalho preencherá a lacunas presentes na literatura, apresentando o conjunto completo de modos vibracionais com suas atribuições para os dois polimorfos estudados a pressão ambiente e a alta pressão. Adicionalmente, os modos vibracionais ativos no infravermelho também serão estudados com o objetivo de determinar as funções dielétricas e estimar as respostas dielétricas intrínsecas em micro-ondas para os materiais.

### 3.2.2. Pirogermanatos de Sc e La

Uma vez que os compostos do tipo  $A_2Ge_2O_7$  são conhecidos por sua flexibilidade, o que permite diversas substituições, os pirogermanatos de lantânio e escândio foram avaliados quanto a sua capacidade de formar soluções sólidas, ou seja, quanto à possibilidade de combinar os íons  $Sc^{3+}$  e  $La^{3+}$  em diferentes proporções no sítio *A*. Recentemente [118, 119], alguns estudos têm mostrado que a combinação de íons terras raras no sítio *A* é um caminho interessante para obtenção de novos materiais, que podem ser aplicados como cerâmicas de alta entropia, utilizadas em aplicações que requerem resistência a altas temperatura e corrosão, e possuem supercondutividade. Quanto ao  $Sc_2Ge_2O_7$ , a primeira tentativa de determinar sua estrutura foi feita do Shannon e Prewitt [81], em 1970. Conforme descrito no tópico anterior, a pressão e temperatura ambientes, este material apresenta a estrutura *thortiveitita* (tipo-T), que pertence ao grupo espacial monoclinico  $C2/m$  (#12), com  $Z = 2$ . Nesta estrutura, a rede é formada por  $Sc^{3+}$  em coordenação 6 e  $Ge^{4+}$  em coordenação 4, composta por folhas paralelas e alternadas de  $ScO_6$  e unidades isoladas de digermanatos ( $Ge_2O_7$ ) [82, 114, 115].

Já a cerâmica  $La_2Ge_2O_7$  pode apresentar duas estruturas triclinicas. A primeira delas, conhecida como a fase de baixa temperatura, foi descrita em 1969 por Smolin e colaboradores [120] como pertencendo ao grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$  (#2), com  $Z = 4$ . A segunda, conhecida como a fase de alta temperatura, foi estudada por Vetter e Queyroux [76] em 1988 como pertencendo ao grupo espacial triclinico  $PI$  (#1),  $Z = 2$ . Em ambas as estruturas, existem íons lantânio em três coordenações: um íon La apresenta coordenação 7, dois íons La possuem coordenação 8 e um íon La possui número de coordenação 9. Além disso, ambas comportam igualmente os grupamentos  $Ge_3O_{10}$  e os tetraedros  $GeO_4$ . O que diferencia as estruturas  $PI$  e  $P\bar{1}$  é a forma como os blocos se organizam para comportar os poliedros  $LaO_n$ ,  $GeO_4$  e  $Ge_3O_{10}$ . Conforme mostrado na Figura 4a, a estrutura  $PI$ , apresenta blocos do tipo A, quirais, de espaçamento 6,3 Å, que comportam dois planos P. Outra especificidade desta estrutura é o valor de um dos ângulos da célula unitária de 115°, muito maior que os ângulos das células dos outros  $Ln_2Ge_2O_7$ . Enquanto a estrutura  $P\bar{1}$ , vista na Figura 4b, apresenta uma sucessão de blocos do tipo B centrossimétricos, não quirais, com 4 planos P, e rigorosamente sobrepostos por translação da rede. O espaçamento destes blocos é de 12,6 Å [75, 76]. Experimentalmente, as estruturas  $PI$  e  $P\bar{1}$  da cerâmica  $La_2Ge_2O_7$  podem ser diferenciadas por algumas técnicas, como refinamento Rietveld dos dados de DRX, geração de segundo harmônico (GSH), espectroscopia Raman e no infravermelho. A principal diferença que pode ser observada no refinamento dos dados de DRX é o ângulo de aproximadamente 115°, obtido para a fase  $PI$  quando se calcula

os parâmetros de rede. A fase  $P\bar{1}$  possui todos os ângulos em torno de  $90^\circ$ . Adicionalmente, uma vez que a estrutura  $PI$  não possui centro de inversão, ela apresenta um sinal de GSH [76, 121], e a estrutura de grupo espacial  $P\bar{1}$ , por ser centrossimétrica, não apresenta GSH. Além disso, aplicando a teoria de grupos [122], é possível prever 63 modos ativos no Raman para a estrutura  $PI$ , enquanto a  $P\bar{1}$  possui 66 modos ativos, uma diferença pequena, mas que poderia ser identificada em um espectro completo. Já a espectroscopia no infravermelho, a estrutura  $PI$  tem modos que coincidem com os modos Raman, enquanto a estrutura  $P\bar{1}$  possui modos distintos, segundo a teoria de grupos.



**Figura 4:** Comparação das duas estruturas triclínicas, (a)  $PI$  e (b)  $P\bar{1}$ . Projeção sobre o plano (001). Para simplificar, apenas os grupos  $GeO_4$  e  $Ge_3O_{10}$  foram representados. Adaptada de Vetter e Queyroux [76].

Assim, por possuírem estruturas completamente diferentes e não apresentarem um polimorfo em comum, as cerâmicas monoclinica  $Sc_2Ge_2O_7$  e triclínica  $La_2Ge_2O_7$  são excelentes candidatas para a avaliação da formação de soluções sólidas, uma vez que suas propriedades podem ser combinadas para serem otimizadas. Dessa forma, a combinação dos íons  $Sc^{3+}$  e  $La^{3+}$  em várias proporções no sítio  $A$  para produzir a série  $Sc_{2-x}La_xGe_2O_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) poderá avaliar como estes íons se comportam nas diferentes estruturas, informando qual é o limite de solubilidade de cada íon em uma estrutura diferente da sua origem.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Síntese dos silicatos e germanatos de terras raras

Os materiais estudados neste trabalho foram sintetizados por reação em estado sólido convencional, como se segue. As apatitas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $RE = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) foram preparadas por um grupo de pesquisadores indianos, liderado pelo Dr. Mailadil T. Sebastian, e cedidos a nosso grupo de pesquisa para que suas propriedades fossem exploradas neste trabalho. Conforme descrito pelos autores [6, 7], quantidades estequiométricas de  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{SiO}_2$  (Aldrich Chemical Company, 99,9%) e óxidos de terras raras ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , Treibacher Industries AG–9330, 99.99% e IRE, 99.9 %) foram misturadas por 24 horas em moinho de bolas de zircônia, usando água destilada como meio fluido para homogeneização dos reagentes. Após secagem a 100 °C, o material foi calcinado a 1225 °C por 4 horas e moído em almofariz de ágata. Os pós obtidos foram misturados com 4 % m/m de álcool polivinílico (PVA) e, após secagem, foram prensados a 150 MPa em cilindros de 8-10 mm de diâmetro e 3-5 mm de espessura, seguido por sinterização, por 4 horas, com temperaturas variando de acordo com a  $RE$ : 1325°C (La e Pr), 1400°C (Nd), 1375°C (Sm), 1450°C (Eu), 1525°C (Gd e Yb), 1500°C (Tb e Er), 1475°C (Dy), e 1575°C (Y).

Os pirogermanatos  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foram produzidos adicionando quantidades estequiométricas de  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  a  $\text{GeO}_2$ , (Sigma Aldrich, pureza >99,9%). Os pós foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata, utilizando acetona como meio fluido. Depois, foram calcinados a 1200 °C por 8 h. Os materiais resultantes foram prensados a 150 MPa, formando discos de 12,5 mm de diâmetro e 5 mm de altura, que foram sinterizados a 1400 °C por 8 h.

O sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) foi preparado a partir de quantidades estequiométricas de  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{La}_2\text{O}_3$  adicionados a  $\text{GeO}_2$  (Sigma Aldrich, pureza > 99,9%) para produzir 22 composições nominais diferentes ( $x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04; 0,10; 0,20; 0,40; 0,80; 1,00; 1,20; 1,26; 1,32; 1,40; 1,46; 1,52; 1,60; 1,80; 1,90; 1,96; 1,98; 1,99$  e 2,00). Previamente, os óxidos de terras raras utilizados foram tratados termicamente a 900 °C durante uma noite para eliminar umidade. Os pós foram misturados e homogeneizados em almofariz de ágata, utilizando acetona como meio fluido, e calcinados a 1200 °C por 4 h.

## 4.2. Caracterização dos materiais

Os materiais foram caracterizados quanto às propriedades estruturais, ópticas, elétricas e vibracionais empregando difração de raios X (DRX), técnicas de microscopia eletrônica de transmissão (MET), espalhamento Raman, espectroscopia no infravermelho, fotoluminescência de emissão (PL) e excitação (PLE) e espectroscopia por reflectância difusa (DRS) e geração de segundo harmônico (GSH).

### 4.2.1. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) é bastante utilizada para a determinação de fases cristalinas em materiais cerâmicos. O feixe de raios X incidente em um cristal interage com os átomos, dando origem ao fenômeno de difração, que acontece de acordo com a Lei de Bragg, vista na Equação 1. Esta equação estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, os quais são valores específicos para cada fase cristalina, gerando um perfil característico para cada material:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é a distância interplanar, e  $\theta$  é o ângulo de difração [123].

Desde que os difratômetros se tornaram automatizados, permitindo obter os dados em computadores, os resultados de DRX começaram a ser analisados por uma variedade de técnicas numéricas. O método de refinamento Rietveld é uma dessas técnicas, onde um algoritmo de ajuste padrão é utilizado para obter informações como posições atômicas, fatores de ocupação e parâmetros de rede precisos. Este recurso permite calcular padrões para corresponder às fases da mistura a ser analisada, uma vez que os dados experimentais são completamente ajustados utilizando perfis calculados [124].

Os experimentos de difração de raios X (DRX), foram conduzidos em dois equipamentos. O primeiro foi um difratômetro PANalytical–EMPYREAN (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15406$  nm, 45 kV, 40 mA), pertencente ao Laboratório de Microscopia Óptica e Difractometria de Raios X do Departamento de Engenharia de Minas da UFOP. Os dados foram coletados na faixa de  $10\text{-}90^\circ 2\theta$  com intervalo de  $0,026^\circ 2\theta$ . Os parâmetros de rede foram calculados pelo software MDI Jade 9.0. Para as amostras que tiveram os dados tratados por Rietveld, as análises foram realizadas utilizando um Difratômetro Multipropósito modelo Empyrean, marca Panalytical, equipado com tubo de ânodo de cobre, utilizando a ótica de feixe



incidente BBHD (Bragg-Brentano High Resolution) para seleção de radiação ( $\text{CuK}\alpha$   $\lambda = 0.15406$  nm, 45 kV, 40 mA), e detector bidimensional PIXcel 3D 2×2. As medidas de difração de raios X foram realizadas no modo reflexão com a amostra girando com período de rotação igual a 4 segundos. O intervalo de varredura foi de 10-140 °2 $\theta$  com passo de 0,02°. Este equipamento pertence ao Laboratório de Cristalografia da UFMG. A determinação dos parâmetros de rede foi realizada pelo método Rietveld [124] usando o programa Fullprof [125].

#### 4.2.2. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons que é transmitido através de uma amostra suficientemente fina. Ao interagir com a amostra, os feixes resultantes são combinados na lente objetiva, fornecendo informações sobre morfologia, estrutura cristalina, composição química, entre outros. Diversas análises podem ser feitas a partir da aplicação dessa técnica, por exemplo, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, do inglês *high-resolution transmission electron microscopy*), difração de elétrons de área selecionada (SAED, do inglês *selected area electron diffraction*), espectroscopia por dispersão de energia (EDS, do inglês *energy-dispersive spectroscopy*) e espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS, do inglês *electron energy-loss spectroscopy*). HRTEM é o modo de obtenção de imagens que permite ver a estrutura cristalográfica de uma amostra em escala atômica. Na técnica SAED, um feixe de elétrons de alta energia é lançado paralelamente a uma pequena área cristalina da amostra. Esta onda interage com os espaçamentos entre os átomos e é difratada. Por meio da análise de difração de elétrons pode-se determinar a estrutura cristalina, os respectivos parâmetros do reticulado e a orientação da microrregião analisada. Por outro lado, as técnicas EDS e EELS são utilizadas para análise química. EDS baseia-se na interação da radiação eletromagnética com a matéria. Esta interação resulta na emissão de raios X, que são característicos de cada estrutura atômica, e permitem identificar cada elemento. EELS é a técnica que analisa a distribuição da energia dos elétrons que saem da amostra, produto da interação do feixe com a estrutura interna do composto. Estes elétrons podem ou não sofrer perda de energia, cada átomo tem seu comportamento característico, dessa forma, são obtidas informações sobre a composição química do material, estrutura eletrônica e estado de valência dos átomos. Comparada à EDS, EELS possui a vantagem de conseguir detectar elementos de baixo peso molecular e ser uma técnica quantitativa [126].

Microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada no Centro de Microscopia da UFMG. Um microscópio de transmissão Tecnai G2-20 (FEI), operando a 200 kV, foi utilizado para conduzir os seguintes experimentos: microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), difração de elétrons de área selecionada (SAED), espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e espectroscopia por perda de energia de elétrons (EELS). As amostras foram dispersadas em isopropanol e submetidas a ultrassom por 15 minutos antes de serem dispostas em grades de cobre-carbono (#300 mesh).

#### **4.2.3. Espectroscopia vibracional Raman**

A técnica de espectroscopia vibracional Raman baseia-se nos processos de espalhamento de luz pela matéria. Quando uma onda eletromagnética atinge uma superfície, uma parte é refletida e o restante é transmitido para dentro do material. A parte transmitida se divide em radiação absorvida na forma de calor e radiação retransmitida na forma de luz espalhada, a qual contém uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquela incidente. Este fenômeno é chamado espalhamento Raman. Se a frequência da radiação for menor que a incidente, o espalhamento é inelástico do tipo Stokes. Por outro lado, se a radiação espalhada tem frequência maior que a incidente o espalhamento é inelástico do tipo anti-Stokes. A radiação espalhada com mesma frequência representa o espalhamento elástico denominado espalhamento Rayleigh. Para que o espalhamento Raman ocorra, a polarizabilidade do material analisado deve variar com a aplicação do campo elétrico. Dessa forma, é possível obter informações diretas sobre a estrutura do material, de forma que cada composto terá seus modos vibracionais característicos, uma vez que as massas atômicas e as constantes de força governam o processo [127].

Espectroscopia micro-Raman foi empregada na configuração de retroespalhamento utilizando três equipamentos, de acordo com as demandas da amostra em estudo. O primeiro deles foi um espectrômetro Horiba LABRAM-HR, Laboratório de Materiais Cerâmicos e Espectroscopia Raman do Departamento de Química da UFOP, acoplado a um microscópio confocal Olympus (objetiva 100×, N.A. 0,90), com linha de excitação 632,8 nm de um laser de He-Ne, com potência efetiva de 6 mW na superfície da amostra e grades de difração de 600 e 1800 grades/mm. O detector utilizado foi um dispositivo de carga acoplada (CCD) resfriado por sistema Peltier e resolução típica de  $1 \text{ cm}^{-1}$  para 10 acumulações de 30 segundos. O segundo equipamento utilizado foi um espectrômetro Horiba T64000 com triplo monocromador

(objetiva 100×, N.A. 0,90) e equipado com detector CCD resfriado a nitrogênio líquido. As fontes de excitação utilizadas foram as linhas 458, 488, 514 e 568 nm de um laser Ar/Kr (Coherent 70C), além de um laser de estado sólido (Cobalt) operando em 660 nm. A potência efetiva do laser na superfície de cada amostra variou de 0,75 a 11,0 mW, de acordo com a energia utilizada, e as acumulações foram tipicamente de 20 aquisições de 60-300 segundos. Finalmente, o terceiro equipamento utilizado foi um espectrômetro confocal WITec alpha300 RA, o qual possui linha de excitação de 457, 532 e 633 nm, detector EMCCD e filtro de baixa frequência. A potência efetiva do laser na superfície das amostras variou de 2,5 a 5,0 mW, e as acumulações típicas forma de 10 aquisições de 30-45 segundos. Estes dois últimos equipamentos pertencem ao Departamento de Física da UFMG. Após coletas dos dados, foram aplicadas correções de Bose-Einstein e das linhas de base em todos os espectros antes de análises adicionais. Além disso, foi empregada a técnica de Raman em alta pressão utilizando o espectrofotômetro LabRAM Evolution, equipado com um microscópio confocal Olympus (objetiva 20×) e linha de excitação de laser de íon argônio de 514 nm, com potência de 2,8 mW. Uma célula de bigorna de diamante com diamantes de face plana de 0,4 mm foi usada para atingir altas pressões. As amostras foram colocadas em um tubo de aço inoxidável e o meio transmissor de pressão utilizado foi o Nujol. Os valores de pressão foram calculados utilizando os deslocamentos das linhas de fluorescência do rubi. A medidas foram realizadas usando grades de difração de 1800 grades/nm e 3 acumulações de 70 s por região espectral. Experimentos a alta pressão foram realizados no Departamento de Física da UFPA, em Belém.

#### **4.2.4. Espectroscopia no infravermelho**

A técnica de espectroscopia no infravermelho médio (200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) permite entender as estruturas dos compostos por meio da identificação dos movimentos rotacionais e vibracionais das ligações químicas; assim, as espectroscopias Raman e infravermelho são técnicas complementares. Para ocorrer absorção da radiação infravermelha, é necessário que haja variação do momento de dipolo elétrico da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional [128]. Já a espectroscopia na região do infravermelho distante (10 a 200  $\text{cm}^{-1}$ ) no modo reflexão é uma técnica usada para a investigar as respostas ópticas e vibracionais de materiais cristalinos, determinando assim as características dos fônons e as propriedades associadas. É nessa região que estão as vibrações das ligações de átomos mais pesados, como as ligações metal-oxigênio [129, 130]. As duas regiões analisadas fornecerão dados de refletividade. Esses valores serão utilizados para determinar os fônons polares para os

materiais, previstos na teoria de grupos, e para calcular as propriedades dielétricas intrínsecas [131]. Ajustes matemáticos usando o modelo de Lorentz [129, 131] e as relações de Kramers-Krönig [132] serão aplicados para obter as funções ópticas.

As medidas de refletividade no infravermelho foram conduzidas em um espectrômetro Nicolet (Nexus 470) com transformada de Fourier. O espectro de infravermelho médio (550-4000  $\text{cm}^{-1}$ ) foi coletado utilizando um microscópio Centaurus, com aumento de 10 $\times$ , uma fonte de SiC, um divisor de feixe de KBr:Ge e um detector de HgCdTe (MCT), resfriado a nitrogênio líquido. A região observada foi de 200x200  $\mu\text{m}$ , correspondendo ao ângulo incidente de 13°. Para as medidas no infravermelho distante (40-700  $\text{cm}^{-1}$ ), a configuração óptica da bancada inclui um acessório com ângulo fixo de refletividade (ângulo incidente de 11° e abertura de 4 mm) em uma câmara do equipamento, a mesma fonte de infravermelho, um divisor de feixe de estado sólido de Si e um detector DTGS:PE. As amostras foram polidas a grau óptico e espelhos de prata foram usados como referência. Os espectros foram coletados em atmosfera de nitrogênio, usando em média 128 (IV-médio) e 512 (IV-distante) varreduras, com resolução espectral abaixo de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Espectros de infravermelho médio e distante coincidem muito bem (dentro de 2%) na sobreposição dos números de onda. Para as amostras na forma de pó, as análises foram feitas na região do infravermelho médio utilizando um acessório de reflectância total atenuada (ATR). Nesta configuração, foram feitas no mínimo 64 varreduras na região 550-1100  $\text{cm}^{-1}$ . O equipamento utilizado pertence ao Departamento de Física da UFMG.

#### 4.2.5. Espectroscopia por refletância difusa (DRS)

As ondas eletromagnéticas interagem com os materiais e podem ser absorvidas, refletidas ou transmitidas. Essa interação resulta em uma assinatura espectral para cada composto, caracterizada pela forma, intensidade e localização das bandas. Dessa forma, uma das técnicas que permite determinar o perfil espectral dos materiais é a espectroscopia por reflectância difusa (DRS, do inglês *diffuse reflectance spectroscopy*), a qual mede a intensidade da radiação eletromagnética refletida de forma difusa à medida que radiação com determinados comprimentos de onda é incidida na amostra [133]. As medidas podem ser feitas nas regiões do ultravioleta, visível e infravermelho, com o objetivo de observar as transições eletrônicas, causadas pela excitação da radiação incidente, e também estimar o valor do *band gap* ( $E_g$ ). O emprego de DRS para calcular o valor do *band gap* foi proposto por Kubelka e Munk [134], como resultado de diversos estudos sobre a luz e sua interação com a matéria. Para entender

melhor o fenômeno, os autores propuseram duas grandezas de Kubelka-Munk: coeficiente de absorção (K) e espalhamento (S). K e S não possuem significado físico direto, representam partes da luz absorvida e espalhada por unidade de comprimento [135, 136]. Como as amostras estudadas neste trabalho são sólidas e sua espessura não interfere no valor da reflectância (R), a equação de Kubelka-Munk pode ser aplicada conforme apresentado na Equação 2.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \equiv F(R) \quad (2)$$

onde F(R) é chamada de função Kubelka-Munk (ou remissão) [134].

A função F(R) está diretamente relacionada ao coeficiente linear de absorção ( $\alpha$ ), e o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk é equivalente a duas vezes o coeficiente linear de absorção ( $K = 2\alpha$ ) quando a luz é espalhada perfeitamente de forma difusa pelo material [134]. A relação entre  $\alpha$  e  $E_g$  é dada pela Equação 3, conhecida como Equação de Tauc [137, 138].

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (3)$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade e  $n$  é uma constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas ( $n = 1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  para transições diretas permitidas, indiretas permitidas, diretas proibidas e indiretas proibidas respectivamente) [139, 140].

Considerando a Equação 3, a relação entre K e  $\alpha$ , e S como constante para um determinado comprimento de onda, é possível relacionar F(R) a  $E_g$  conforme apresentado na Equação 4 [133].

$$\begin{aligned} F(R)h\nu &= C_2(h\nu - E_g)^n \\ [F(R)h\nu]^{\frac{1}{n}} &= C_2(h\nu - E_g) \end{aligned} \quad (4)$$

Por fim, plotando  $[F(R)h\nu]^{\frac{1}{n}}$  versus  $h\nu$ , com o valor de  $n$  determinado pela natureza da transição eletrônica, obtém-se uma curva da qual se extrai o valor de  $E_g$  de acordo com o método desenvolvido por Wood e Tauc [133, 138-140]. Este método consiste na extrapolação da parte linear da curva obtida nos espectros absorvância ou reflectância para determinação do valor de  $E_g$  no eixo das abscissas [139]. Neste trabalho, o *band gap* direto ( $n = 1/2$ ) foi determinado, pela combinação dos métodos de Kubelka-Munk e Wood-Tauc. Assim, extrapola-se a parte linear da curva  $[F(R)h\nu]^2$ . Logo, o ponto da reta onde  $[F(R)h\nu]^2 = 0$  é a interseção com o eixo das abscissas. Nesse ponto,  $h\nu = E_g$ , conforme demonstrado matematicamente a seguir:

$$[F(R)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g)$$

$$[F(R)hv]^2 = C_2 \cdot hv - C_2 \cdot E_g$$

$$0 = C_2 \cdot hv - C_2 \cdot E_g$$

$$hv = E_g$$

A espectroscopia por reflectância difusa combinada aos métodos Kubelka-Munk e Wood-Tauc vem se tornando cada vez mais comum para a determinação do *band gap* em sólidos, principalmente devido à praticidade de preparo, uma vez que o pó não precisa ser dispersado em líquido, como é feito na espectroscopia de absorção UV-Vis. Além disso, apresenta grande versatilidade quanto a forma do material a ser analisado, podendo ser pó, pastilhas, polímeros, filmes finos, entre outros [141, 142].

As medidas de espectroscopia por reflectância difusa (DRS) foram feitas no Departamento de Química da UFMG. O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro UV-VIS Shimadzu UV-2600 com esfera de integração. Sulfato de bário foi usado como referência e os dados foram coletados na faixa de 200 a 1400 nm, com resolução de 0,5 nm. Os dados obtidos foram utilizados para estimar os valores das energias de *band gap* para os materiais, aplicando o método desenvolvido por Kubelka-Munk [133, 136].

#### 4.2.6. Espectroscopia de fotoluminescência de emissão (PL) e de excitação (PLE)

A luminescência é o fenômeno que ocorre quando há emissão de fótons por uma substância submetida a algum tipo de estímulo, como, luz, reação química e radiação ionizante. Esse fenômeno recebe diferentes nomes de acordo com a fonte de excitação responsável por gerar a luminescência. Neste trabalho, a denominação utilizada será fotoluminescência, que ocorre quando há emissão de fótons por um material ao retornar de um estado excitado para um estado de menor energia, sendo que a fonte de excitação é a luz. A fotoluminescência é medida em um fluorímetro, que pode registrar dois tipos de espectros. Na espectroscopia de fotoluminescência de emissão (PL), o comprimento de onda de excitação é fixado e a intensidade da luz emitida é medida em diferentes comprimentos de onda. Já na espectroscopia de fotoluminescência de excitação (PLE), mede-se a intensidade da emissão em um comprimento de onda fixo, enquanto a excitação varia em uma determinada faixa espectral [143]. A espectroscopia de fotoluminescência é uma técnica extremamente útil para examinar a estrutura interna dos compostos e extrair informações valiosas sobre a composição da amostra [144]. Para os materiais contendo íons terra rara, há uma demanda crescente com relação a essa

análise, uma vez que as transições eletrônicas  $f-f$  tem um papel importante para aplicações em amplificadores de fibras óptica, lasers de estado sólido, microchips, entre outros. Elementos terras raras tem vários níveis de energia e as propriedades fotoluminescentes dependem do ambiente hospedeiro. Embora haja uma blindagem da camada  $4f$  pelas camadas  $4s$  e  $5p$ , a pequena perturbação causada pela matriz já é suficiente para fornecer uma impressão digital do material em relação ao arranjo espacial dos átomos [145].

As medidas de fotoluminescência de emissão e de excitação foram feitas no Laboratório de Materiais Luminescentes Micro e Nanoestruturados da Universidade de São Paulo (USP), em Ribeirão Preto. O equipamento foi um espectrofluorímetro Horiba-Jobin Yvon SPEX TRIAX FLUOROLOG 3. Este equipamento possui um monocromador duplo F182D, e dois fotomultiplicadores Hamamatsu modelos H10330-75 (região infravermelha) e R928P (região visível), com detecção a  $22,5^\circ$ . A fonte de excitação é uma lâmpada contínua de Xe de 450 W.

#### 4.2.7. Geração de segundo harmônico (GSH)

A geração de segundo harmônico é um processo óptico não linear no qual dois fótons de mesma frequência interagem com o material e são combinados para gerar um novo fóton com o dobro da energia inicial, portanto o dobro da frequência e metade do comprimento de onda. Este fenômeno só ocorre em simetrias com ausência de centro de inversão, por isso foi utilizada para confirmar o grupo espacial atribuído ao germanato de lantânio de estrutura triclinica, uma vez que o grupo espacial  $P1$  é não-centrossimétrico e o  $P\bar{1}$  é centrossimétrico [146]. O equipamento utilizado foi um oscilador paramétrico óptico de picossegundo, *APE PicoEmerald*, direcionado a um microscópio de varredura a laser (*Lavision Biotech*). O laser é focado na amostra com incidência normal por uma objetiva com aumento de  $10\times$  (N.A. 0,25). O sinal retro refletido é direcionado a um filtro, para remover a reflexão do laser, e focado no espectrômetro (*Andor 303i*), detectando somente o sinal de GSH por uma câmera CCD (*Andor iDUS*). Foi utilizado um laser de comprimento de onda de 810 nm, com potência de 200 mW depois da objetiva e tempos de aquisição de 1 segundo. As medidas foram feitas no Departamento de Física da UFMG.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Apatitas de silicatos de terras raras

As propriedades estruturais dos materiais cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) foram estudadas nos trabalhos publicados pelo Dr. Mailadil T. Sebastian e colaboradores [6, 7]. Estes materiais possuem fase única, de acordo com os resultados de difração de elétrons e refinamento Rietveld dos dados de DRX, os quais confirmaram a estrutura cristalina hexagonal do grupo cristalográfico  $P6_3/m$  (#176) para todas as amostras. Por possuírem fase pura e estrutura bem conhecida, foi possível conduzir uma investigação detalhada das propriedades óptico-vibracionais destes materiais. Além de estabelecer uma relação entre estrutura e propriedades, o conhecimento das características vibracionais é obrigatório para compreender as contribuições fonônicas e eletrônicas para a resposta dielétrica (os chamados parâmetros dielétricos intrínsecos), assim como servir de base para estudos de condutividade óptica, e investigar o papel dos defeitos extrínsecos em materiais projetados para aplicações em SOFC. Além disso, as propriedades ópticas foram investigadas para compreender como os elementos terras raras se comportam na matriz de silicatos quanto à fotoluminescência, às transições eletrônicas, à posição da banda de transferência de carga e à energia de *band gap*.

#### 5.1.1. Investigação das propriedades óptico-vibracionais

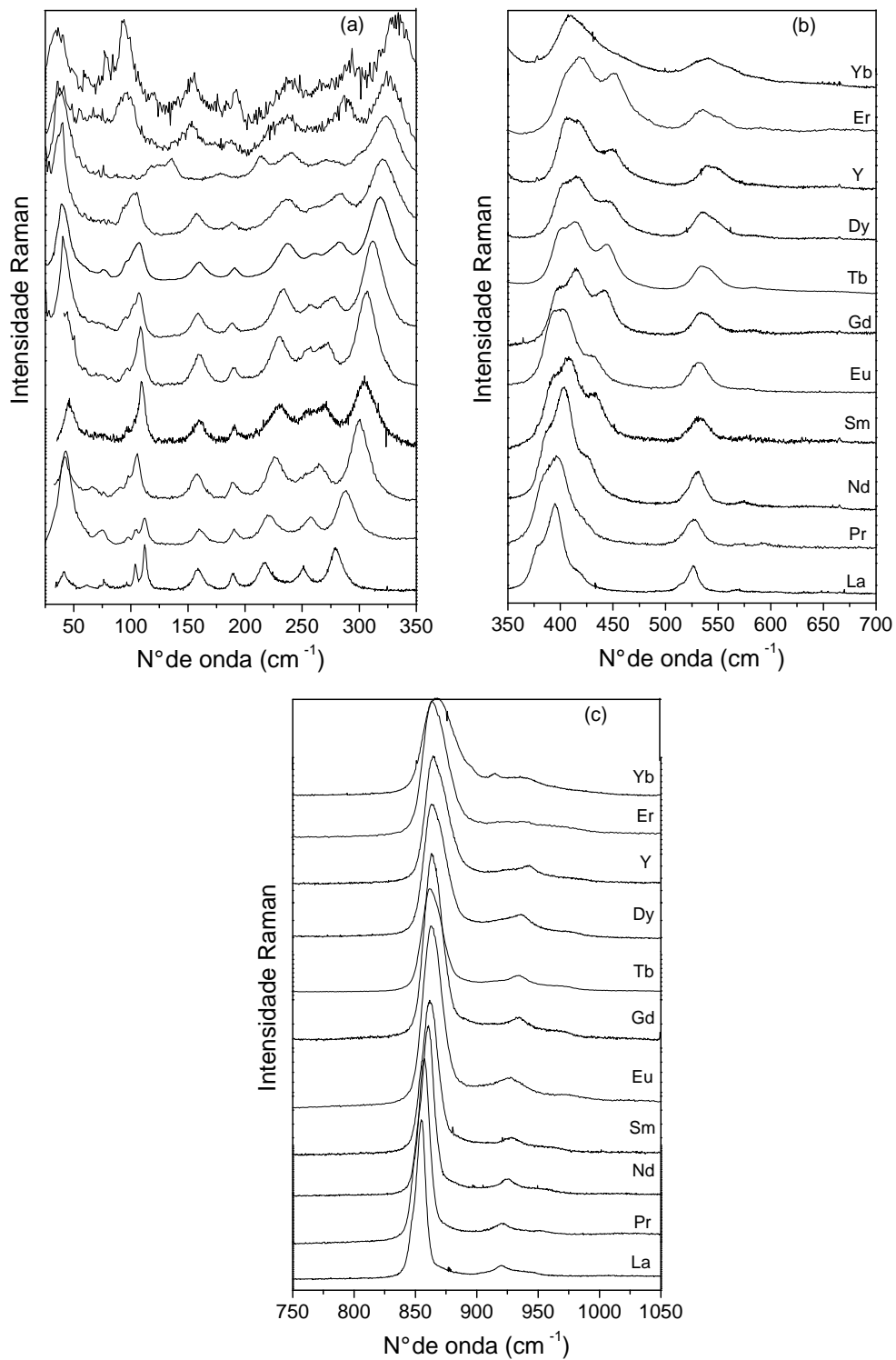
Para o grupo cristalográfico hexagonal ( $P6_3/m$ , #176), os íons  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{RE}^{3+}$  estão distribuídos entre as posições Wyckoff  $4f$  e  $6h$ . Entretanto, sabe-se que átomos de Sr preferem os sítios Wyckoff  $4f$  (simetria  $C_3$ ), enquanto os oito átomos de  $\text{RE}$  ocupam ambos os sítios, do seguinte modo: duas  $\text{RE}$  estão na posição  $4f$  e seis na posição  $6h$  (simetria  $C_s$ ) [17, 19, 20, 22, 29, 44]. Completando a estrutura, íons  $\text{Si}^{4+}$  ocupam outra posição  $6h$  e quatro átomos de oxigênio diferentes estão nas posições  $6h$  ( $\text{O}_1$  e  $\text{O}_2$ ),  $12i$  ( $\text{O}_3$ , simetria  $C_1$ ) e  $2a$  ( $\text{O}_4$ , simetria  $C_{3h}$ ). Para esta estrutura, conforme mostrado na Tabela 1, a análise da teoria de grupos no centro de zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) permite prever em detalhes a seguinte representação irreduzível para os modos vibracionais opticamente ativos:  $12A_g + 8E_{1g} + 13E_{2g}$  (fônons ativos no Raman) e  $8A_u + 12E_{1u}$  (modos polares no infravermelho). Os modos silenciosos são  $9B_g + 12B_u + 8E_{2u}$ , enquanto os modos acústicos são  $A_u + E_{1u}$  [122].



**Tabela 1:** Análise da teoria de grupos para as cerâmicas hexagonais  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ , grupo cristalográfico  $P6_3/m$  (#176,  $C_{6h}^2$ ,  $Z = 1$ ).

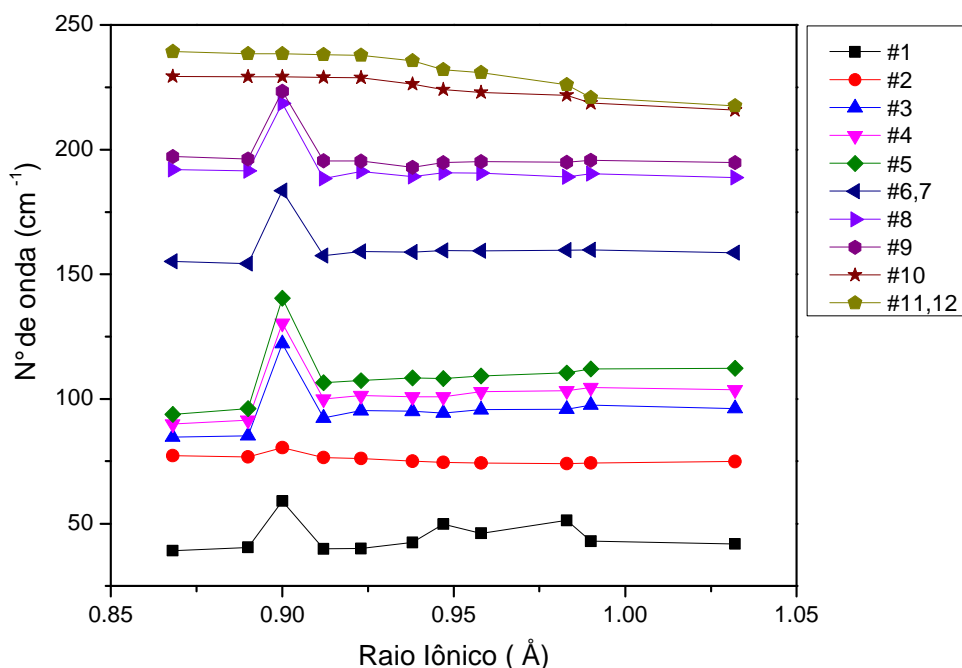
Átomo	Posição Wyckoff	Simetria	Representação
$Sr_1/RE_1$	$4f$	$C_3$	$A_g + A_u + B_g + B_u + E_{1g} + E_{1u} + E_{2g} + E_{2u}$
$Sr_2/RE_2$	$6h$	$C_S$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
Si	$6h$	$C_S$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
$O_1$	$6h$	$C_S$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
$O_2$	$6h$	$C_S$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u + E_{1g} + 2E_{1u} + 2E_{2g} + E_{2u}$
$O_3$	$12i$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u + 3E_{1g} + 3E_{1u} + 3E_{2g} + 3E_{2u}$
$O_4$	$2a$	$C_{3h}$	$A_u + B_g + E_{1u} + E_{2g}$
$\Gamma_{TOTAL} = 12A_g + 9A_u + 9B_g + 12B_u + 8E_{1g} + 13E_{1u} + 13E_{2g} + 8E_{2u}$			
$\Gamma_{SILENCIOSO} = 9B_g + 12B_u + 8E_{2u}$ ; $\Gamma_{ACÚSTICO} = A_u + E_{1u}$			
$\Gamma_{RAMAN} = 12A_g + 8E_{1g} + 13E_{2g}$ e $\Gamma_{INFRAVERMELHO} = 8A_u + 12E_{1u}$			

A Figura 5 apresenta os espectros Raman para as cerâmicas e  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb$ ), obtidos sob diferentes condições experimentais otimizadas e após serem aplicadas correções de Bose-Einstein (fator térmico) [147]. Os melhores resultados obtidos refletem a melhor relação sinal-ruído, dentro das condições testadas, evitando a presença de fenômenos de luminescência e fluorescência e qualquer outro artefato espectral. As melhores condições, linhas de excitação do laser, foram obtidas de acordo com a  $RE$  presente em cada amostra, da seguinte forma: La (660 nm), Pr (532 nm), Nd (488 nm), Sm (660 nm), Eu (514 nm), Gd (514 nm), Tb (532 nm), Dy (514 nm), Y (514 nm), Er (458 nm), Yb (458 nm). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5 em três painéis, separados por intervalos de comprimentos de onda: (a) 40-350  $cm^{-1}$ ; (b) 350-700  $cm^{-1}$ ; e (c) 750-1050  $cm^{-1}$ . Um conjunto complexo de modos vibracionais foi observado, o qual é dominado por uma série de bandas em todas as regiões de comprimento de onda, considerado consistente com o grupo cristalográfico  $P6_3/m$  (#176). Espectros homogêneos foram observados ao longo da série de amostras, o que indica que as fases são puras, em concordância com os resultados de DRX publicados anteriormente [6, 7].



**Figura 5:** Espectros Raman para as cerâmicas  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb$ ) obtidos em diferentes condições experimentais otimizadas (linhas do laser): La e Sm (660 nm); Pr e Tb (532 nm); Eu, Gd, Dy e Y (514 nm); Nd (488 nm); Er e Yb (458 nm). (a) 40-350 cm<sup>-1</sup>; (b) 350-700 cm<sup>-1</sup>; e (c) 750-1050 cm<sup>-1</sup>.

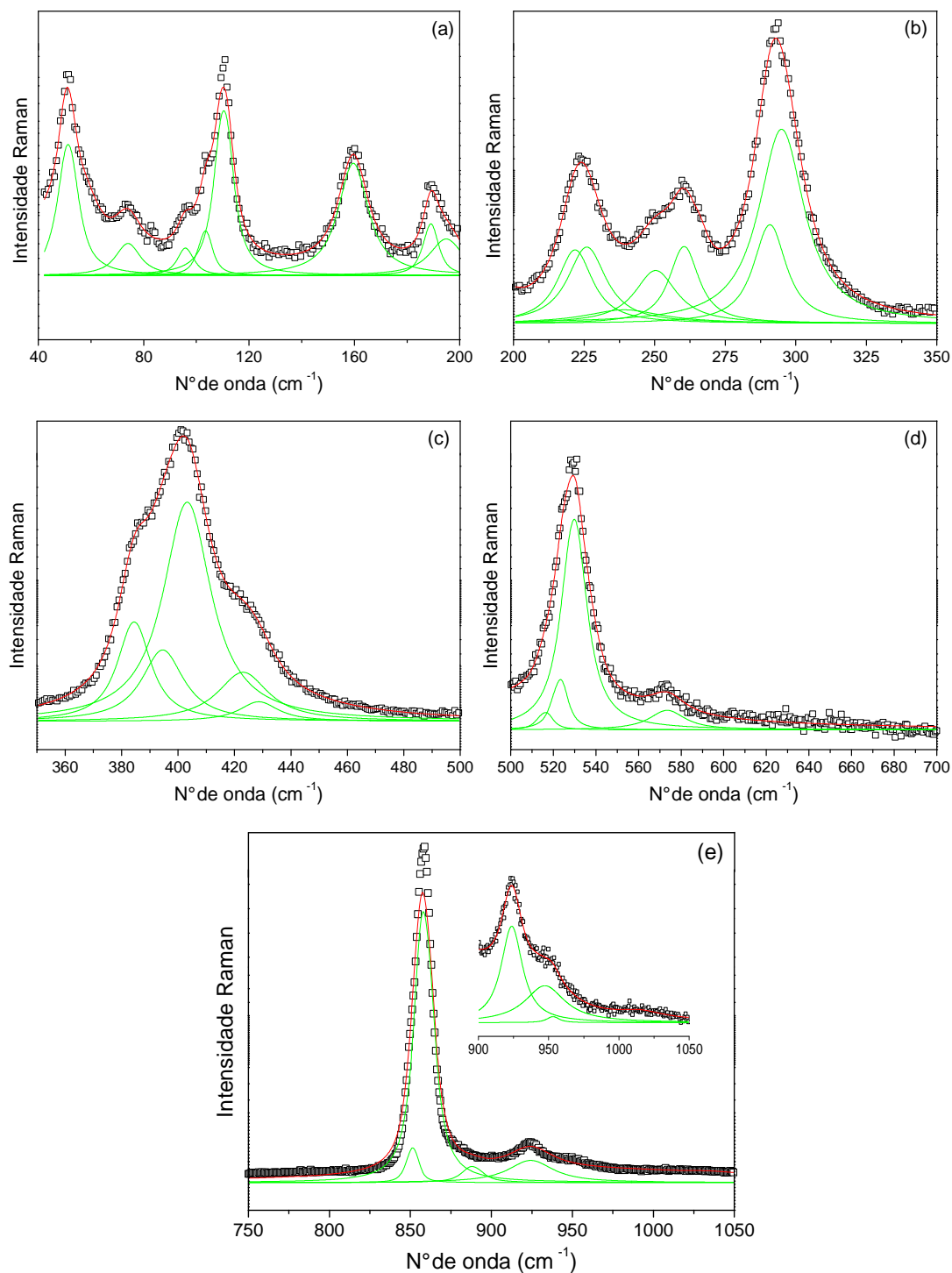
De acordo com a literatura, o conjunto de bandas Raman observado está relacionado aos modos internos (15 bandas) e de libração do  $\text{SiO}_4$  (4 bandas), além dos modos de translação do  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{RE}^{3+}$  e íons oxigênio (14 bandas). Por exemplo, os modos internos do tetraedro de Si são esperados na região de  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ , estiramento simétrico),  $\sim 920 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ , estiramento assimétrico),  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ , dobramento simétrico), e  $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ , dobramento assimétrico) [41, 44, 148, 149]. Geralmente, as bandas acima de  $200 \text{ cm}^{-1}$  exibem um deslocamento para maiores frequências, o qual é relacionado à contração lantanídica, onde a diminuição do volume da célula pelo aumento do número atômico, torna a ligação mais forte e a frequência de vibração aumenta. As bandas nessa região espectral estão relacionadas a vibrações do poliedro sendo todas mais sensíveis a contração do volume do que a pequena variação da massa molar das  $\text{RE}$ . Além disso, alguns modos Raman abaixo de  $200 \text{ cm}^{-1}$  se deslocam para menores frequências quando o raio iônico se torna menor, sendo mais sensível a massa molar. A este respeito, silicatos de ítrio apresentam um comportamento diferente do esperado, uma vez que Y é muito mais leve que as demais  $\text{RE}$  [62]. As tendências discutidas podem ser visualizadas na Figura 6, onde os 12 primeiros modos vibracionais para todas as  $\text{RE}$  foram plotados em função dos raios iônicos de Shannon para os elementos  $\text{RE}^{3+}$  em número de coordenação 6.



**Figura 6:** Variação dos números de onda com os raios iônicos das  $\text{RE}^{3+}$ , para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . São representados os 12 primeiros modos vibracionais.

O complexo conjunto de modos Raman observado nas amostras foi investigado em detalhe por procedimentos de ajuste matemático, para acessar todas as informações disponíveis relacionadas a suas propriedades ópticas e vibracionais. Um representante típico destes materiais cerâmicos,  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{Nd}$ ), foi escolhido para demonstrar essa análise, uma vez que resultados já publicados para o monocristal  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  podem ser usados para comparação com resultados obtidos neste trabalho [44]. Assim, as Figuras 7a-e mostram o ajuste matemático (linhas vermelhas) para o espectro do material cerâmico  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (dados experimentais em círculos pretos) além das curvas Lorentzianas usadas no ajuste (curvas em verde), em cinco regiões espectrais, para facilitar a visualização. As características obtidas (frequências e largura a meia altura,  $FWHM$ ) dos modos Raman para  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  são apresentadas na Tabela 2. Foram determinados 33 modos vibracionais na região abaixo de  $1050 \text{ cm}^{-1}$  usando este procedimento, em concordância perfeita com a previsão teórica. Para comparação, a Tabela 2 também mostra os valores de número de onda encontrados por An e colaboradores [44] para o monocristal estudado.

Em geral, os resultados obtidos neste trabalho apresentam boa concordância com valores observados para o monocristal. Conforme esperado, ocorre sobreposição de algumas bandas, #6 e #7, #11 e #12, #27 e #28, #30 e #31, devido à proximidade entre elas. Além disso, cada um dos dois modos  $\nu_1$  das simetrias  $E_{2g}$  (#27) e  $A_g$  (#28) estão duplicados devido a perturbações do tetraedro  $\text{SiO}_4$ , causadas por vacâncias de cátions e íons de oxigênio intersticiais [41, 44, 148]. Dois modos adicionais em frequências muito baixas ( $51,3$  e  $74,0 \text{ cm}^{-1}$ ) completam o conjunto de bandas não vistas por An e colaboradores [44], porém, esses modos não puderam ser atribuídos pelo procedimento utilizado neste trabalho. Sendo um de simetria  $A_g$  e o outro de simetria  $E_{2g}$ . Estes modos em frequências muito baixas foram observados anteriormente somente para o material cerâmico  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [41], porém sem comentários relevantes. Neste trabalho, todas as amostras apresentaram bandas na região de baixa frequência, exibindo deslocamento das bandas para frequências menores ao diminuir o tamanho do íon  $\text{RE}$ , o que permitiu ampliar o conhecimento relacionado as propriedades ópticas e vibracionais da série  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Na sequência, processos similares de ajuste matemático e análise foram aplicados para as outras amostras e os resultados são mostrados na Tabela 3. Todos os modos Raman previstos foram identificados e numerados para toda a série de amostras, com o objetivo de trazer dados espectroscópicos quantitativos que podem ser mais bem explorados por trabalhos teóricos e experimentais no futuro.



**Figura 7:** Dados de espectroscopia Raman (linha do laser 488 nm) e curvas de ajuste para a cerâmica hexagonal  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Os dados experimentais são representados por círculos pretos e as curvas de ajuste (curvas Lorentzianas individuais em verde) em vermelho. (a) 40-200  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 200-350  $\text{cm}^{-1}$ ; (c) 350-500  $\text{cm}^{-1}$ ; (d) 500-700  $\text{cm}^{-1}$ ; (e) 750-1050  $\text{cm}^{-1}$ . Detalhe em (e): zoom dos modos na região de 900-1050  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 2:** Características dos modos Raman (número de onda e largura a meia altura, *FWHM*, em  $\text{cm}^{-1}$ ) para o material cerâmico  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , juntamente como os números de onda e atribuições propostos por An e colaboradores [44]. Os 15 modos internos esperados com simetria *gerade* para o tetraedro  $\text{SiO}_4$  no campo cristalino estão indicados.

Modo (#)	$\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ cerâmica		$\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ monocristal[44]	
	Nº de onda	FWHM	Nº de onda	Atribuição
1	51,3	9	-	$A_g$ ou $E_{2g}$
2	74,0	10	-	$A_g$ ou $E_{2g}$
3	95,9	6	97,1	$E_{1g}$
4	103,3	5	104,3	$E_{2g}$
5	110,4	7	111,8	$A_g$
6,7	159,6	13	160,0 & 164,1	$E_{2g}$ & $E_{1g}$
8	189,0	5	189,2	$A_g$
9	194,9	14	189,6	$E_{2g}$
10	221,8	14	222,0	$E_{2g}$
11,12	226,0	16	224,3 & 227,8	$E_{1g}$ & $A_g$
13	239,3	33	236,3	$E_{2g}$
14	250,4	17	250,0	$A_g$
15	260,4	12	264,4	$A_g$
16	290,8	13	292,9	$A_g$
17	295,0	19	293,5	$E_{1g}$
18	384,4	13	384,8	$E_{1g}$
19	394,6	17	395,5	$\nu_2(E_{1g})$
20	403,2	20	405,0	$\nu_2(A_g)$
21	423,0	21	424,7	$\nu_2(E_{2g})$
22	428,6	16	431,6	$\nu_4(E_{2g})$
23	516,0	6	517,7	$\nu_4(E_{2g})$
24	523,1	7	523,8	$\nu_4(E_{1g})$
25	529,8	13	529,6	$\nu_4(A_g)$
26	573,4	19	572,9	$\nu_4(E_{2g})$
27a,28a†	851,1	5	850,0 & 850,2	$\nu_1(E_{2g}$ & $A_g)$
27b,28b†	858,3	11	858,6 & 858,7	$\nu_1(E_{2g}$ & $A_g)$
29	888,3	13	876,3	$\nu_3(E_{1g})$
30,31	923,7	18	919,8 & 923,7	$\nu_3(E_{2g}$ & $A_g)$
32	947,3	34	943,5	$\nu_3(E_{2g})$
33	953,1	9	954,1	$\nu_3(A_g)$

†Cada um dos dois modos  $\nu_1$  das simetrias  $E_{2g}$  (#27) e  $A_g$  (#28) estão duplicados devido a perturbação do tetraedro  $\text{SiO}_4$  por vacâncias de cátions e oxigênios intersticiais.[41, 44, 148]

**Tabela 3:** Modos Raman (número de onda em  $\text{cm}^{-1}$ ) para os materiais investigados  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ ).

Modo (#)	La	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Er	Yb
1	41,8	42,9	51,3	46,2	49,8	42,4	40,0	39,9	59,0	40,5	39,1
2	74,9	74,3	74,0	74,3	74,6	75,1	76,1	76,5	80,5	76,8	77,2
3	96,2	97,5	95,9	95,7	94,4	95,1	95,3	92,4	122,3	85,2	84,7
4	103,7	104,5	103,3	102,9	100,9	100,8	101,4	100,0	130,4	91,5	89,9
5	112,3	112,0	110,4	109,2	108,2	108,5	107,4	106,5	140,5	96,2	93,9
6,7	158,6	159,7	159,6	159,4	159,5	158,9	159,2	157,6	183,5	154,2	155,2
8	188,8	190,4	189,0	190,6	190,7	189,1	191,2	188,4	218,5	191,5	192,0
9	194,8	195,8	194,9	195,2	194,8	193,0	195,4	195,5	223,4	196,3	197,2
10	215,8	218,6	221,8	222,9	224,1	226,3	228,8	229,0	229,2	229,2	229,4
11,12	217,5	220,8	226,0	231,0	232,0	235,6	237,8	238,1	238,4	238,5	239,3
13	229,5	232,0	239,3	241,2	243,8	245,4	248,7	249,2	249,5	249,7	250,3
14	245,6	248,1	250,4	254,9	257,1	258,8	261,5	261,9	263,4	265,4	267,3
15	251,2	256,9	260,4	270,1	272,7	277,0	283,2	285,1	286,3	288,2	292,5
16	273,9	280,1	290,8	298,6	300,1	305,4	310,0	312,6	314,2	316,2	320,1
17	279,3	287,7	295,0	304,6	306,9	313,4	318,6	320,1	327,8	330,9	333,4
18	378,1	380,2	384,4	389,4	394,2	398,1	401,1	402,6	404,2	406,1	407,3
19	387,6	390,3	394,6	397,7	399,7	404,3	408,3	409,3	409,6	410,1	412,5
20	394,9	398,1	403,2	404,2	405,5	410,4	416,4	416,5	416,9	418,8	419,8
21	416,6	420,0	423,0	427,6	431,5	436,7	440,4	441,3	442,0	443,4	446,2
22	424,2	426,1	428,6	433,2	440,5	446,6	458,1	458,8	459,3	460,0	463,7
23	510,7	514,4	516,0	518,0	520,2	521,4	523,2	525,0	526,3	528,1	529,0
24	514,3	519,2	523,1	525,6	527,8	530,3	533,3	535,5	537,4	539,0	540,2
25	526,4	527,8	529,8	532,8	535,7	538,4	541,4	545,9	550,8	555,6	561,5
26	568,0	570,2	573,4	576,5	578,3	581,2	584,1	584,3	584,6	584,8	584,9
27*	845,6	848,9	851,1	851,6	852,0	852,1	852,1	852,6	852,9	853,1	853,3
28*	855,0	856,8	858,3	860,2	861,6	862,7	863,3	864,0	864,8	865,7	866,9
29	885,1	887,2	888,3	888,7	889,1	889,4	889,6	891,3	893,6	894,1	895,8
30,31	920,3	921,8	923,7	925,9	927,9	930,4	935,4	936,2	937,4	938,0	938,5
32	945,1	946,2	947,3	948,0	948,3	949,0	949,3	950,5	951,0	951,6	952,2
33	950,1	951,8	953,1	954,0	955,7	956,5	957,2	959,5	961,7	964,0	968,1

Para a espectroscopia no infravermelho na região dos modos polares, a Tabela 1 mostra que são esperados 20 fônons para este sistema, dos quais 8 são modos de rede ( $3A_u + 5E_{1u}$ ), 3 são libração ( $2A_u + 1E_{1u}$ ) e 9 são modos internos ( $3A_u + 6E_{1u}$ ) do tetraedro  $\text{SiO}_4$ . Os modos e simetrias das vibrações internas, aumentando o número de onda, são  $2\nu_2 (A_u + E_{1u})$ ,  $3\nu_4 (A_u + 2E_{1u})$ ,  $\nu_1 (E_{1u})$ , e  $3\nu_3 (A_u + 2E_{1u})$ . A esse respeito, caso monocristais estivessem disponíveis, os modos  $A_u$  poderiam ser resolvidos no espectro de refletividade a partir de qualquer plano normal ao plano  $xy$  degenerado, com luz infravermelha polarizada ao longo do eixo cristalográfico  $z$ , o qual possui eixo de simetria  $C_6$  e grupo pontual  $C_{6h}$ . Embora o mesmo plano não possa ser usado para identificar os tipos de vibração  $E_{1u}$  (com o polarizador normal ao eixo  $z$ ), os espectros de refletividade coletado no plano  $xy$ , usando ou não o polarizador, são preferíveis para determinar estes modos degenerados. Neste trabalho, estes procedimentos não puderam ser aplicados para os materiais cerâmicos com grãos pequenos, uma vez que a região observada na espectroscopia no infravermelho é geralmente de várias centenas de micra.

Após coletar os espectros de refletividade no IV, na região de  $40\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , os dados experimentais foram ajustados dentro do modelo de Lorentz para a função dielétrica [129, 131]. De acordo com esse modelo, a contribuição dos fônons polares para a função dielétrica complexa  $\varepsilon(\omega)$ , em um número de onda  $\omega$ , pode ser dada pela Equação 5:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j \frac{\Delta\varepsilon_j \Omega_{j,TO}^2}{\Omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\gamma_{j,TO}\omega} \quad (5)$$

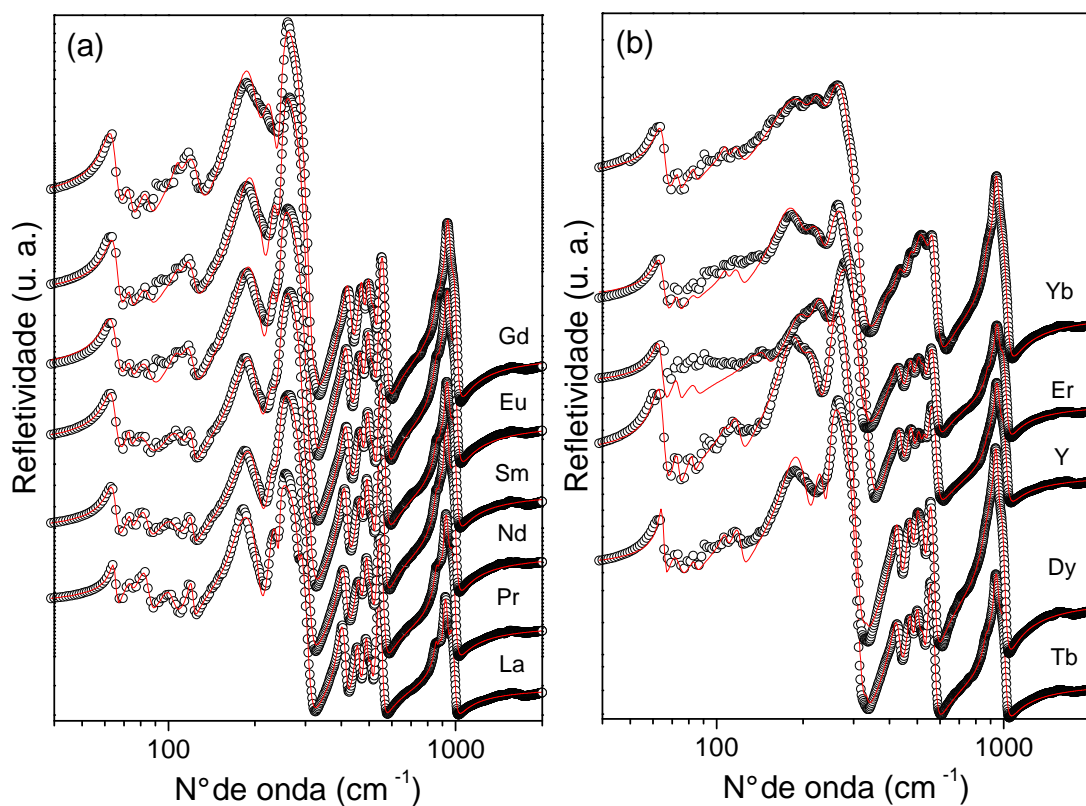
Nesta equação,  $\varepsilon_\infty$  representa as contribuições eletrônica e do vácuo,  $\Delta\varepsilon_j$  é a força dielétrica,  $\Omega_{j,TO}$  é o número de onda, e  $\gamma_{j,TO}$  é o amortecimento do  $j^\circ$  fônon óptico transversal (TO). O modelo de Lorentz é preferível para o ajuste dos espectros de refletividade no infravermelho porque eles podem fornecer informações mais confiáveis sobre os parâmetros de dispersão do material [150-152]. Portanto, aplicando este modelo para baixos ângulos de incidência, a refletividade óptica,  $R$ , pode ser relacionada a função dielétrica da Equação 5 pela fórmula de Fresnel, Equação 6.

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2 \quad (6)$$

A Figura 8 mostra os dados experimentais de refletividade-IV (círculos pretos) e o espectro ajustado (linhas vermelhas) para todos os materiais cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , na região de número de onda de  $40\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . A qualidade do ajuste é muito boa, o que permite



discernir os 18 modos ópticos polares mais relevantes, dos 20 previstos. Os parâmetros obtidos no ajuste são listados nas Tabelas 4 e 5. É importante ressaltar que, uma vez que os grãos policristalinos das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  são menores que o comprimento de onda do laser, é considerada a média isotrópica das funções dielétricas, igual a um terço do traço dos tensores dielétricos reais [153]. O modelo de Lorentz usado fornece os valores corretos de frequências TO e constantes de amortecimento para todos os modos. Uma vez que as forças dielétricas das Tabelas 4 e 5 representam a média das orientações, é esperado que os valores reais para um monocristal sejam maiores. Entretanto, até o presente momento, as simetrias dos modos polares são desconhecidas, o que dificulta qualquer comentário adicional relacionado a correções apropriadas nas forças dielétricas. Futuros trabalhos teóricos e experimentais em monocristais seriam valiosos para fornecer estas informações.



**Figura 8:** Espectros de refletividade-IV (círculos pretos) e curvas de ajuste (linhas em vermelho) para os materiais cerâmicos  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ ,  $\text{RE} =$  (a) La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e (b) Tb, Dy, Y, Er, Yb.

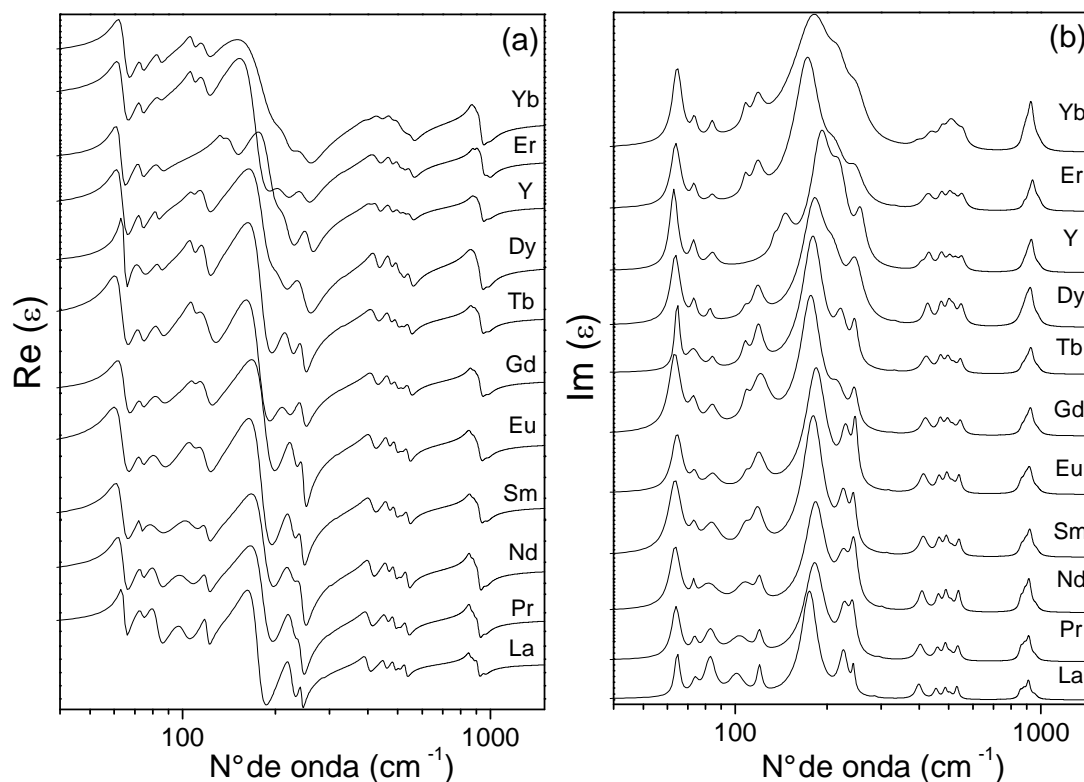
**Tabela 4:** Parâmetros de dispersão para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $RE = \text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd}$ ) obtidos por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_0 \times f$ ) são apresentados nas últimas linhas. As constantes dielétricas extrínsecas e os fatores de qualidade obtidos por medidas micro-ondas diretas (Ext.  $\epsilon_0$  e  $Q_0 \times f$ , ref. [7]) são também indicados, a propósito de comparação.

Modo (#)	La			Pr			Nd			Sm			Eu			Gd		
	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TRO}}$	$\gamma_{\text{TRO}}$	$\Delta\epsilon$
1	64,6	3	0,86	64,1	5	1,21	63,7	6	1,37	63,6	8	1,99	64,6	6	1,29	63,5	7	1,94
2	73,8	4	0,34	73,6	4	0,20	73,0	2	0,11	73,3	5	0,25	73,5	4	0,19	73,1	6	0,44
3	82,9	8	1,54	82,9	9	0,81	82,1	17	1,06	84,0	13	0,97	84,5	10	0,41	84,3	9	0,50
4	101,3	14	1,24	103,5	20	1,15	107,8	19	0,88	107,7	10	0,36	108,5	6	0,10	108,5	6	0,22
5	120,1	5	0,49	120,1	6	0,31	120,2	7	0,30	118,7	13	0,98	119,6	14	0,93	121,2	21	1,99
6	175,4	26	6,83	182,6	34	5,40	183,8	35	4,73	180,7	34	6,23	184,8	36	5,65	177,4	35	6,21
7	226,4	19	1,50	227,6	22	1,18	225,9	26	1,10	226,3	22	1,08	230,0	22	1,09	217,3	31	1,05
8	243,7	7	0,28	242,6	15	0,73	244,8	17	0,92	244,2	13	0,54	247,3	12	0,64	245,9	17	0,56
9	286,1	9	0,02	296,2	9	0,01	302,4	10	0,01	313,9	8	0,01	317,5	8	0,01	324,4	10	0,01
10	398,9	23	0,37	403,3	29	0,34	408,6	27	0,31	412,7	33	0,36	413,3	33	0,35	419,6	33	0,30
11	454,0	19	0,18	458,9	24	0,17	462,2	21	0,16	464,3	23	0,18	464,5	23	0,17	468,9	23	0,16
12	486,8	17	0,15	487,4	19	0,17	489,2	20	0,17	491,1	21	0,16	492,6	22	0,17	495,6	25	0,15
13	505,0	17	0,06	505,9	24	0,07	509,0	22	0,06	512,3	29	0,08	514,0	29	0,10	516,0	23	0,06
14	531,6	18	0,18	535,4	23	0,18	537,7	22	0,19	540,2	22	0,15	540,4	23	0,16	545,7	28	0,17
15	857,1	24	0,07	861,4	30	0,10	861,1	28	0,07	864,9	34	0,07	863,2	39	0,10	868,7	30	0,04
16	879,6	36	0,13	884,5	35	0,13	886,3	36	0,13	890,7	38	0,09	891,2	41	0,10	894,5	40	0,09
17	911,5	32	0,26	913,9	38	0,27	915,5	40	0,29	921,3	44	0,27	919,9	52	0,31	926,1	48	0,30
18	955,2	44	0,08	957,7	46	0,06	962,7	46	0,05	967,8	49	0,05	973,6	45	0,04	975,0	52	0,05
	$\epsilon_0 = 18,01; \epsilon_\infty = 3,44$			$\epsilon_0 = 15,76; \epsilon_\infty = 3,28;$			$\epsilon_0 = 15,20; \epsilon_\infty = 3,28$			$\epsilon_0 = 16,98; \epsilon_\infty = 3,15$			$\epsilon_0 = 14,94; \epsilon_\infty = 3,15$			$\epsilon_0 = 17,42; \epsilon_\infty = 3,18$		
	$Q_0 \times f = 49 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 42 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 38 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 36 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 44 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 35 \text{ THz}$		
	Ext. $\epsilon_0 = 15,7$			Ext. $\epsilon_0 = 17,0$			Ext. $\epsilon_0 = 17,4$			Ext. $\epsilon_0 = 14,9$			Ext. $\epsilon_0 = 17,8$			Ext. $\epsilon_0 = 18,2$		
	$Q_0 \times f = 26,3 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 12,2 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 21,0 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 20,8 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 20,7 \text{ THz}$			$Q_0 \times f = 8,8 \text{ THz}$		

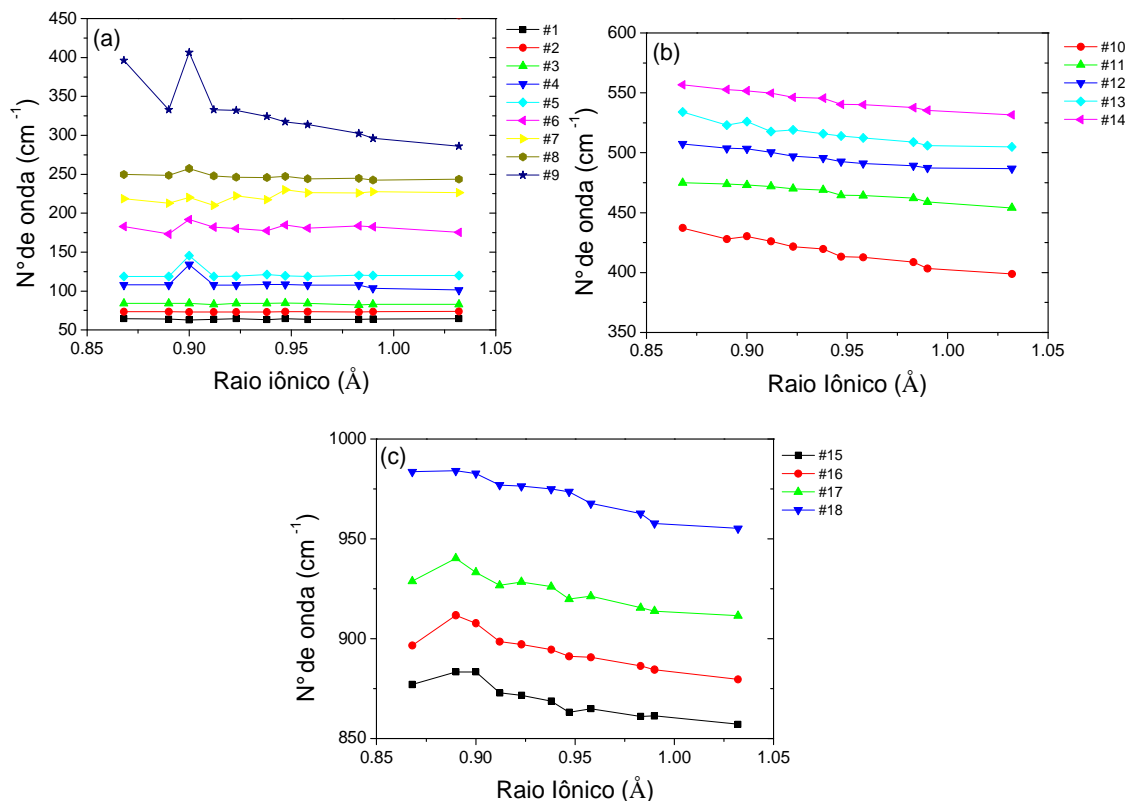
**Tabela 5:** Parâmetros de dispersão para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) obtidos por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) são apresentados nas últimas linhas. As constantes dielétricas extrínsecas e os fatores de qualidade obtidos por medidas micro-ondas diretas (Ext.  $\epsilon_0$  e  $Q_u \times f$ , ref. [7]) são também indicados, a propósito de comparação.

Modo (#)	Tb			Dy			Y			Er			Yb		
	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$
1	64,6	3	0,71	63,8	6	0,97	63,0	5	1,30	63,9	6	1,06	64,6	6	0,95
2	73,1	8	0,58	73,3		0,15	73,1	4	0,30	73,3	4	0,15	73,5	4	0,13
3	84,3	5	0,14	82,7	3	0,07	84,3	7	0,26	84,0	5	0,08	84,0	5	0,11
4	107,8	6	0,27	107,8	5	0,05	134,2	6	0,08	108,0	6	0,18	108,0	6	0,15
5	119,3	11	0,85	118,7	12	0,47	145,5	20	1,17	118,7	12	0,57	118,7	12	0,38
6	180,3	36	6,72	182,1	39	3,88	191,8	37	5,09	173,2	41	6,53	183,0	69	6,83
7	222,4	25	1,19	210,2	36	1,15	220,0	34	2,47	212,8	41	1,33	218,5	34	0,79
8	246,3	16	0,61	247,9	36	1,22	257,4	24	0,93	248,6	36	0,76	249,7	43	0,90
9	332,1	12	0,01	333,0	16	0,01	406,4	23	0,06	333,0	16	0,01	396,3	33	0,05
10	421,7	37	0,35	426,2	28	0,21	430,3	28	0,23	427,9	43	0,28	437,2	45	0,18
11	470,0	25	0,19	471,9	25	0,15	473,1	29	0,21	474,0	27	0,14	475,0	30	0,10
12	497,1	25	0,16	500,4	26	0,15	503,3	28	0,13	503,8	30	0,15	507,3	53	0,31
13	519,1	27	0,08	517,8	25	0,09	526,2	28	0,09	523,2	24	0,06	534,2	66	0,21
14	546,3	26	0,15	549,8	33	0,18	551,7	32	0,16	552,8	38	0,19	556,8	33	0,08
15	871,7	32	0,05	872,8	64	0,12	883,4	41	0,06	883,4	26	0,02	877,1	35	0,05
16	897,2	38	0,08	898,6	44	0,10	907,8	39	0,10	911,8	35	0,05	896,6	34	0,06
17	928,4	47	0,30	926,8	50	0,26	933,2	44	0,28	940,3	47	0,26	928,8	52	0,35
18	976,4	50	0,05	977,0	54	0,05	982,7	57	0,06	984,1	57	0,09	983,6	77	0,08
$\epsilon_0 = 15,67; \epsilon_\infty = 3,18$ $\epsilon_0 = 12,52; \epsilon_\infty = 3,23$ $\epsilon_0 = 16,20; \epsilon_\infty = 3,22$ $\epsilon_0 = 15,13; \epsilon_\infty = 3,23$ $\epsilon_0 = 14,94; \epsilon_\infty = 3,23$ $Q_u \times f = 45 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 45 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 47 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 35 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 26 \text{ THz}$															
Ext. $\epsilon_0 = 16,1$ Ext. $\epsilon_0 = 12,9$ Ext. $\epsilon_0 = 15,8$ Ext. $\epsilon_0 = 16,1$ Ext. $\epsilon_0 = 14,7$															
$Q_u \times f = 19,3 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 9,2 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 20,5 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 18,1 \text{ THz}$ $Q_u \times f = 11,4 \text{ THz}$															

Embora as simetrias dos fônons polares não sejam conhecidas, uma atribuição parcial pode ser feita a partir do comportamento observado dos modos com a substituição das  $RE^{3+}$ . A Figura 9 fornece as funções ópticas (mesma região espectral mostrada na Figura 12) para todo o conjunto de materiais  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$ : parte real da função dielétrica ( $Re(\epsilon)$ ) na Figura 9a) e parte imaginária da função tensor dielétrica ( $Im(\epsilon)$ ) na Figura 9b). A Figura 10 mostra as variações dos números de onda TO obtidos dos picos de  $Im(\epsilon)$  da Figura 9 com os raios iônicos de Shannon das  $RE^{3+}$ ,  $NC=6$ , presentes nestes materiais. Estes parâmetros foram compilados nas Tabelas 4 e 5, e confirmam as duas tendências principais vistas nos fônons Raman: aumento da frequência devido a contração lantanídica para modos em regiões de mais alta frequência; efeito da massa nos modos de rede envolvendo  $RE$ , exemplificado pelo íon Y. É também possível discernir três grupos de vibração nos espectros  $Im(\epsilon)$ : vibrações da rede e modos de libração do  $SiO_4$ , abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$ ; os cinco modos de dobramento ( $2\nu_2 + 3\nu_4$ ) do  $SiO_4$  entre  $400$  e  $560\text{ cm}^{-1}$ ; e quatro modos de estiramento ( $\nu_1 + 3\nu_3$ ) do  $SiO_4$  entre  $860$  e  $990\text{ cm}^{-1}$ . Uma tentativa de atribuição dos 9 modos internos do  $SiO_4$  é apresentada na Tabela 6.



**Figura 9:** Funções ópticas no infravermelho para os materiais cerâmicos  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Yb$ ) obtidas por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz. (a) Parte real da função dielétrica  $Re(\epsilon)$ ; (b) parte imaginária da constante dielétrica,  $Im(\epsilon)$ .



**Figura 10:** Variação dos números de onda TO, obtidos a partir dos picos  $\text{Im}(\epsilon)$  da Figura 9, com os raios iônicos das  $\text{RE}^{3+}$ , para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . (a) Vibrações da rede e modos de libração do  $\text{SiO}_4$ ; (b) modos de dobramento do  $\text{SiO}_4$ ; (c) modos de estiramento do  $\text{SiO}_4$ .

De forma similar aos resultados de espectroscopia Raman apresentados e discutidos anteriormente, os procedimentos experimentais para investigar os fônons polares das cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  serão exemplificados em detalhes para o material contendo Nd:  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . A Figura 11 apresenta o espectro experimental de refletividade-IV (círculos pretos) e a curva de ajuste matemático obtida utilizando o modelo de Lorentz (linha vermelha). Note que  $R$  pode atingir valores próximos de zero em frequências particulares com baixa absorção ( $\text{Im}(\epsilon) \cong 0$ ) e contribuições fonônicas negativas compensadas pela contribuição eletrônica ( $\text{Re}(\epsilon) = 1$ , contribuição do vácuo). Além disso, a Figura 12 exibe as funções ópticas relevantes obtidas após os procedimentos de ajuste (curva vermelha):  $\text{Re}(\epsilon)$  e  $\text{Im}(\epsilon)$ . As funções ópticas estão diretamente relacionadas aos parâmetros ajustados obtidos mostrados na Tabela 6 (lado esquerdo) para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , e nas Tabelas 4 e 5 para todas as outras amostras. Por exemplo, a posição dos picos e as larguras das  $\text{Im}(\epsilon)$ , dados respectivamente pelo número de onda TO e constantes de amortecimento, dados nas Tabelas 4 e 5. Tendo em mente

que o tensor dielétrico obtido é a média isotrópica (as funções tensor dielétrico são a média dentro de funções escalares), os parâmetros de Lorentz permitem estimar a constante dielétrica “estática” no limite das micro-ondas (MW) ( $\Omega_{j,TO} \gg \omega$ ) como uma soma das forças dielétricas efetivas, Equação 7.

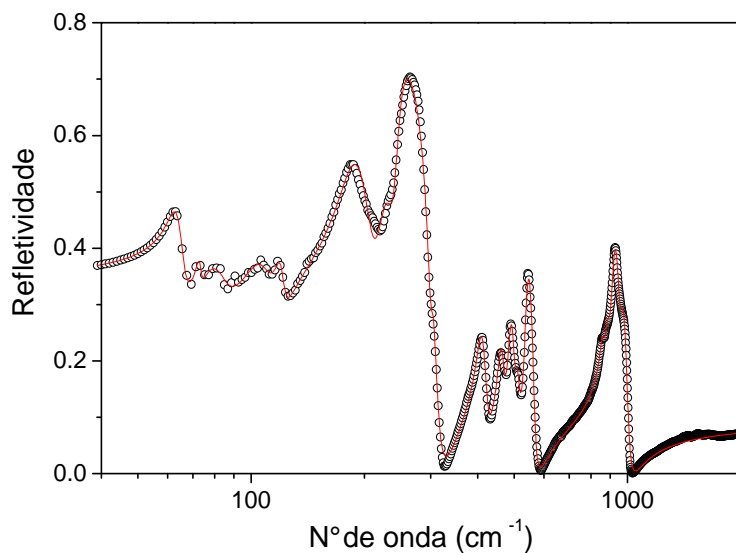
$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \Delta\varepsilon_j \quad (7)$$

Os valores obtidos para  $\varepsilon_0$  e  $\varepsilon_\infty$  para as cerâmicas  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  são mostrados nas Tabelas 4 e 5, em concordância com os valores da literatura [6, 7, 39, 59-61, 154]. Os parâmetros de dispersão dos modos polares também permitem estimar a tangente de perda dielétrica intrínseca e assim o fator de qualidade  $Q_u$  ( $Q_u = 1/\tan\delta$ ), extrapolado para a região MW ( $\Omega_{j,TO} \gg \omega$ ) [155], por:

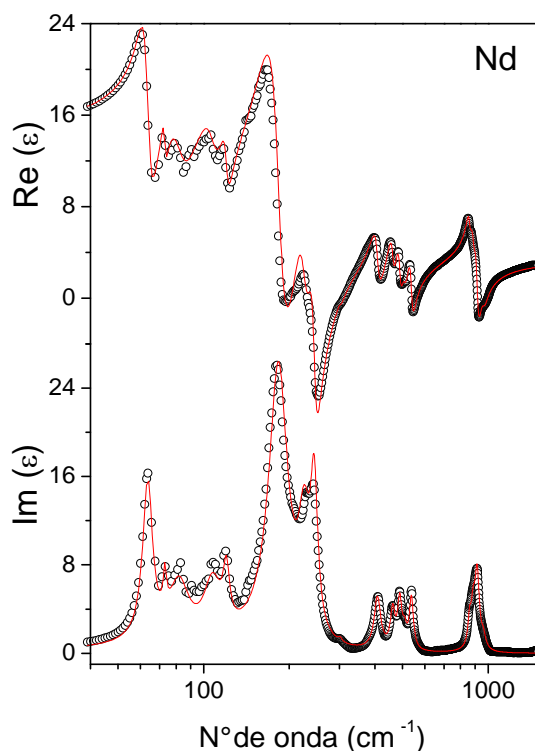
$$\tan \delta = \sum_j \tan \delta_j = \sum_j \omega \frac{\Delta\varepsilon_j \gamma_{j,TO}}{\varepsilon_r \Omega_{j,TO}^2} \quad (8)$$

Os valores calculados para os fatores de qualidade intrínsecos dos materiais cerâmicos extrapolados em 10 GHz ( $Q_u \times f$ ) são apresentados nas Tabelas 4 e 5, os quais podem ser comparados aos valores extrínsecos diretos, obtidos anteriormente [6, 7], também mostrados nas mesmas tabelas.

Para a amostra  $Sr_2Nd_8(SiO_4)_6O_2$ , os dados experimentais de infravermelho foram adicionalmente investigados pelas relações de dispersão de Kramers-Krönig (KK), as quais permitiram a avaliação dos parâmetros ópticos e dielétricos para o espectro de reflectância de incidência normal. Essa é uma ferramenta bem conhecida para interpretar os espectros de reflectância pela reconstrução da fase da onda refletida a partir do seu módulo com ajuda da relação de dispersão [132]. As funções ópticas resultantes são apresentadas na Figura 12 como círculos pretos, com boa concordância qualitativa com as curvas de ajuste correspondentes obtidas pelo ajuste de Lorentz (linhas vermelhas). Números de onda e larguras das bandas para os modos TO calculados a partir da análise das funções ópticas de KK mostrados na Figura 12 são apresentados no lado direito da Tabela 6. Percebe-se uma concordância notável entre os números de onda TO e as constantes de amortecimento encontrados por ambos os modelos, validando-se mutuamente e mostrando que qualquer procedimento pode ser aplicado com precisão a cerâmicas de grãos pequenos.



**Figura 11:** Espectro de refletividade para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Dados experimentais são mostrados em círculos pretos e a curva de ajuste em vermelho.



**Figura 12:** Funções ópticas no infravermelho para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  obtidas por ajuste matemático pelo modelo de Lorentz (curvas em vermelho) comparado às calculadas pela análise de Kramers- Krönig (círculos em preto). Em cima: parte real da função dielétrica,  $\text{Re}(\epsilon)$ . Embaixo: parte imaginária da função dielétrica,  $\text{Im}(\epsilon)$ .

**Tabela 6:** Parâmetros de dispersão para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  obtidos por ajuste matemático aplicando modelo de Lorentz (esquerda) e método de Kramers-Krönig (KK) (direita). Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) são dadas em  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais. Os nove modos polares internos esperados para o tetraedro  $\text{SiO}_4$  no campo cristalino foram identificados. Constantes dielétricas ( $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$ ) e fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) são apresentados na última linha.

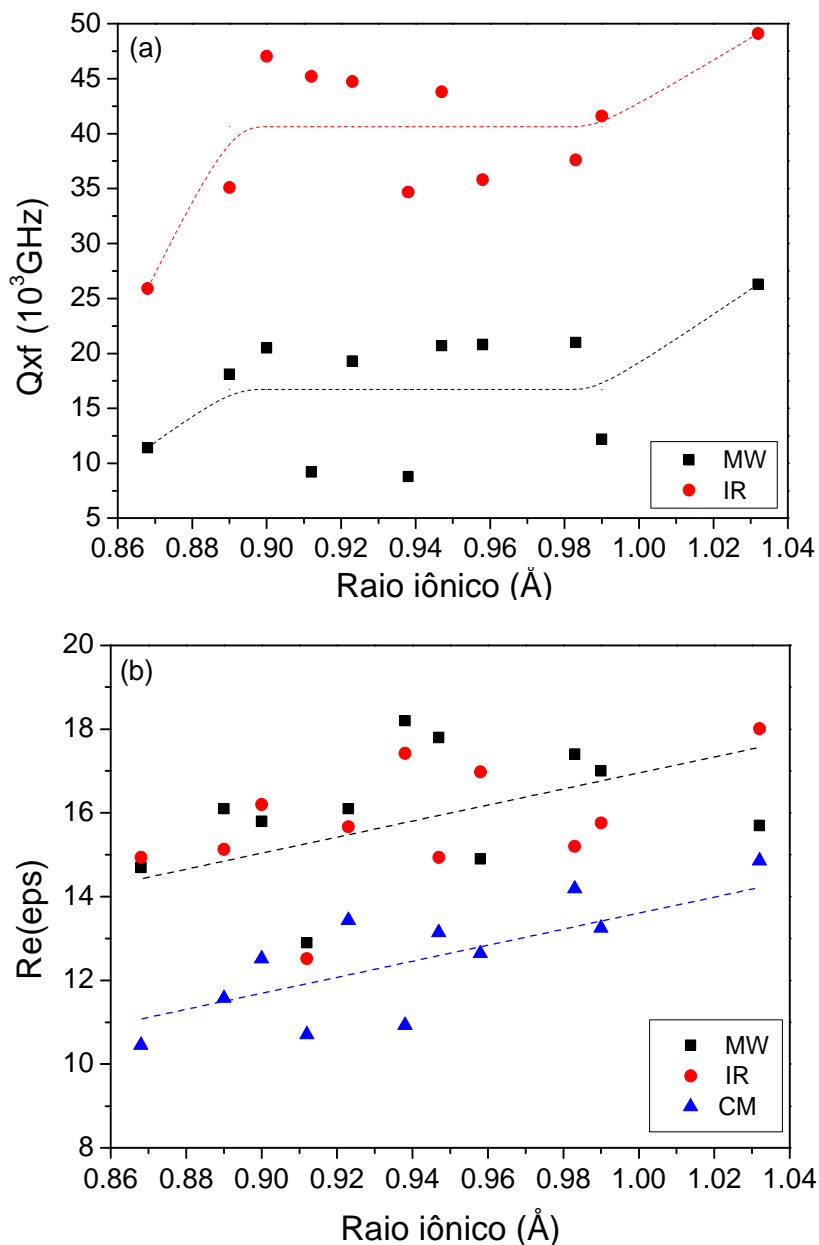
Fônons #	Ajuste de Lorentz			Cálculos-KK	
	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{TO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{TO}}$	$\gamma_{\text{i,TO}}$
<b>1</b>	63,7	6	1.4	64,3	8
<b>2</b>	73,0	2	0.1	73,6	3
<b>3</b>	82,1	17	1.1	82,6	15
<b>4</b>	107,8	19	0.9	107,5	15
<b>5</b>	120,2	7	0.3	119,8	8
<b>6</b>	183,8	35	4.7	180,4	36
<b>7</b>	225,9	26	1.1	229,0	25
<b>8</b>	244,8	17	0.9	242,9	19
<b>9</b>	302,4	10	0.1	300,6	20
<b>10</b> , $v_2$	408,6	27	0.3	408,3	30
<b>11</b> , $v_2$	462,2	21	0.2	461,2	22
<b>12</b> , $v_4$	489,2	20	0.2	488,0	21
<b>13</b> , $v_4$	509,0	22	0.1	511,7	24
<b>14</b> , $v_4$	537,7	22	0.2	538,3	25
<b>15</b> , $v_1$	861,1	28	0.1	859,6	31
<b>16</b> , $v_3$	886,3	36	0.1	882,6	32
<b>17</b> , $v_3$	915,5	40	0.3	914,1	35
<b>18</b> , $v_3$	962,7	46	0.1	964,8	38
$\epsilon_0 = 15,20$ ; $\epsilon_\infty = 3,28$ ; $Q_u \times f = 38$ THz $\epsilon_0 = 12,63$ ; $\epsilon_\infty = 3,28$ ; $Q_u \times f = 49$ THz					

Finalmente, uma comparação entre as propriedades dielétricas intrínsecas, determinadas neste trabalho, e as extrínsecas, propriedades micro-ondas diretas obtidas em publicações anteriores [6, 7], pode ser dada. Sebastian e colaboradores [7] publicaram as propriedades dielétricas em micro-ondas para a série  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  pela primeira vez, usando o procedimento da cavidade ressonante. Os autores observaram que as constantes dielétricas estão na faixa de 9-16, enquanto o fator de qualidade ( $Q_u \times f$ ) podem chegar a 26 THz, em concordância com as exigências para ressonadores dielétricos em micro-ondas. Com relação ao fator de qualidade, os valores observados após investigação detalhada por espectroscopia no infravermelho foram plotados ao lado dos valores extrínsecos na Figura 13a. Dados experimentais estão em círculos vermelhos (intrínsecos, dados de IV) e quadrados pretos (extrínsecos, dados diretos de MW, ref.42), enquanto linhas pontilhadas representam um guia



para os olhos para melhor entendimento. Como esperado, valores intrínsecos mais altos para  $Q_u \times f$  foram observados para todas as amostras, demonstrando que características microestruturais das cerâmicas sinterizadas afetam significativamente suas propriedades micro-ondas diretas (perdas extrínsecas).

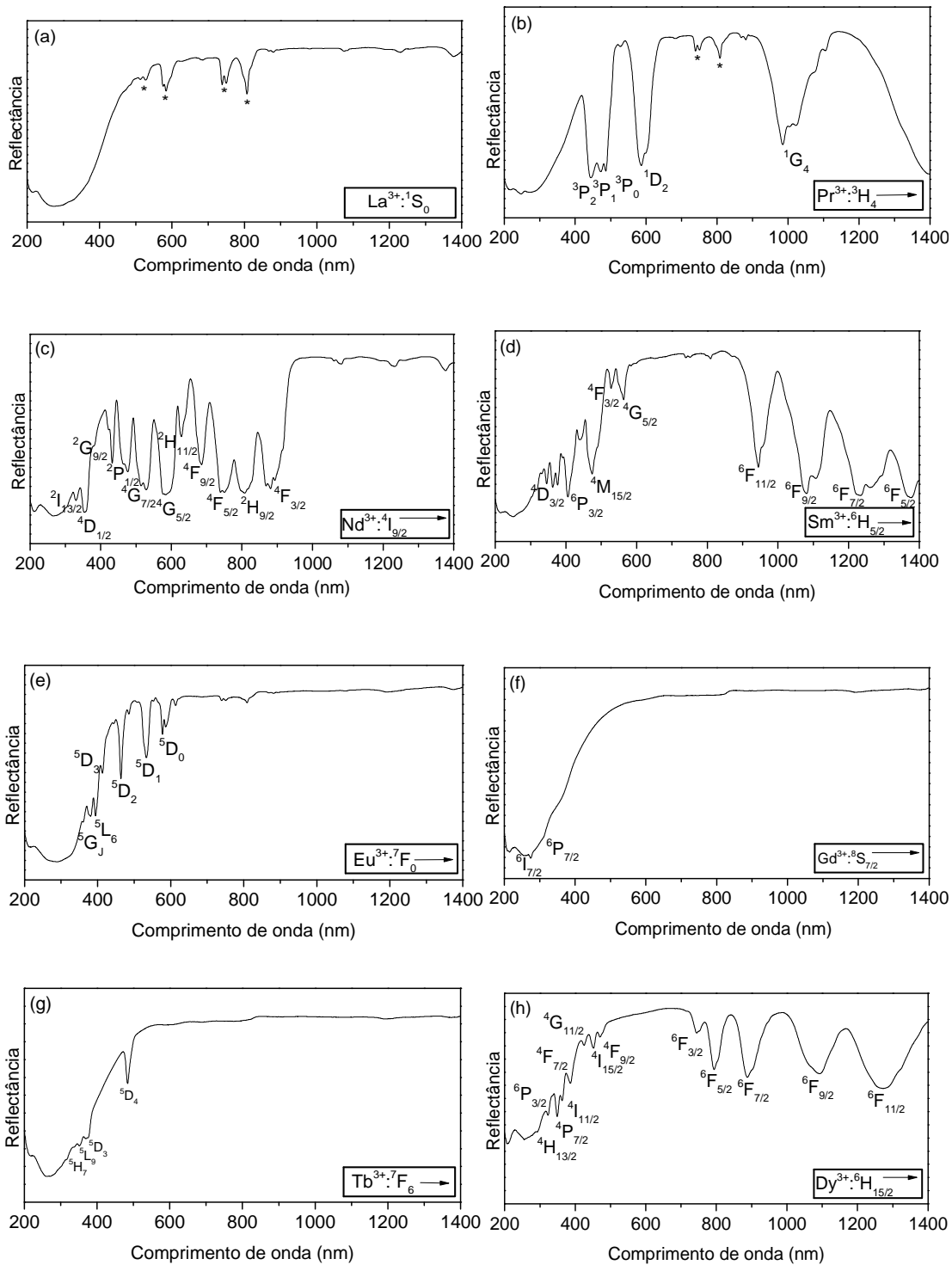
Além disso, o comportamento geral dos valores intrínsecos parece estar em concordância com a tendência extrínseca como uma função do raio iônico das  $RE$ . Por exemplo, silicatos de La e Yb exibem, respectivamente, o maior e o menor valor de  $Q_u \times f$ . As outras amostras contendo  $RE$  mostram valores de  $Q_u \times f$  espalhados em torno de 18 THz (extrínsecos) e 40 THz (intrínsecos), o que pode indicar que esse parâmetro é menos sensível para as  $RE$  de tamanho médio. A Figura 13b compara as constantes dielétricas obtidas por medidas micro-ondas e por espectroscopia no infravermelho após análise de dispersão, mostra também as permissividades teóricas calculadas usando a equação de Clausius-Mossoti (triângulos azuis) [156, 157]. Esta equação é baseada na polarizabilidade iônica dos elementos presentes na estrutura e no volume da célula unitária. A tendência geral observada foi de valores mais altos de constante dielétrica para  $RE^{3+}$  com maiores raios iônicos, do Yb para o La, seguindo o aumento da polarizabilidade das terras raras com o aumento do raio iônico. O comportamento seguido por valores teóricos, extrínsecos e intrínsecos é muito similar, com uma diferença mais significativa entre os valores teóricos e experimentais (cerca de 20%). Constantes dielétricas intrínsecas e extrínsecas estão dispersas em torno de valores médio ~14-17, em concordância com as exigências para aplicações em ressonadores micro-ondas.

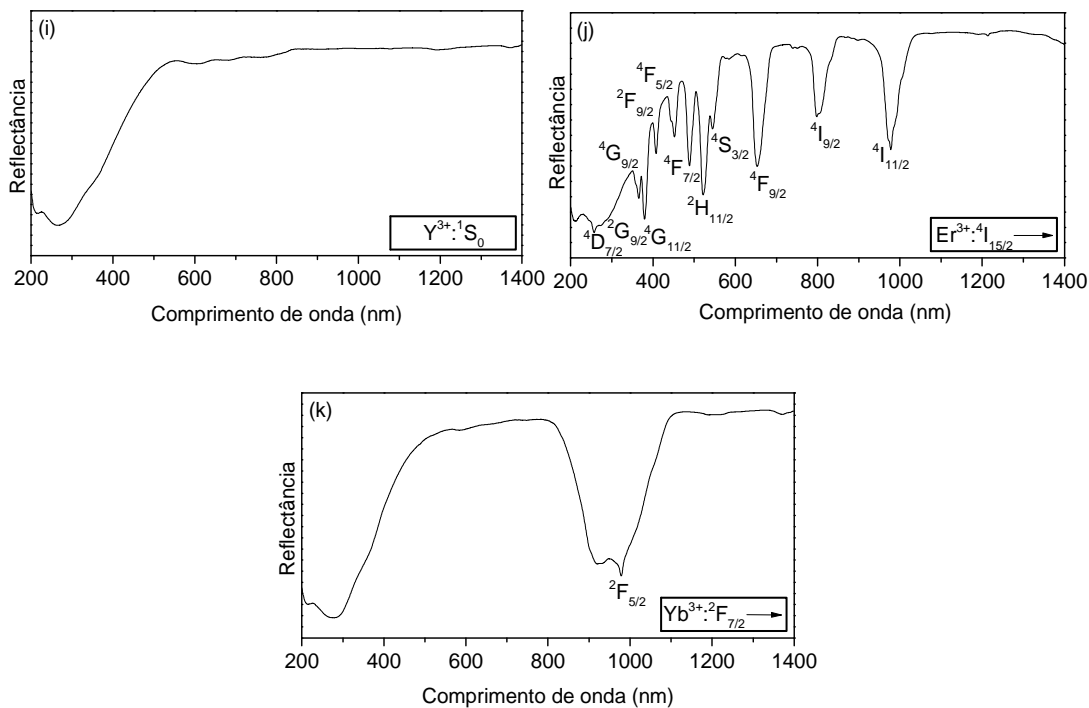


**Figura 13:** Comparação entre propriedades dielétricas intrínsecas (círculos em vermelho) e extrínsecas (quadrados em preto) para a série  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : (a)  $Q_{xf}$  e (b)  $\text{Re}(\epsilon)$  como função dos raios iônicos das terras raras. As constantes dielétricas obtidas pela equação de Clausius-Mossotti são também mostradas em (b) para comparação (triângulos em azul). As linhas pontilhadas servem como orientação para os olhos.

### 5.1.2. Investigação das propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos materiais  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Y}$ ) foram investigadas utilizando espectroscopia por reflectância difusa (DRS) e espectroscopias de fotoluminescência de emissão (PL) e excitação (PLE) como técnicas complementares. Primeiramente, as transições eletrônicas  $f-f$  foram identificadas por DRS para todas as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , os dados experimentais na faixa de 200-1400 nm são apresentados na Figura 14, onde as principais transições são identificadas de acordo com as definições estabelecidas pelo Diagrama de Dieke [69, 70]. O conjunto completo de transições é apresentado na Tabela 7, com seus respectivos estados fundamentais e energias de transição em  $\text{cm}^{-1}$  e nm. Começando pelos maiores raios iônicos, a Figura 14a apresenta os resultados experimentais para  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , onde é esperada a inexistência de transições, uma vez que  $\text{La}^{3+}$  não possui elétrons no nível  $f$ . Entretanto, são observadas bandas centradas em 513, 529, 576, 585, 740, 752 e 807 nm, que correspondem às transições do estado fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$  do  $\text{Nd}^{3+}$  para os estados excitados  $^4\text{G}_{9/2}$ ,  $^4\text{G}_{7/2}$ ,  $^2\text{G}_{7/2}$ ,  $^4\text{G}_{5/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$ ,  $^4\text{F}_{5/2}$  e  $^2\text{H}_{9/2}$ , indicados por asteriscos na Figura 14a. Investigações adicionais foram conduzidas utilizando espectroscopias PL e PLE e os resultados são mostrados na Figura 15. Analisando o espectro PLE (Figura 15a), as bandas de excitação ( $\lambda_{\text{em}} = 1058$  nm) correspondem as mesmas transições vistas pela DRS. Comparadas ao Diagrama de Dieke, estas transições podem ser atribuídas as transições  $4f$  do  $\text{Nd}^{3+}$ . Na Figura 15b, os espectros de PL com  $\lambda_{\text{ex}} = 879, 807, 738$  e  $583$  nm exibem duas bandas de emissão  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$  e  $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ , centradas em 1058 e 1331 nm, respectivamente, que são bandas características dos íons  $\text{Nd}^{3+}$ . A Figura 15c apresenta o diagrama de níveis parciais de energia do  $\text{Nd}^{3+}$  assim como as transições por emissão e excitação verificadas para a amostra  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contendo  $\text{Nd}^{3+}$  [69]. Nenhuma investigação anterior feita nesta amostra [6, 7, 158], usando DRX ou espectroscopias vibracionais, notou a presença de Nd, o que indica que a quantidade presente é bem pequena (menor que 0,1 % m/m), que pode ser resultado da presença de Nd no reagente de La (99,9%). Neste trabalho, DRS, PL e PE foram utilizadas devido ao conhecimento que se tem sobre a capacidade destas técnicas em detectar quantidades muito pequenas de íons terras raras. Bandas similares foram também vistas para os silicatos de Pr, conforme indicado por asteriscos na Figura 14b. A mesma explicação é válida neste caso, porém não foi possível observar as transições do  $\text{Nd}^{3+}$  por PL e PLE, o que indica uma maior sensibilidade da DRS neste caso.





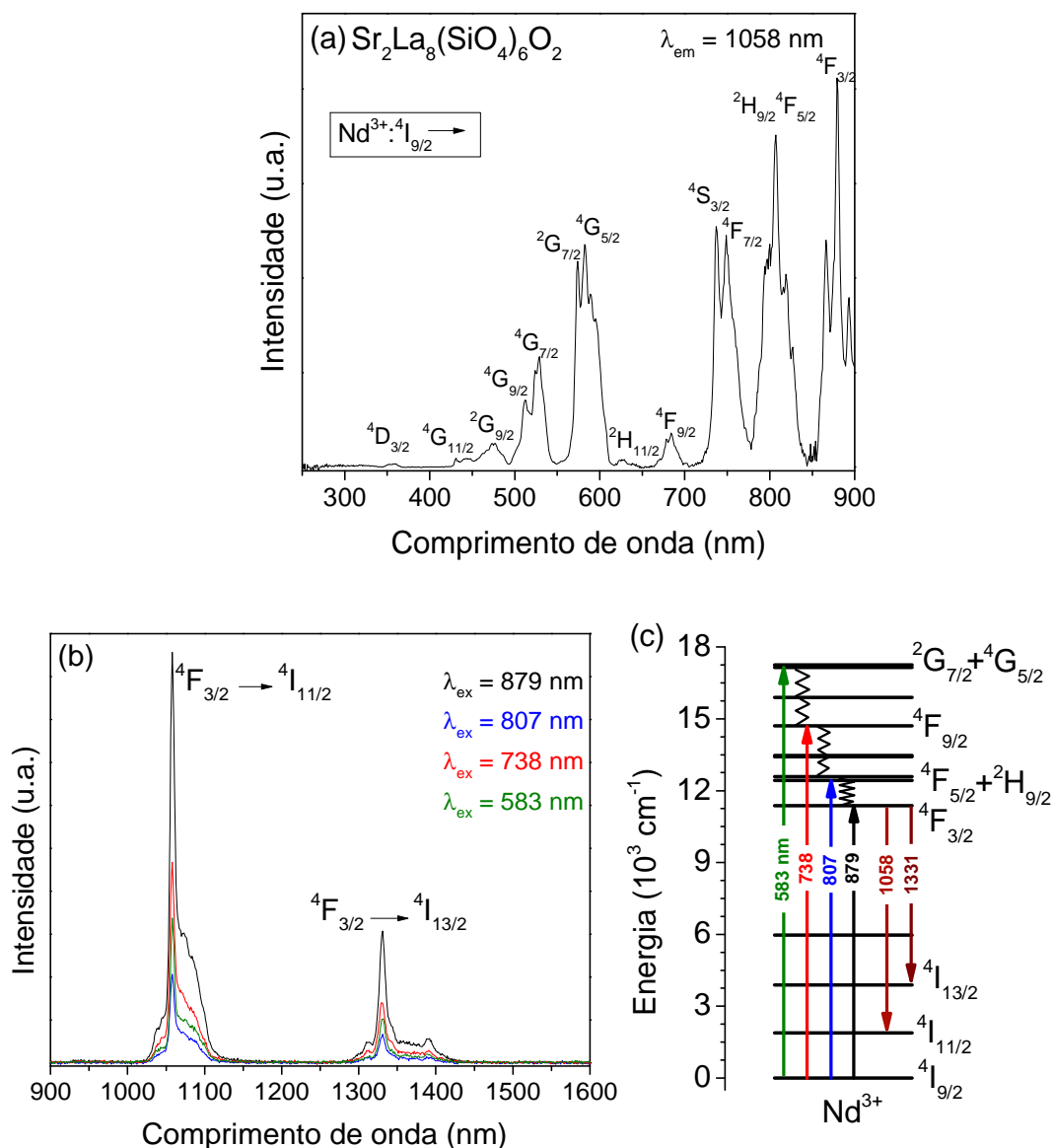
**Figura 14:** Espectros de reflectância difusa na faixa de 200-1400 nm, com identificação das principais transições eletrônicas intraconfiguracionais  $f-f$  para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , onde  $\text{RE}$  é (a) La, (b) Pr, (c) Nd, (d) Sm, (e) Eu, (f) Gd, (g) Tb, (h) Dy, (i) Y, (j) Er e (k) Yb.

**Tabela 7:** Transições intraconfiguracionais para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Os estados fundamentais e as energias de transição ( $\text{cm}^{-1}$  e nm) são indicados.

$\text{Pr}^{3+}$		$\text{Nd}^{3+}$		$\text{Sm}^{3+}$		$\text{Eu}^{3+}$	
	Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )
$^3\text{H}_4 \rightarrow$		$^4\text{I}_{9/2} \rightarrow$		$^6\text{H}_{5/2} \rightarrow$		$^7\text{F}_0 \rightarrow$	
$^3\text{P}_2$	22472/445	$^2\text{F}_{7/2}$	-	$^4\text{I}_{11/2}$	36232/276	$^5\text{H}_J$	-
$^1\text{I}_6 + ^3\text{P}_1$	21141/473	$^2\text{F}_{5/2}$	-	$^4\text{P}_{5/2}$	32787/305	$^5\text{D}_4$	27701/361
$^3\text{P}_0$	20534/487	$^2\text{D}_{5/2}$	34246/292	$^4\text{P}_{3/2}$	31546/317	$^5\text{G}_J + ^5\text{L}_7$	26178/382
$^1\text{D}_2$	17036/587	$^2\text{D}_{3/2}$	333222/301	$^4\text{G}_{9/2}$	30120/332	$^5\text{L}_6$	25381/394
$^1\text{G}_4$	10152/985	$^2\text{I}_{13/2}$	30395/329	$^4\text{D}_{7/2} + ^4\text{H}_{9/2}$	28985/345	$^5\text{D}_3$	24154/414
		$^4\text{D}_{3/2}$	28409/352	$^4\text{D}_{3/2} + (^4\text{D}, ^6\text{P})_{5/2}$	27624/362	$^5\text{D}_2$	21552/464
		$^4\text{D}_{1/2}$	27855/359	$^6\text{P}_{7/2}$	26596/376	$^5\text{D}_1$	18797/532
		$^2\text{P}_{3/2}$	26109/383	$^4\text{L}_{15/2} + ^4\text{G}_{11/2}$	25641/390	$^5\text{D}_0$	17301/578
		$^2\text{D}_{5/2}$	23697/422	$^6\text{P}_{3/2}$	24691/405		
		$^2\text{P}_{1/2}$	23148/432	$^4\text{L}_{13/2}$	24691/415		
		$^4\text{G}_{11/2}$	21598/463	$(^4\text{P}, ^6\text{P})_{5/2}$	23697/422		
		$^2\text{K}_{15/2}$	21186/472	$^4\text{G}_{9/2} + ^4\text{I}_{11/2}$	22624/442		
		$^2\text{G}_{9/2}$	20920/478	$^4\text{F}_{5/2}$	22222/450		
		$^4\text{G}_{9/2}$	19455/514	$^4\text{I}_{13/2}$	21645/462		
		$^4\text{G}_{7/2}$	18868/530	$^4\text{I}_{11/2}$	21277/470		
		$^2\text{G}_{7/2}$	17361/576	$^4\text{M}_{15/2}$	21053/475		
		$^4\text{G}_{5/2}$	17094/585	$^4\text{I}_{9/2}$	20120/497		
		$^2\text{H}_{11/2}$	15873/630	$^4\text{G}_{7/2}$	19960/501		
		$^4\text{F}_{9/2}$	14556/687	$^4\text{F}_{3/2}$	18939/528		
		$^4\text{S}_{3/2}$	13513/740	$^4\text{G}_{5/2}$	17730/564		
		$^4\text{F}_{5/2}$	13298/752	$^6\text{F}_{11/2}$	10582/945		
		$^2\text{H}_{9/2}$	12376/808	$^6\text{F}_{9/2}$	9242/1082		
		$^4\text{F}_{3/2}$	11350/881	$^6\text{F}_{7/2}$	8117/1232		
				$^6\text{F}_{5/2}$	7257/1378		

$\text{Gd}^{3+}$		$\text{Tb}^{3+}$		$\text{Dy}^{3+}$		$\text{Er}^{3+}$	
	Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )		Energia ( $\text{cm}^{-1}/\text{nm}$ )
$^8\text{S}_{7/2} \rightarrow$		$^7\text{F}_6 \rightarrow$		$^6\text{H}_{15/2} \rightarrow$		$^4\text{I}_{15/2} \rightarrow$	
$^6\text{D}_{7/2}$	-	$^5\text{F}_2$	37037/270	$^4\text{H}_{13/2}$	34013/294	$^2\text{L}_{17/2}$	43668/229
$^6\text{D}_{9/2}$	-	$^5\text{F}_4$	35336/283	$^6\text{P}_{3/2}$	30960/323	$^2\text{I}_{11/2}$	41152/243
$^6\text{I}_{7/2}$	36496/274	$^5\text{H}_6$	33003/303	$^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{F}_{5/2} + ^4\text{D}_{5/2}$	29851/335	$^4\text{D}_{7/2}$	39062/256
$^6\text{P}_{3/2}$	33112/302	$^5\text{H}_7$	31546/317	$^4\text{P}_{7/2} + ^4\text{M}_{15/2}$	28653/349	$(^2\text{H}, ^2\text{G})_{9/2}$	36630/273
$^6\text{P}_{5/2}$	32787/305	$^5\text{L}_8$	29586/338	$^4\text{I}_{11/2} + ^6\text{P}_{5/2}$	27548/363	$^2\text{D}_{5/2}$	34965/286
$^6\text{P}_{7/2}$	31847/314	$^5\text{L}_9$	28329/353	$^4\text{M}_{19/2}$	26525/377	$^4\text{G}_{7/2}$	34246/292
		$^5\text{G}_5$	27933/358	$^4\text{F}_{7/2} + ^4\text{I}_{13/2}$	25840/387	$^2\text{K}_{13/2}$	32895/304
		$^5\text{L}_{10}$	27100/369	$^4\text{K}_{17/2} + ^4\text{M}_{21/2}$		$(^2\text{P}, ^2\text{D}, ^2\text{F})_{3/2}$	31645/316
		$^5\text{D}_3$	26525/377	$^4\text{G}_{11/2}$	23529/425	$^2\text{G}_{7/2}$	27933/358
		$^5\text{D}_4$	20618/485	$^4\text{I}_{15/2}$	22075/453	$^4\text{G}_{9/2}$	27322/366
				$^4\text{F}_{9/2}$	21277/470	$^4\text{G}_{11/2}$	26385/379
				$^6\text{F}_{1/2}$	13755/727	$(^2\text{G}, ^2\text{F}, ^2\text{H})_{9/2}$	24570/407
				$^6\text{F}_{3/2}$	13262/754	$^4\text{F}_{3/2}$	22573/443
				$^6\text{F}_{5/2}$	12594/794	$^4\text{F}_{5/2}$	22124/452
				$^6\text{F}_{7/2}$	11267/887	$^4\text{F}_{7/2}$	20450/489
				$^6\text{F}_{9/2}$	9145/1093	$^2\text{H}_{11/2}$	19120/523
				$^6\text{F}_{11/2}$	7852/1273	$^4\text{S}_{3/2}$	18349/545
						$^4\text{F}_{9/2}$	15267/655
						$^4\text{I}_{9/2}$	12531/798
						$^4\text{I}_{11/2}$	10224/978



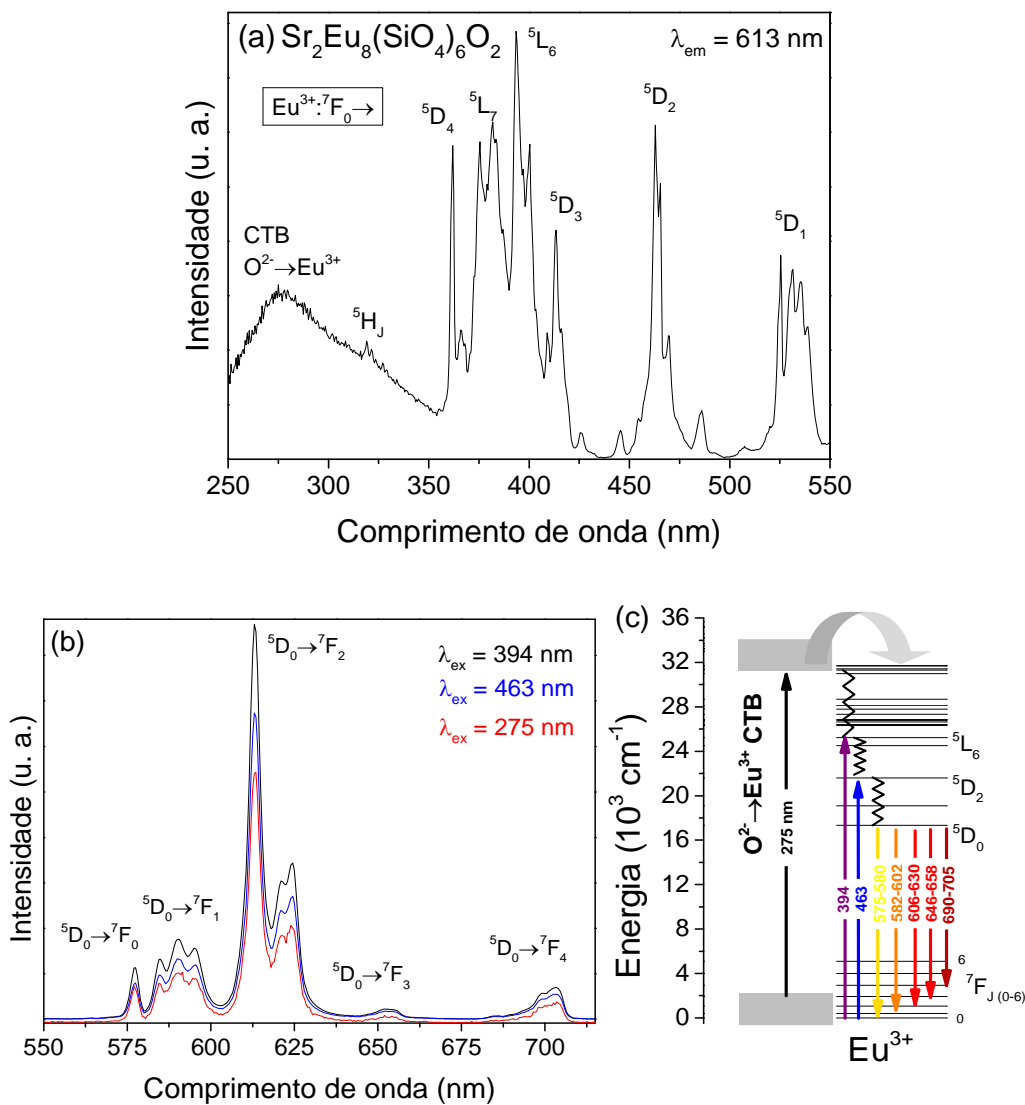
**Figura 15:** (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons  $\text{Nd}^{3+}$  com transições de emissão e excitação observadas para a amostra  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  contendo  $\text{Nd}^{3+}$ .

Dando continuidade à série dos silicatos de terras raras, a Figura 14b apresenta os resultados experimentais para  $\text{Sr}_2\text{Pr}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , onde as transições eletrônicas para  $\text{Pr}^{3+}$  são vistas. O elétron é excitado do estado fundamental  $^3\text{H}_4$  para estados mais energéticos, e as principais transições são observadas em 445, 473, 487, 587 e 985 nm, para  $^3\text{P}_2$ ,  $^3\text{P}_1$ ,  $^3\text{P}_0$ ,  $^1\text{D}_2$ , e  $^1\text{G}_4$ , respectivamente. O espectro para  $\text{Sr}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  é mostrado na Figura 14c, onde várias transições são observadas do estado fundamental  $^4\text{I}_{9/2}$  para níveis mais energéticos, as principais

estão indicadas. As transições para as cerâmicas de Nd e Pr foram atribuídas de acordo com Carnall e colaboradores [159], os quais estudaram os níveis eletrônicos de energia para os lantanídeos trivalentes em soluções aquosas. Os resultados para  $\text{Sr}_2\text{Sm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  são apresentados na Figura 14d. As principais transições são do estado fundamental  $^6\text{H}_{5/2}$  ( $\text{Sm}^{3+}$ ) para os níveis mais energéticos  $^4\text{D}_{3/2}$  (362 nm),  $^6\text{P}_{3/2}$  (528 nm),  $^4\text{M}_{15/2}$  (475 nm) e  $^6\text{F}_{11/2}$  (945 nm). Uma vez que não existem espectros de DRS para os materiais  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  na literatura, os resultados foram comparados a materiais similares. Conforme esperado, os resultados estão de acordo com trabalhos anteriores para  $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [27] e  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  [160], onde os autores apresentaram o espectro PLE para as amostras e indicaram as transições *f-f*. Também concordam com os resultados de DRS encontrados por Sing e colaboradores [161] para  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Sm}^{3+}$ .

A Figura 14e exibe o espectro DRS para  $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , mostrando o estado fundamental  $^7\text{F}_0$  ( $\text{Eu}^{3+}$ ) e as principais transições para os estados excitados  $^5\text{D}_4$  (361 nm),  $^5\text{L}_7$  (382 nm),  $^5\text{L}_6$  (394 nm),  $^5\text{D}_3$  (414 nm),  $^5\text{D}_2$  (464 nm),  $^5\text{D}_1$  (532 nm) e  $^5\text{D}_0$  (578 nm). Transições similares foram identificadas usando PLE para apatitas dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$   $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [162],  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [31, 163],  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [49, 64] e  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  [160]. Os resultados experimentais de PLE são mostrados na Figura 16a, com  $\lambda_{\text{em}} = 613$  nm, onde bandas de excitação 362, 382, 394 e 463 nm, correspondendo às transições do estado fundamental  $^7\text{F}_0$  do  $\text{Eu}^{3+}$  para os estados excitados  $^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{L}_7$ ,  $^5\text{L}_6$  e  $^5\text{D}_2$ , respectivamente. Estes resultados estão em concordância com a análise de DRS, discutida acima. A Figura 16b exibe os espectros de emissão para  $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , com  $\lambda_{\text{ex}} = 394, 463$  e  $275$  nm, todos eles com cinco bandas de emissão principais centradas em 578, 590, 613, 652 e 703 nm, que são atribuídas as transições do estado  $^5\text{D}_0$  para  $^7\text{F}_0$ ,  $^7\text{F}_1$ ,  $^7\text{F}_2$ ,  $^7\text{F}_3$  e  $^7\text{F}_4$ , respectivamente. Estas atribuições também estão de acordo com publicações anteriores [31, 162, 163]. A Figura 16c mostra a diagrama de níveis parciais de energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e os possíveis mecanismos de emissão e excitação [69]. Os resultados para  $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  são mostrados na Figura 14f, onde é possível observar duas transições do estado fundamental  $^8\text{S}_{7/2}$  do  $\text{Gd}^{3+}$  para os estados excitados  $^6\text{I}_{7/2}$  e  $^6\text{P}_{7/2}$ , em 274 e 314 nm, respectivamente. Valores similares foram encontrados por Lin e colaboradores [34] para a apatita  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , e por Carnall e colaboradores, os quais estudaram os níveis energéticos para  $\text{Eu}^{3+}$  [164] e  $\text{Gd}^{3+}$  [165] em solução aquosa.

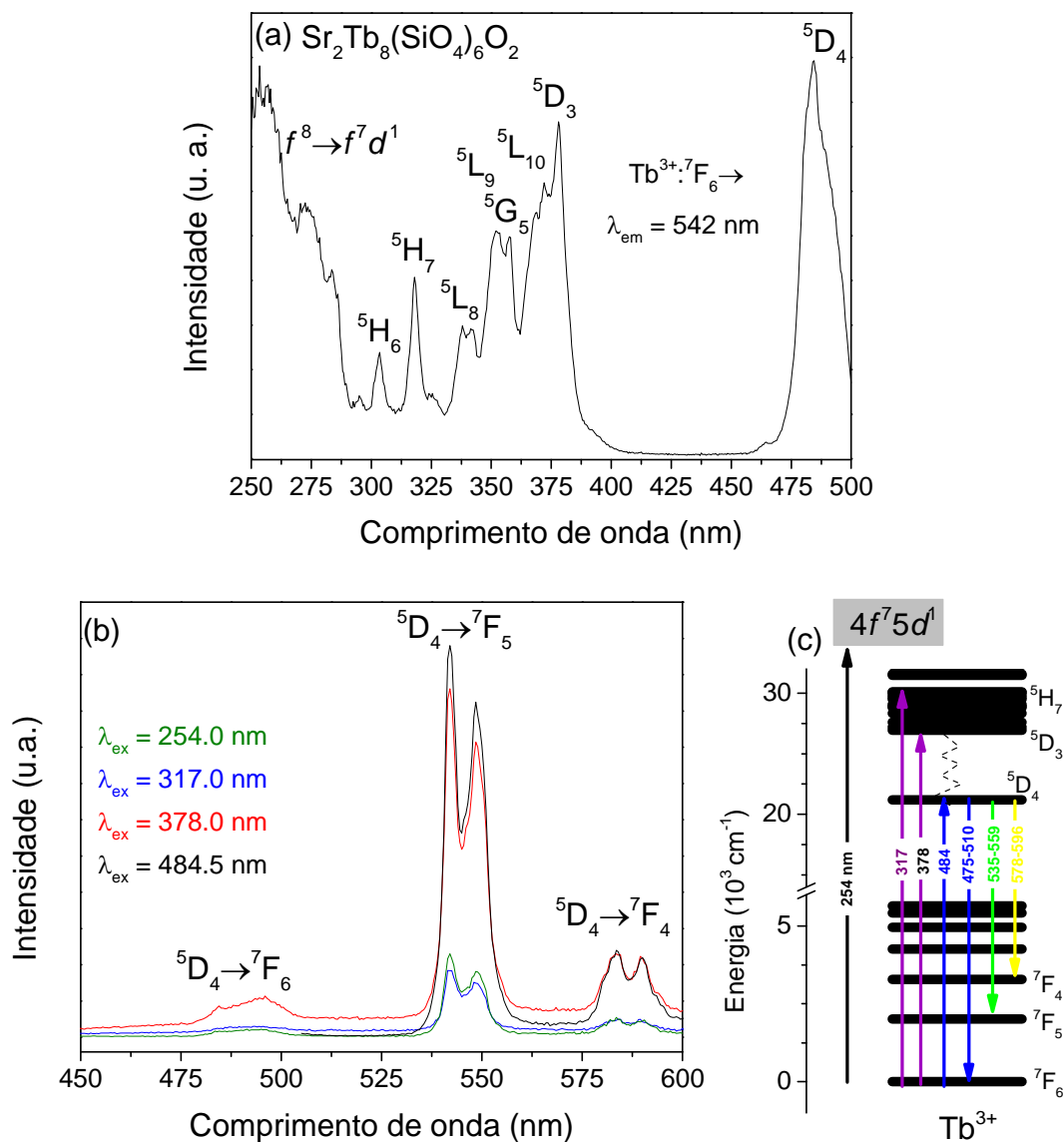




**Figura 16:** (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  com transições de emissão e excitação observadas para a amostra  $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

A Figura 14g apresenta as transições  $f-f$  para a apatita  $\text{Sr}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . As atribuições foram feitas em concordância com Carnal e colaboradores [166], relacionando a transição do estado fundamental  ${}^7\text{F}_6$  do  $\text{Tb}^{3+}$  para os estados mais energéticos  ${}^5\text{H}_7$  (317 nm),  ${}^5\text{L}_9$  (353 nm) e  ${}^5\text{D}_3$  (377 nm). A Figura 17a apresenta o espectro de excitação para a apatita de Tb,  $\lambda_{\text{em}} = 542 \text{ nm}$ , onde as mesmas transições observadas pela DRS são vistas, validando os resultados. A forte banda de excitação em 262 nm com um ombro em 273 nm corresponde a transição  $4f^8$ -

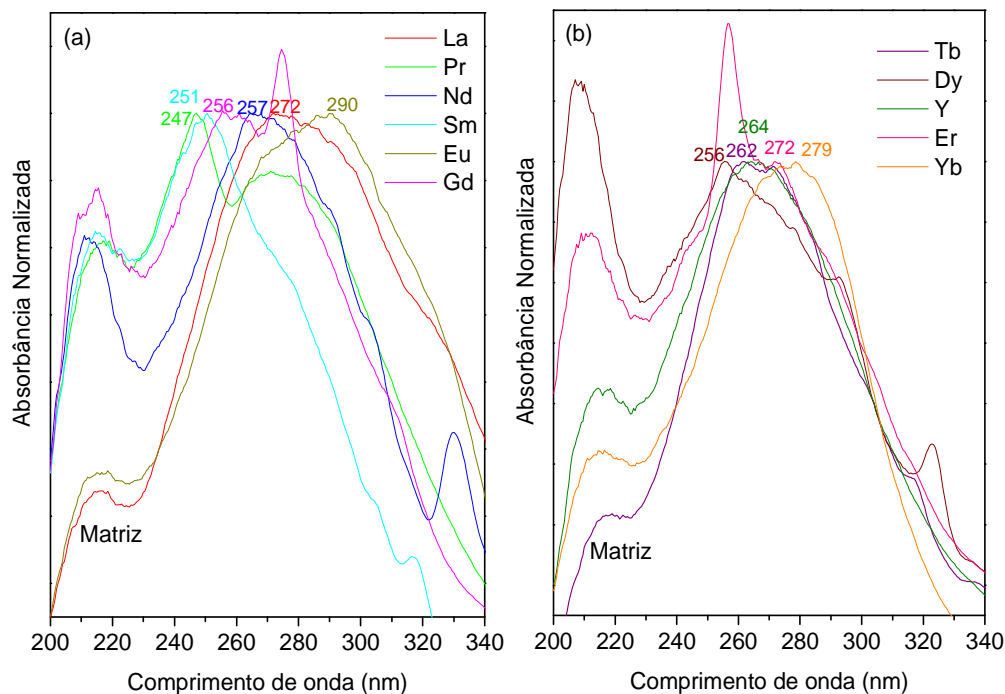
$4f^7 5d^1$ . A Figura 17b mostra os espectros de emissão na faixa 450-600 nm, com  $\lambda_{ex} = 254, 317$  e 378 nm, todos eles com três bandas principais de emissão centradas em 496 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ ), 542 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ ), e 590 nm ( $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ ). Uma quarta medida foi feita com  $\lambda_{ex} = 484,5$  nm, onde também pode-se notar bandas entre 500 e 600 nm relacionadas às transições  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  e  $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ , com intensidade relativa similar a aquelas observadas em  $\lambda_{ex} = 378$  nm. Resultados comparáveis a estes foram obtidos por PLE e PL para os materiais dopados com  $Tb^{3+}$   $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  [31] e  $Ca_2La_8(GeO_4)_6O_2$  [160]. A Figura 17c mostra o diagrama de níveis parciais de energia para os íons  $Tb^{3+}$  e os possíveis mecanismos de emissão e excitação [69]. A Figura 14h mostra o espectro DRS para  $Sr_2Dy_8(SiO_4)_6O_2$ , o qual contém um grande número de bandas correspondentes às transições eletrônicas  $f-f$  para  $Dy^{3+}$ . As transições mais intensas ocorrem do estado fundamental  $^6H_{15/2}$  para os estados excitados  $^6P_{3/2}$  (323 nm),  $^4P_{7/2}$  (349 nm),  $^4G_{11/2}$  (425 nm),  $^4I_{15/2}$  (453 nm),  $^6F_{7/2}$  (887 nm) e  $^6F_{11/2}$  (1093 nm). Todas estas bandas estão em concordância com os dados experimentais publicados por Carnall e colaboradores [159]. Além disso, resultados similares foram obtidos empregando PLE para os materiais dopados  $Dy^{3+}$   $Ca_2Y_8(SiO_4)_6O_2$  [163] e  $Ca_2La_8(GeO_4)_6O_2$  [160], e usando DRS para  $Ca_2La_8(SiO_4)_6O_2:Dy^{3+}$  [167]. A Figura 14i exhibe o espectro DRS para  $Sr_2Y_8(SiO_4)_6O_2$ , conforme esperado para  $Y^{3+}$ , não há transições  $f-f$ . Os resultados para  $Sr_2Er_8(SiO_4)_6O_2$  são apresentados na Figura 14j, onde várias transições são vistas do estado fundamental  $^4I_{15/2}$  para níveis mais energéticos do  $Er^{3+}$ , e as atribuições foram feitas de acordo com Carnall e colaboradores [159]. Finalmente, a Figura 14k apresenta o espectro para  $Sr_2Yb_8(SiO_4)_6O_2$ . Para  $Yb^{3+}$ , existe apenas uma transição  $f-f$  na região de comprimento de onda analisada, do estado fundamental  $^2F_{7/2}$  para o estado excitado  $^2F_{5/2}$ , em 979 nm. Portanto, é importante ressaltar a relevância da DRS na identificação das transições eletrônicas  $f-f$ . Aplicando esta técnica, foi possível identificar as transições para todas as amostras na faixa 200-1400 nm, enquanto utilizando procedimentos mais tradicionais, como PL e PLE, as transições intraconfiguracionais foram vistas apenas para íons  $Nd^{3+}$  em  $Sr_2La_8(SiO_4)_6O_2$ , para  $Eu^{3+}$  em  $Sr_2Eu_8(SiO_4)_6O_2$  e para  $Tb^{3+}$  em  $Sr_2Tb_8(SiO_4)_6O_2$ .



**Figura 17:** (a) Fotoluminescência de excitação (PLE), (b) fotoluminescência de emissão (PL) e (c) níveis parciais de energia para os íons  $\text{Tb}^{3+}$  com transições de emissão e excitação observadas para a amostra  $\text{Sr}_2\text{Tb}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ .

Além das transições eletrônicas intraconfiguracionais, bandas de transferência de carga também podem ser vistas na região em torno de 300 nm na Figura 14, como bandas de alta absorção de energia. Assim, as características relacionadas as bandas de transferência de carga das apatitas de terras raras também foram investigadas, para compreender a influência do íon  $\text{RE}^{3+}$  da matriz silicato na transferência de elétrons do orbital  $2p$  do  $\text{O}^{2-}$  para o orbital vazio  $4f$  da  $\text{RE}^{3+}$ . Para melhor visualização da região analisada, a Figura 18 exhibe os espectros de

absorbância normalizada pra  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  na faixa 200-340 nm, onde a banda de absorção da matriz silicato pode ser vista para todos os materiais em aproximadamente 210 nm [168], as bandas mais finas são as transições  $f-f$  já identificadas na Figura 14. Na Figura 18a, observa-se que o máximo da CTB para as apatitas contendo La, Pr e Nd é visto em 272, 247 e 257 nm, respectivamente. Até o momento, não existem estudos similares para serem comparados aos resultados encontrados. Para a apatita de Sm, a CTB está centrada em 251 nm (Figura 18a), o que está em concordância com os resultados apresentados por Lin e colaboradores [27] para  $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Sm}^{3+}$  (CTB em 235 nm), e por Singh e colaboradores [161] for  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Sm}^{3+}$  (CTB em 237 nm). Na Figura 18a, também é visto o espectro de absorbância para a apatita de Eu, onde a posição máxima da CTB é 290 nm. Embora valores da CTB para o mesmo material não sejam encontrados na literatura, algumas publicações apresentam valores comparáveis a estes para materiais semelhantes dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ , por exemplo, 286 nm [168] e 275 nm [26] pra  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , em 269 nm para  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [32], em 272 nm pra  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [64], e em 277 nm para  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{GeO}_4)_6\text{O}_2$  [160]. A CTB para a apatita de Eu está em uma posição de menor energia quando comparada aos outros íons  $\text{RE}$ , o que ocorre porque a transferência de carga exige menos energia para promover um elétron do oxigênio para a camada parcialmente preenchida do  $\text{Eu}^{3+}$  [169]. Ainda na Figura 18a, a apatita de Gd tem a CTB centrada em 256 nm. A falta de informação na literatura impossibilita qualquer tipo de comparação, no entanto, o valor mais alto de energia é justificado pela distribuição eletrônica  $4f^7$  do  $\text{Gd}^{3+}$ , o que mostra que este íon está estável com um elétron em cada um dos sete orbitais  $f$ . Assim, a transferência de um elétron do  $\text{O}^{2-}$  é mais difícil de acontecer [170]. Na Figura 18b, a posição da apatita de Tb é 262 nm, comparável ao valor de 246 nm encontrado por Yu e colaboradores [31] para uma matriz similar  $\text{Ca}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Tb}^{3+}$ . Ainda na Figura 18b, as apatitas de Dy, Y, Er e Yb tem CTB centradas em 256, 264, 272 e 279 nm, mostrando que a energia da CTB diminui com a redução do raio iônico do elemento terra rara. A energia da CTB mais baixa para Yb pode também ser justificada pela distribuição eletrônica  $4f^{13}$  do  $\text{Yb}^{3+}$ , o qual captura um elétron mais facilmente do  $\text{O}^{2-}$  para atingir a configuração estável  $4f^{14}$  [171]. Liu e colaboradores [167] relataram a CTB para  $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Dy}^{3+}$  em aproximadamente 250 nm, o que é comparável ao resultado encontrado neste trabalho.



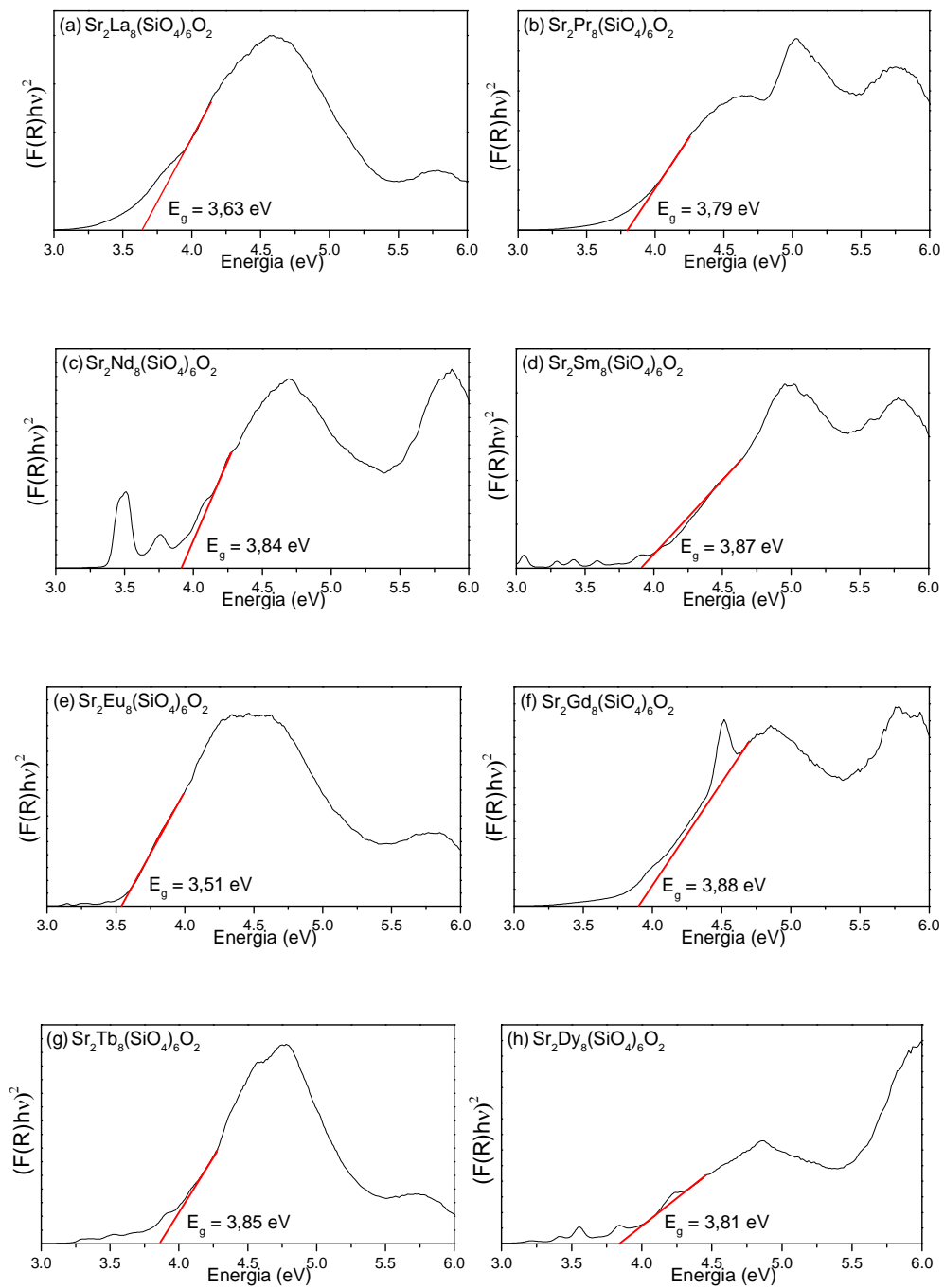
**Figura 18:** Espectros normalizados de absorvância para as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  na região UV de 200-340 nm. Os comprimentos de onda onde o máximo da absorvância ocorre estão indicados para todas as amostras. (a) Curvas para La, Pr, Nd, Sm, Eu e Gd; (b) Curvas para Tb, Dy, Y, Er e Yb.

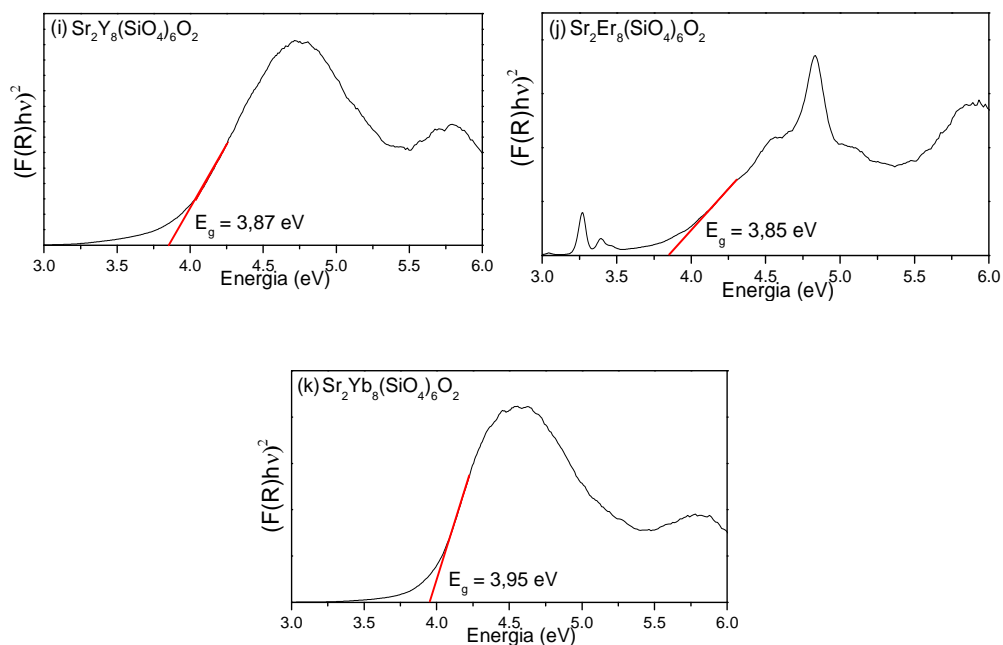
### 5.1.3. Determinação da energia de *band gap* ( $E_g$ )

Os dados de DRS foram tratados usando a metodologia de Tauc [137, 138], a qual aplica a teoria de Kubleka-Munk [134], para obter as energias de *band gap* ( $E_g$ ) para todas as cerâmicas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  [133, 136]. O procedimento foi descrito no Item 4.2.5. deste trabalho. Os valores de *band gap* direto ( $n = 1/2$ ) foram calculados para todas as amostras, em concordância com publicações anteriores [161, 167, 168, 172-174]. As curvas normalizadas de  $[F(R)hv]^{1/n}$  versus  $hv$  são mostradas na Figura 19, onde a interseção da parte linear da função com o eixo  $x$  fornece o valor da energia de *band gap* ( $E_g = hv$ ). De acordo com Blasse [175] e Binnemans [143], a posição da CTB e, conseqüentemente, os valores de *band gap* dependem da natureza do ligante. Uma vez que todos os materiais têm a mesma estrutura cristalina, com os mesmos ligantes e números de coordenação, a pequena variação no *band gap* é explicada pelo raio iônico de Shannon para  $\text{RE}^{3+}$ ,  $\text{NC}=6$ . Em geral, quanto maior a distância  $\text{RE}-\text{O}$ , menor é o valor da energia de *band gap*, uma vez que a covalência da ligação  $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$  diminui. No

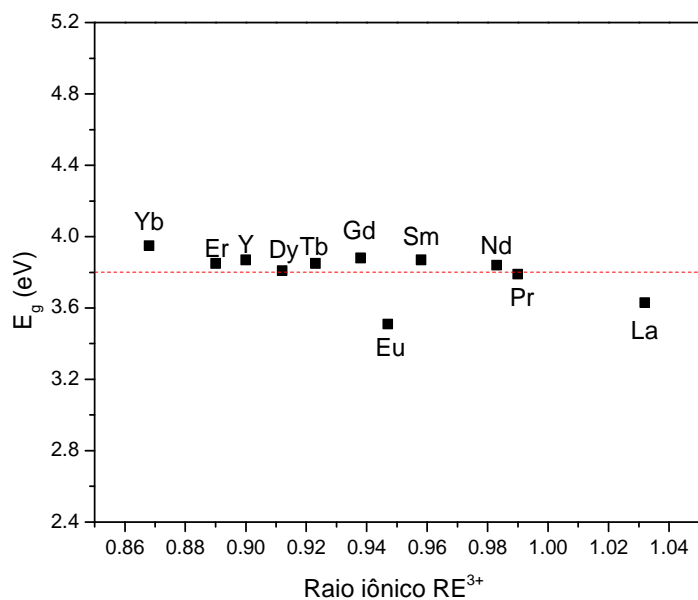
entanto, algumas particularidades discutidas para as posições da CTB também são válidas para  $E_g$ , uma vez que estão estritamente relacionadas, conforme demonstrado anteriormente para os pirogermanatos de terras raras [176]. Por exemplo, conforme visto na Figura 20, a apatita de Eu possui o menor valor para  $E_g$  entre os materiais estudados, o que é explicado pela distribuição eletrônica  $4f^6$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , que se torna mais estável quando um elétron é promovido do  $\text{O}^{2-}$ , tornando-se  $4f^7$  e reduzindo a distância entre as bandas de valência e condução [177]. Publicações anteriores também aplicaram a teoria de Kubelka-Munk para descobrir os valores de *band gap* para apatitas, e os resultados são comparáveis aos calculados neste trabalho. Por exemplo, Singh e colaboradores [161] obtiveram o valor de 3,89 eV para  $\text{Sr}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  dopado com  $\text{Sm}^{3+}$ , enquanto o valor encontrado neste trabalho foi de 3,87 eV para a cerâmica  $\text{Sr}_2\text{Sm}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Vasin e colaboradores [168] calcularam a energia de *band gap* de 3,54 eV para  $\text{Ca}_2\text{La}_{6,8}\text{Eu}_{1,2}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , e o valor muito similar de 3,51 eV foi encontrado neste trabalho para  $\text{Sr}_2\text{Eu}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Para  $\text{Sr}_2\text{Dy}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , o *band gap* é de 3,81 eV, e Liu e colaboradores [167] encontraram 3,66 eV para  $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}:\text{Dy}^{3+}$ .

O valor do *band gap* para a apatita de La é também muito menor do que o esperado, o que pode ser verificado na Figura 20. Uma vez que esta amostra possui uma pequena quantidade de  $\text{Nd}^{3+}$ , conforme visto na Figura 14a e na Figura 15, é possível que este dopante tenha mudado a posição da CTB e, conseqüentemente, o valor de  $E_g$  para esta cerâmica, o que está de acordo com o trabalho desenvolvido por Kim e colaboradores [178], onde apatitas de La foram dopadas com Ce, Eu e Tb e a variação da energia de *band gap* foi observada usando DRS. A incorporação de  $\text{Nd}^{3+}$  muda a organização atômica, modificando a energia de Fermi, orbitais, e densidade de estados devido à presença de elétrons  $4f$ . O nível de Fermi se desloca para energias mais altas, e por essa razão, aceita um elétron mais facilmente, resultando em um valor menor para o *band gap* [179]. A Figura 20 mostra os valores calculados das energias de *band gap* para todos os materiais  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  em função do raio iônico da RE, onde o valor médio de 3,80 eV é indicado pela linha vermelha pontilhada. As apatitas naturais, tem energias de *band gap* em torno de 5,5 eV, o que maior do que o valor desejável para aplicações em catálise e dispositivos de energia [174]. Portanto, a versatilidade da estrutura hexagonal das apatitas permite a manipulação de materiais, tais como as apatitas de estrôncio e terras raras vistas neste trabalho, com menores valores de *band gap* e mais apropriados para aplicações tecnológicas.





**Figura 19:** Energia de *band gap* ( $E_g$ ) para todas as apatitas  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : (a) La; (b) Pr; (c) Nd; (d) Sm; (e) Eu; (f) Gd; (g) Tb; (h) Dy; (i) Y; (j) Er; e (k) Yb.



**Figura 20:** Energia de *band gap* em função do raio iônico das terras raras na matriz de silicatos de oxiapatitas. O valor médio de 3,80 eV é indicado pela linha vermelha pontilhada, como um guia para os olhos.

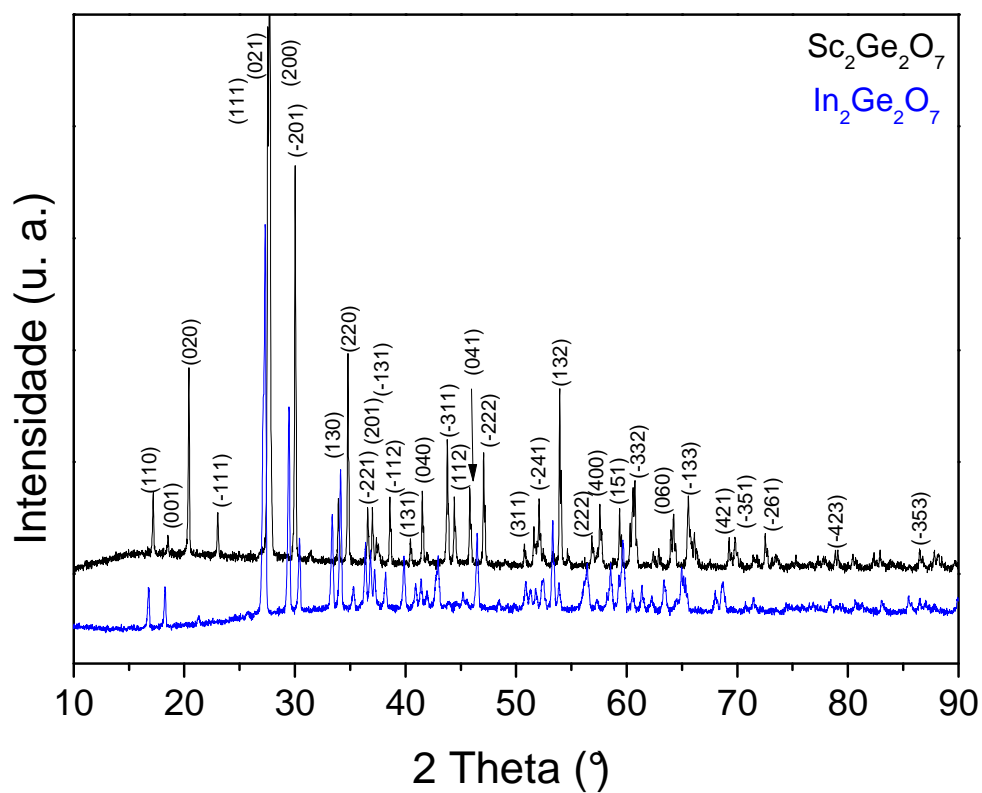


## 5.2. Pirogermanatos de índio e escândio

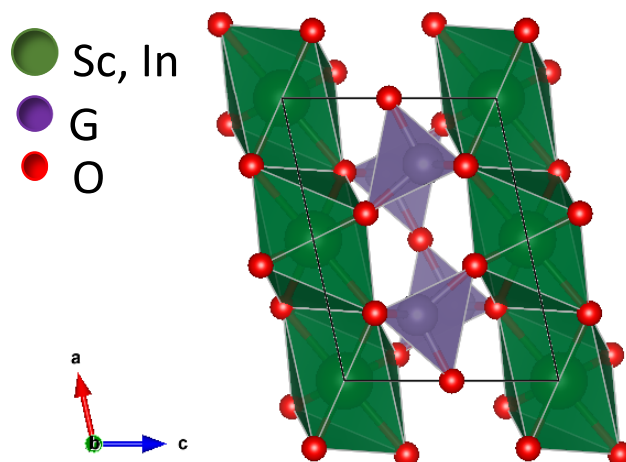
Os materiais cerâmicos  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foram obtidos com sucesso por reação em estado sólido convencional. A caracterização estrutural foi realizada utilizando DRX e técnicas de microscopia eletrônica de transmissão. Uma vez que a estrutura cristalina à condição ambiente estava bem determinada, os materiais tiveram as suas propriedades óptico-vibracionais investigadas por espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho. Além disso, a estabilidade da fase foi analisada quando submetida a altas pressões.

### 5.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

A Figura 21 mostra os resultados de DRX para as cerâmicas  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (curva em azul) e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (curva em preto).  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  foram indexados de acordo com as referências JCPDS #01-071-2670 e #026-0950, respectivamente. Picos de difração referentes aos reagentes ou a impurezas não foram detectados. Todos os picos correspondem à fase pura da estrutura monoclinica  $C2/m$  (#12). Os índices de Miller característicos desta fase também são mostrados na Figura 21. Comparando os germanatos de In e Sc, é observado que a maioria dos picos para Sc são vistos em valores mais altos de  $2\theta$ , quando comparado ao mesmo plano cristalográfico para o In. Esse deslocamento representa a diferença nas distâncias interplanares dos dois compostos devido aos raios iônicos diferentes, o que está de acordo com a literatura [14, 15]. Os dados estruturais para esta fase foram apresentados pela primeira vez por Gaewdang e colaboradores [95] para os materiais  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . Os autores confirmaram a estrutura *thortveitita* e descreveram que a rede é formada por folhas paralelas e alternadas de octaedros  $(\text{In,Sc})\text{O}_6$  e grupos isolados  $\text{Ge}_2\text{O}_7$ , onde  $(\text{In,Sc})\text{O}_6$  compartilha as arestas em um arranjo quase hexagonal nos planos *ab*, e os grupos isolados  $\text{Ge}_2\text{O}_7$  consistem de dois grupos tetragonais  $\text{GeO}_4$  compartilhando os vértices para formar uma ponte linear Ge-O-Ge, conforme visto na Figura 22, produzida no *software* VESTA [180]. A Tabela 8 mostra os parâmetros de rede para os materiais na forma de pó e sinterizados, além dos valores de referência para fins de comparação [123]. Conforme mostrado na Tabela 8, os parâmetros de rede e volumes para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são um pouco maiores do que para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , o que é consistente com o maior tamanho dos átomos de In quando comparado ao Sc. Foi também observado que os parâmetros de rede e volumes diminuem após a sinterização, para ambos os materiais.



**Figura 21:** Padrão de DRX para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (curva em azul) e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (curva em preto), os principais índices de Miller para a estrutura monoclinica  $C2/m$  (#12) são apresentados,

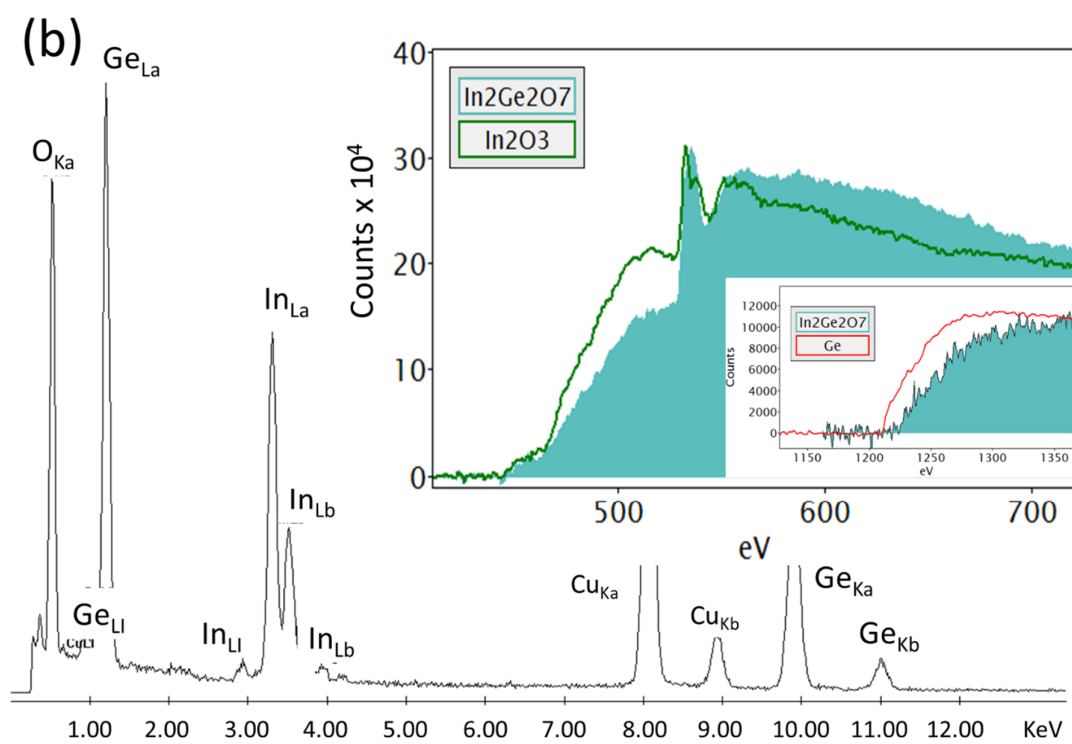
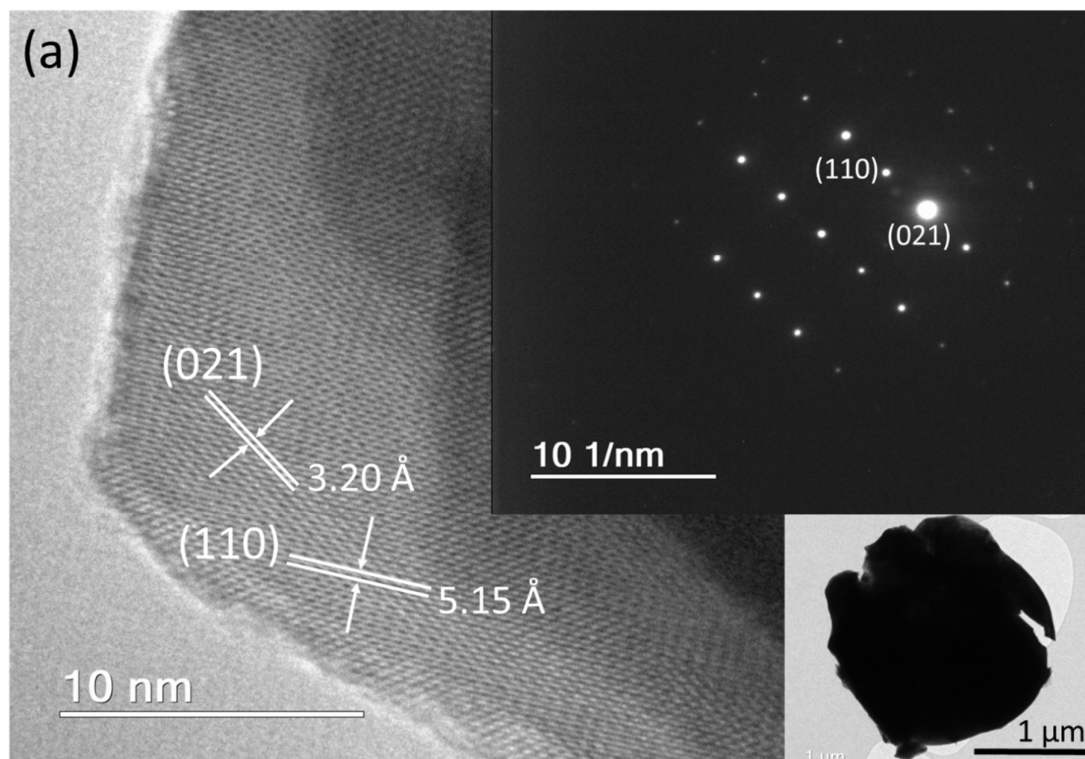


**Figura 22:** Estrutura cristalina para o material  $(\text{Sc,In})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de grupo espacial monoclinico  $C2/m$ .

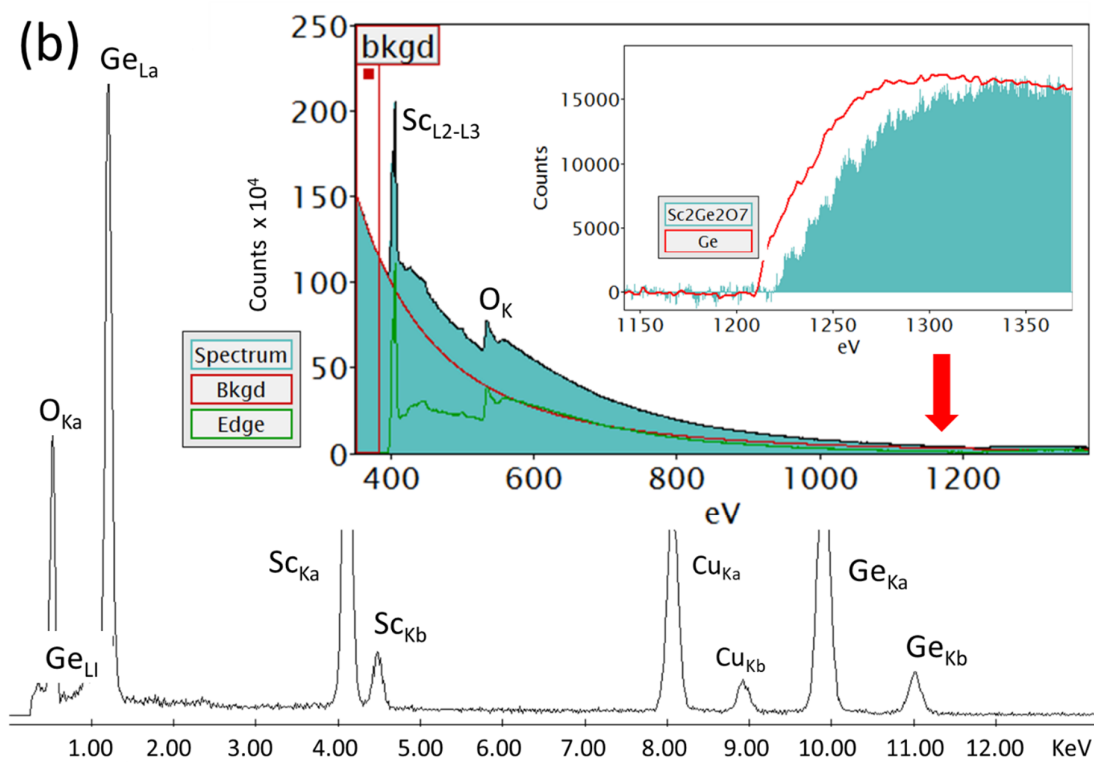
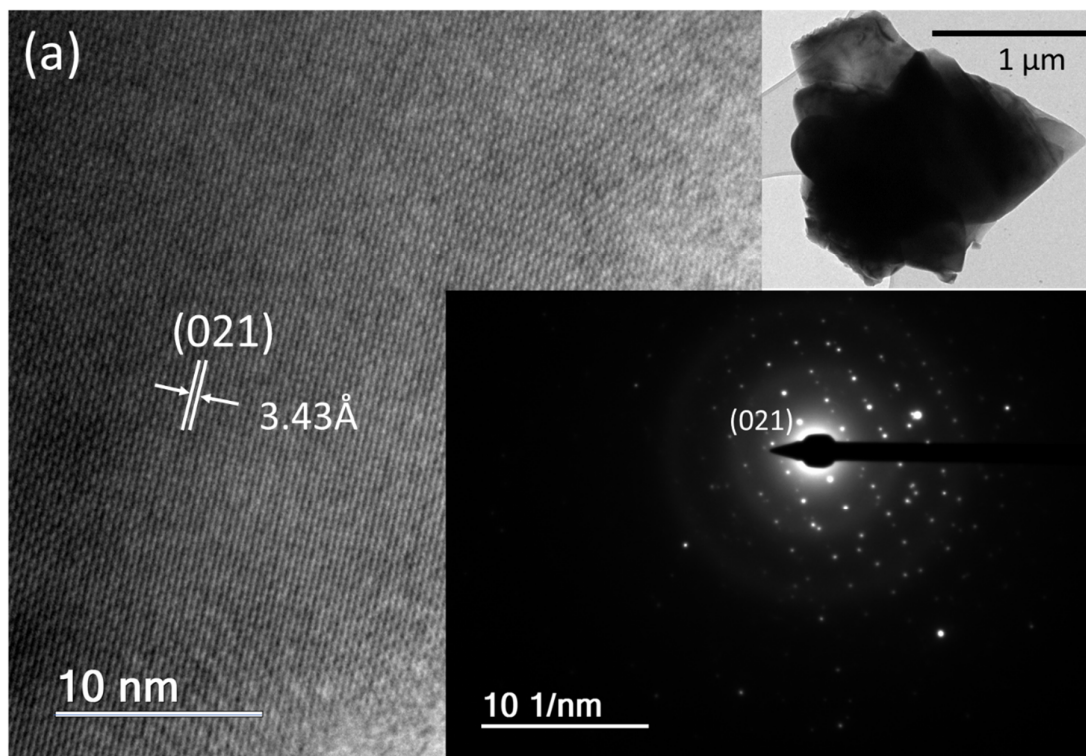
**Tabela 8:** Parâmetros de rede para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (pós e cerâmicas sinterizadas). Os valores de referência JCPDS #01-071-2670 e #026-0950 também são apresentados, para comparação.

Amostras		$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	pós	6,678	8,816	4,968	90	102,5	90	285,5
	sinterizada	6,629	8,760	4,931	90	102,2	90	279,9
	#01-071-2670	6,647	8,773	4,918	90	102,5	90	280,0
$\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$	pós	6,599	8,680	4,914	90	103,4	90	273,8
	sinterizada	6,567	8,640	4,879	90	103,2	90	269,5
	#026-0950	6,550	8,690	4,900	90	102,5	90	272,3

Na sequência, microscopia eletrônica de transmissão e as técnicas relacionadas foram empregadas para avaliar as características morfológicas, químicas e estruturais dos pós cerâmicos  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , os resultados são mostrados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. O lado esquerdo das Figuras 23a e 24a mostram as imagens de MET de alta resolução, e as inserções inferiores mostram as imagens de baixa ampliação, exibindo as partículas de tamanho micrométrico dominada por franjas, correspondendo às distâncias interplanares características de cada material. Para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , as franjas são relacionadas aos planos (021) e (110) do grupo espacial monoclinico  $C2/m$ , com espaço interplanar de 3,20 e 5,15 Å, respectivamente. As franjas observadas para as amostras de  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são relacionadas aos planos (021), com distância interplanar de 3,43 Å. Os resultados estão em concordância com o padrão de DRX (Figura 21). A alta cristalinidade dos materiais foi demonstrada pelos pontos bem definidos observados no padrão SAED (Figuras 23a e 24a, inserções superiores). Os mesmos planos vistos na MET de alta resolução são observados no padrão SAED para ambos os materiais. A pureza química das amostras foi analisada por EDS e EELS, e as Figuras 23b e 24b mostram os resultados para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , respectivamente. Ambos os elétrons de valência (baixa perda) e as bordas de ionização foram revelados após a subtração do ruído e comparação com dados de referência [181]. Foi possível determinar várias características espectrais correspondendo aos diferentes processos de excitação do  $\text{In}_L$ ,  $\text{Sc}_L$  e  $\text{Ge}_L$ , enfatizando assim a alta pureza das amostras.



**Figura 23:** (a) Imagem de MET de alta resolução (esquerda) para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Inserção superior: padrão SAED; Inserção inferior: imagem TEM de baixa ampliação. (b) Espectro EDS. Inserção: espectro EELS.



**Figura 24:** (a) Imagem de MET de alta resolução (esquerda) para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Inserção superior: padrão SAED; Inserção inferior: imagem TEM de baixa ampliação. (b) Espectro EDS. Inserção: espectro EELS.

### 5.2.2. Investigação das propriedades óptico-vibracionais

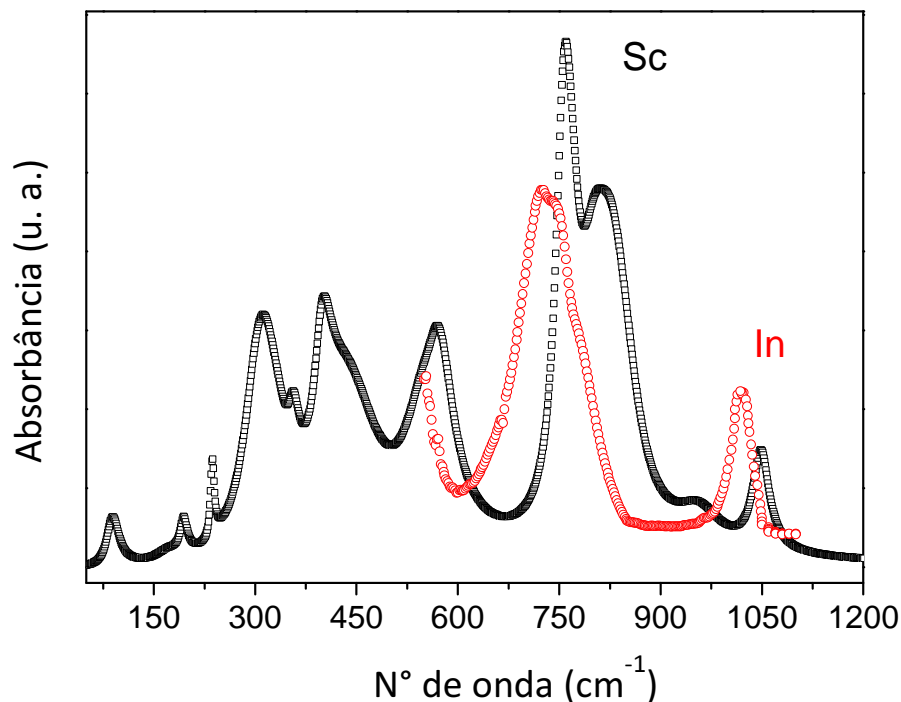
As propriedades óptico-vibracionais dos materiais,  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , as quais tinham sido escassamente estudadas antes deste trabalho, foram apresentadas e discutidas após medidas de espectroscopia Raman e infravermelho. Para ambas as cerâmicas, a estrutura monoclinica (grupo espacial  $C2/m$ , #12) apresenta  $Z = 2$ . Nesta célula, os átomos In e Sc ocupam a posição Wyckoff  $4g$  (simetria  $C_2$ ) em seus respectivos compostos. Completando a estrutura, átomos de Ge estão na posição Wyckoff  $4i$  (simetria  $C_s$ ) e os três diferentes átomos de oxigênio estão nas posições  $2c$  ( $\text{O}_1$ , simetria  $C_{2h}$ ),  $4i$  ( $\text{O}_2$ , simetria  $C_s$ ) e  $8j$  ( $\text{O}_3$ , simetria  $C_1$ ). Conforme mostrado na Tabela 9, a análise da teoria de grupos no centro de zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) permite prever em detalhes a seguinte representação irredutível para os modos vibracionais opticamente ativos:  $8A_g + 7B_g$  (fônons ativos no Raman) e  $6A_u + 9B_u$  (modos polares no infravermelho). Os modos acústicos são  $A_u + 2B_u$ .

**Tabela 9:** Análise da teoria de grupos para as cerâmicas monoclinicas  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , grupo cristalográfico  $C2/m$  (#12,  $C_{2h}^3$ ,  $Z = 2$ ).

Átomo	Posição Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
In, Sc	$4g$	$C_2$	$A_g + A_u + 2B_g + 2B_u$
Ge	$4i$	$C_s$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$
$\text{O}_1$	$2c$	$C_{2h}$	$A_u + 2B_u$
$\text{O}_2$	$4i$	$C_s$	$2A_g + A_u + B_g + 2B_u$
$\text{O}_3$	$8j$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 8A_g + 7A_u + 7B_g + 11B_u$ ; $\Gamma_{\text{ACÚSTICO}} = A_u + 2B_u$			
$\Gamma_{\text{RAMAN}} = 8A_g + 7B_g$ e $\Gamma_{\text{INFRVERMELHO}} = 6A_u + 9B_u$			

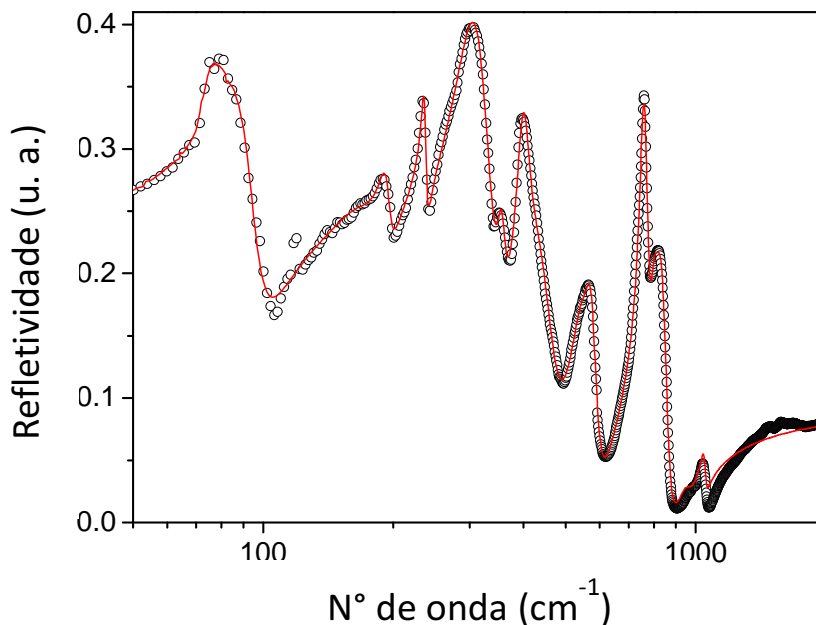
Com relação aos modos polares, a Tabela 9 mostra que são esperados 15 fônons no infravermelho ( $6A_u + 9B_u$ ) para estas cerâmicas. O espectro de refletividade não polarizado na região do infravermelho distante foi coletado para a cerâmica sinterizada  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , a qual exibiu superfície adequada para medida após polimento. Devido à pouca refletividade da superfície da amostra de  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , somente os dados de absorção no infravermelho médio puderam ser coletados, na região  $550\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ , usando a amostra em pó em um acessório ATR. A Figura 25 apresenta o espectro de absorção no infravermelho para a amostra de  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  comparado ao espectro do  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Conforme esperado, os modos polares da

cerâmica de In aparecem deslocados para frequências menores, quando comparados aos modos da cerâmica de Sc, uma vez que In é mais pesado que Sc.



**Figura 25:** Espectro de absorção para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (em preto) e  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (em vermelho).

Para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , o espectro de refletividade no infravermelho foi ajustado pelo modelo de Lorentz para a função dielétrica [129, 131], conforme já descrito no Item 5.1.1. deste trabalho. A Figura 26 mostra os dados experimentais de infravermelho não polarizado (círculos pretos) e o espectro ajustado (linha vermelha) para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na região  $50\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ . A qualidade do ajuste é adequada, permitindo identificar os 15 modos polares previstos. Os parâmetros de refinamento obtidos são listados no lado esquerdo da Tabela 10. É importante ressaltar que, uma vez que os grãos policristalinos das cerâmicas  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são menores que o comprimento de onda do laser, é considerada a média isotrópica das funções dielétricas, igual a um terço do traço dos tensores dielétricos reais [153].



**Figura 26:** Espectro não polarizado de refletividade no infravermelho para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Dados experimentais estão em círculos pretos e a curva de ajuste em vermelho

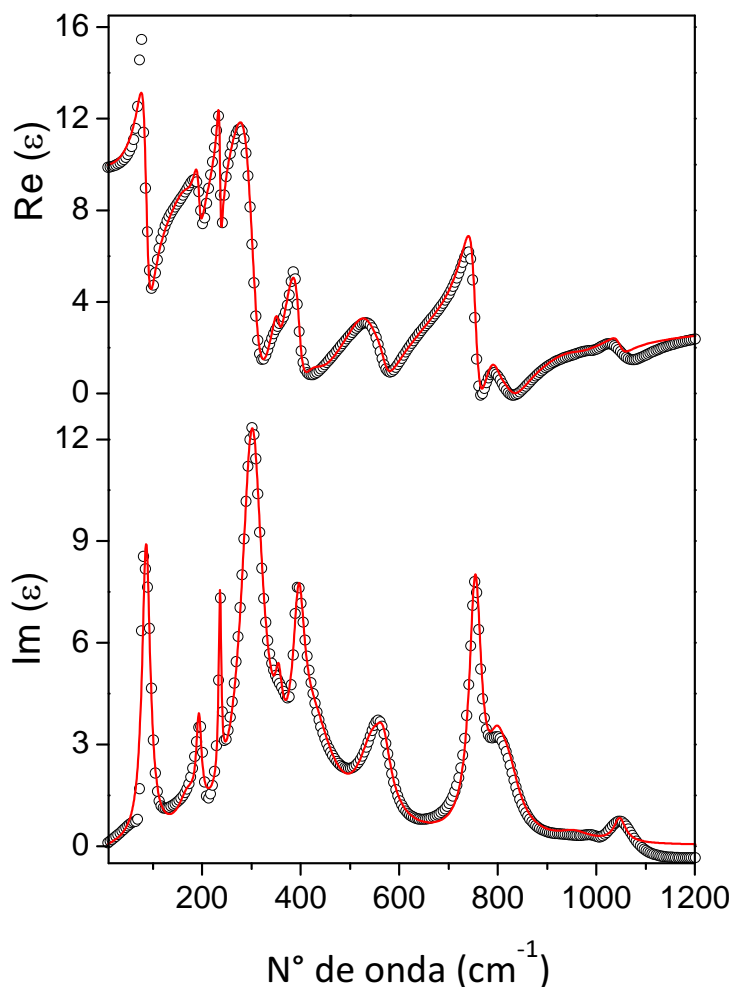
**Tabela 10:** Parâmetros de dispersão para a cerâmica sinterizada  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtidos por ajuste pelo modelo de Lorentz (esquerda) e pelos cálculos de Kramers-Krönig (KK) (direita). Frequências ( $\Omega$ ) e constantes de amortecimento ( $\gamma$ ) estão em  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto as forças dielétricas ( $\Delta\epsilon$ ) são adimensionais.  $\epsilon_\infty = 3,39$ ;  $\epsilon_0 = 9,97$ ;  $Q_u \times f = 72.250$  GHz.

Fônons #	Ajuste por Lorentz			Cálculos KK	
	$\Omega_{\text{LO}}$	$\gamma_{\text{LO}}$	$\Delta\epsilon$	$\Omega_{\text{LO}}$	$\gamma_{\text{LO}}$
1	86,9	20	2,004080	87,9	18
2	171,4	43	0,222084	157,8	37
3	193,5	13	0,170774	192,8	11
4	236,1	6	0,149072	243,3	5
5	302,5	53	2,059500	297,7	44
6	355,2	17	0,076399	351,4	14
7	396,6	28	0,329407	394,8	25
8	429,6	100	0,657981		
9	546,5	69	0,284133	557,7	53
10	568,2	37	0,089599	697,5	33
11	754,2	29	0,283859	751,9	24
12	798,1	43	0,085869	802,1	38
13	821,2	60	0,122567		
14	956,2	79	0,021072		
15	1047,4	29	0,019343	1050,7	26



A Figura 27 apresenta a parte real da função dielétrica (em cima) e a parte imaginária da função tensor dielétrico (embaixo) na mesma região espectral mostrada na Figura 26. Estas funções estão diretamente relacionadas aos parâmetros de ajuste mostrados na Tabela 10, uma vez que a posição das bandas e as larguras de  $\text{Im}(\epsilon)$  fornecem, respectivamente, o número de onda do fônon óptico transversal ( $\Omega_{\text{TO}}$ ) e a constante de amortecimento ( $\gamma_{\text{TO}}$ ). Conforme descrito no Item 5.1.1., os parâmetros de Lorentz permitem calcular a constante dielétrica “estática” no limite das micro-ondas (MW) ( $\Omega_{\text{j,TO}} \gg \omega$ ) como uma soma das forças dielétricas efetivas. Os valores obtidos para  $\epsilon_0$  e  $\epsilon_\infty$  são, respectivamente, 9,97 e 3,39. Estes valores também representam a média isotrópica, uma vez que a natureza dos tensores em sistemas monoclinicos só poderia ser revelada para monocristais [150-153, 182]. Os parâmetros de dispersão (Tabela 10) também permitem estimar a tangente de perda dielétrica intrínseca ( $\tan \delta$ ) e assim o fator de qualidade  $Q_u$  ( $Q_u = 1/\tan\delta$ ), extrapolado para a região micro-ondas ( $\Omega_{\text{j,TO}} \gg \omega$ ) [155]. O valor calculado para o fator de qualidade intrínseco do  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  extrapolado em 10GHz foi de aproximadamente 72.250 GHz, um valor consistente com aqueles observados para materiais dielétricos para micro-ondas [156, 157, 183-192].

Os dados experimentais de espectroscopia no infravermelho foram também estudados pelas relações de dispersão de Kramers-Krönig (KK), as quais permitiram a avaliação dos parâmetros ópticos e dielétricos para o espectro de reflectância de incidência normal [132]. Essa é uma ferramenta bem conhecida para interpretar os espectros de reflectância pela reconstrução da fase da onda refletida a partir do seu módulo com ajuda da relação de dispersão. As funções ópticas resultantes são apresentadas na Figura 27 como círculos pretos, com boa concordância qualitativa com as curvas de ajuste correspondentes obtidas pelo ajuste de Lorentz (linhas vermelhas). Números de onda e larguras das bandas para os modos TO, calculados a partir da análise das funções ópticas obtidas por KK mostrados na Figura 27, são apresentados no lado direito da Tabela 10. Percebe-se uma concordância notável entre os números de onda TO e as constantes de amortecimento encontrados por ambos os modelos, validando-os mutuamente e mostrando que qualquer procedimento pode ser aplicado com precisão a cerâmicas monoclinicas de grão pequenos.

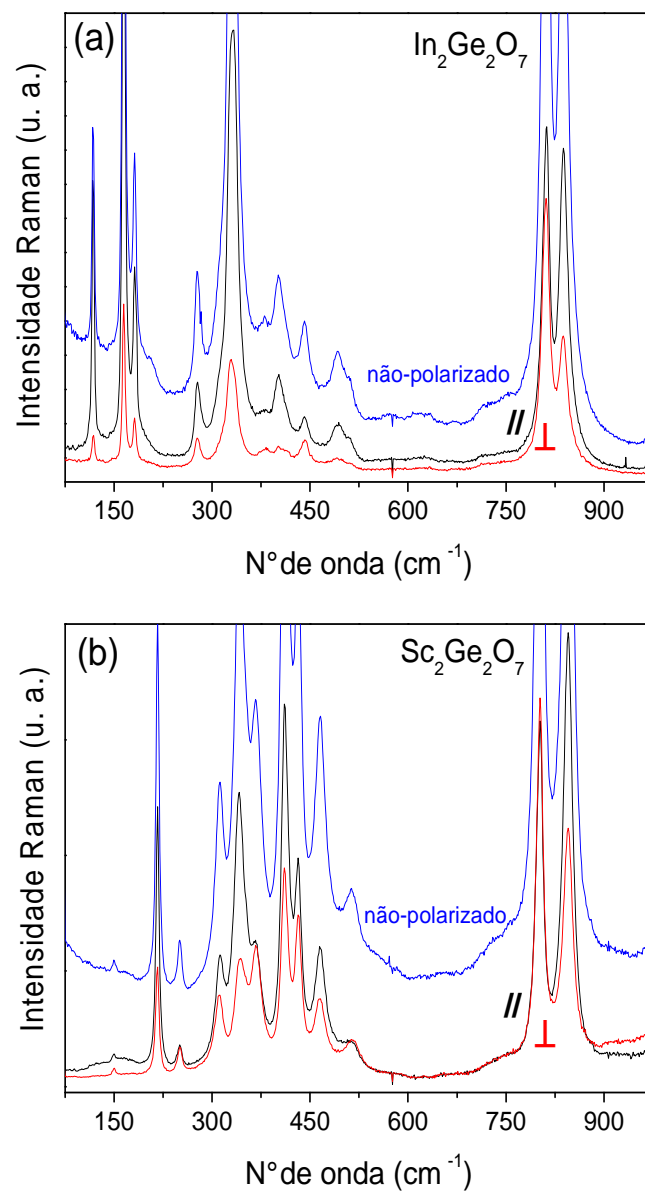


**Figura 27:** Funções ópticas no infravermelho para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtidas por ajuste matemático aplicando o modelo de Lorentz (curvas em vermelho) comparadas às calculadas pela análise Kramers-Krönig (círculos pretos). Em cima: Parte real da função dielétrica  $\text{Re}(\epsilon)$ ; Embaixo: parte imaginária da constante dielétrica,  $\text{Im}(\epsilon)$ .

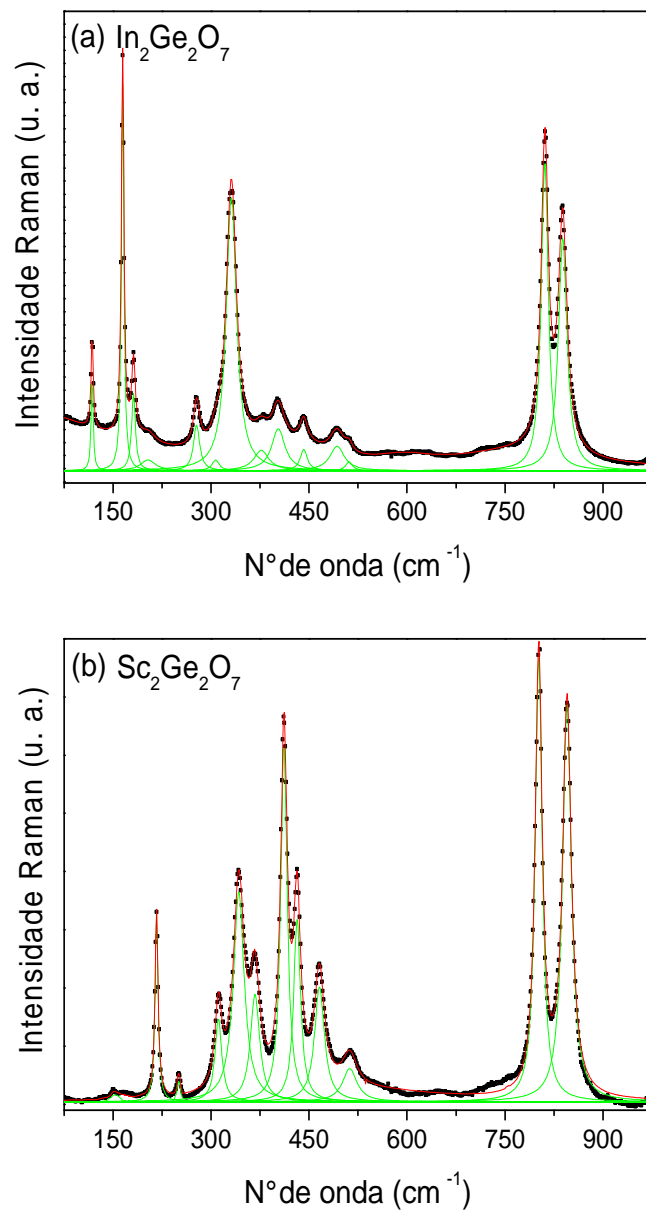
Com relação a espectroscopia Raman para os materiais  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  tipo-T (grupo espacial monoclinico,  $C2/m$ ), os modos vibracionais pertencem a apenas duas representações ( $A_g$  e  $B_g$ ), o que representa uma oportunidade para determinar a simetria dos fônons característicos [193, 194]. Este procedimento tem sido usado formalmente em outros materiais centrossimétricos para atribuir os modos *gerade*, apresentando bons resultados para estruturas uniaxiais. As condições experimentais otimizadas foram encontradas para otimizar o efeito da polarização, o que claramente mostra o favorecimento de modos particulares, nas configurações da luz em paralelo ou em perpendicular, entre a polarização da luz incidente e

emitida. Apesar da natureza policristalina das amostras, os materiais sinterizados possuem grãos maiores que 5  $\mu\text{m}$ , o que é maior que a área observada ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ). Portanto, varrendo a amostra com o feixe de laser, foi possível encontrar regiões onde os modos totalmente simétricos  $A_g$  são favorecidos na configuração paralela (na notação de Porto,  $(\nu\nu)\bar{u}$ ), onde  $uvw$  forma uma base ortonormal no sistema de referência, ou desfavorável na configuração perpendicular  $u(\nu w)\bar{u}$ , isso porque as funções de base quadrática da representação irreduzível do grupo pontual  $C_{2h}$  são  $\alpha_{xx}$ ,  $\alpha_{yy}$ ,  $\alpha_{zz}$  e  $\alpha_{xy}$ . Por outro lado, os modos assimétricos  $B_g$ , os quais tem as funções base  $\alpha_{xz}$  e  $\alpha_{yz}$  são favorecidos na configuração polarizada perpendicular [122]. Assim, baseando-se no favorecimento relativos das bandas na configuração paralela ou perpendicular, é possível identificar os fônons Raman pertencentes a cada representação.

Os espectros Raman polarizados e não-polarizados para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são apresentados nas Figuras 28a e 28b, respectivamente. Estes materiais têm um conjunto simples de modos Raman, o qual é composto por 15 bandas, consistente com a análise da teoria de grupos apresentada na Tabela 9 para a estrutura monoclinica  $C2/m$ . Espectros homogêneos foram observados ao longo das amostras, o que indica fases puras, em concordância com os resultados de DRX e MET. Para as cerâmicas de In e Sc apresentadas, investigando o aumento da intensidade das bandas nas Figuras 28a e 28b, foi possível discernir 8 modos  $A_g$  na configuração paralela (curvas em preto) e 7 modos  $B_g$  na configuração perpendicular (curvas em vermelho). O conjunto de modos Raman observado nas amostras foi então investigado em detalhes por procedimentos de ajuste para obter todas as informações disponíveis relacionadas às propriedades óptico-vibracionais. A Figura 29 mostra os espectros ajustados pra  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 29a) e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Figura 29b) em curvas vermelhas, os dados experimentais (espectro não-polarizado) em quadrados pretos, e as linhas Lorentzianas usadas no ajuste em verde. As características obtidas (número de onda e largura a meia altura- $FWHM$ ) dos modos Raman dos materiais  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são apresentados na Tabela 11, juntamente com a atribuição da simetria para os 15 modos observados experimentalmente. Os resultados concordam completamente com as previsões teóricas. Além disso, com o propósito de comparação, a Tabela 11 também mostra os valores de número de onda para o nano material  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  estudado por Hidalgo e colaboradores [98]. Em geral, os valores estão em concordância com aqueles apresentados neste trabalho, porém os autores identificaram apenas 10 dos 15 modos vibracionais previstos.



**Figura 28:** Espectro Raman polarizado para as cerâmicas sinterizadas (a)  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e (b)  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Modos  $A_g$  são favorecidos na configuração paralela (curvas pretas), enquanto modos  $B_g$  são favorecidos pela luz perpendicular (curvas em vermelho). O espectro não-polarizado é mostrado em azul.



**Figura 29:** Dados de espectroscopia Raman (não-polarizado) e curvas de ajuste para as cerâmicas monoclinicas (a)  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e (b)  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos e as curvas de ajuste em vermelho. Curvas Lorentzianas individuais estão em verde.

**Tabela 11:** Modos Raman (número de onda-WN e largura a meia altura-FWHM), em  $\text{cm}^{-1}$ ) para as cerâmicas  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  juntamente com as atribuições das representações irredutíveis para o grupo espacial monoclinico  $C2/m$ .

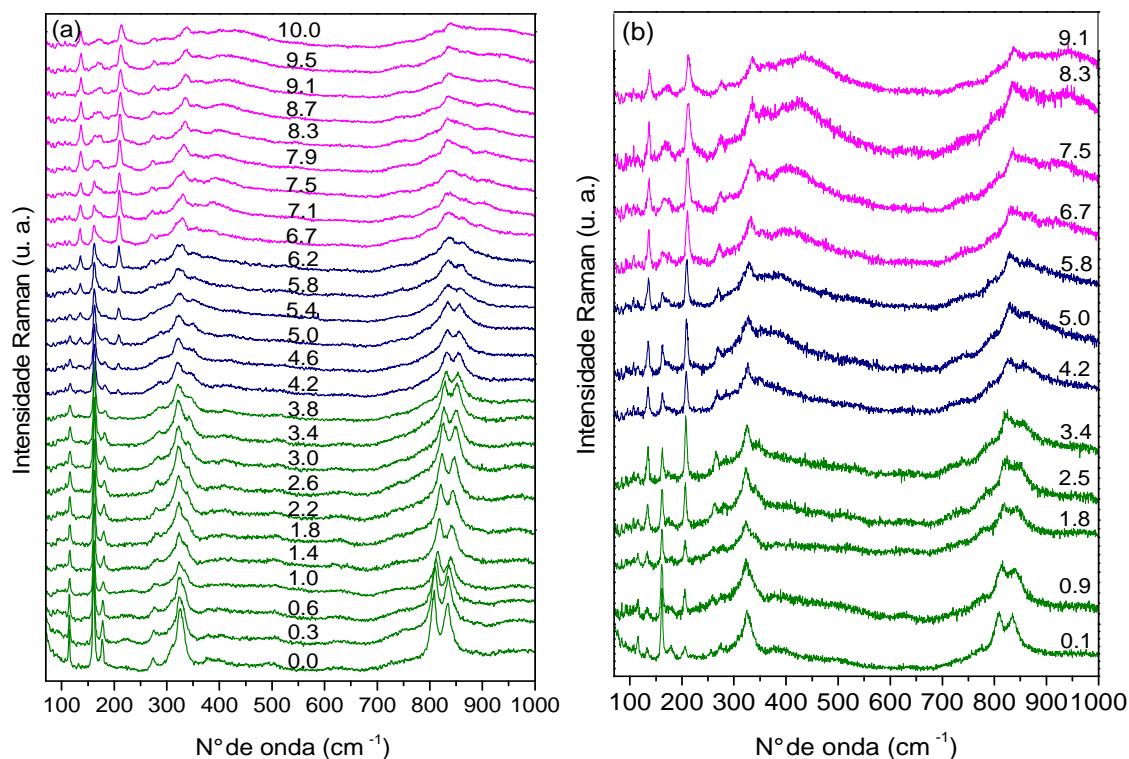
Banda #	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$			$\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$		Atribuição
	WN	Hidalgo <i>et al.</i> [98]	FWHM	WN	FWHM	
1	118,1		4	148,3	8	$A_g$
2	164,8	154	5	216,7	6	$A_g$
3	181,3	171	7	250,9	7	$A_g$
4	203,6		27	277,7	13	$B_g$
5	277,9	267	11	311,1	15	$A_g$
6	307,1	319	13	342,6	25	$A_g$
7	331,3	332	19	367,2	20	$B_g$
8	377,0	368	28	399,2	22	$B_g$
9	403,1		24	409,7	16	$A_g$
10	412,6		16	431,6	15	$B_g$
11	441,9		13	465,8	22	$B_g$
12	492,9	482	26	504,9	25	$A_g$
13	511,3	502	13	512,4	12	$B_g$
14	810,9	799	13	802,6	15	$B_g$
15	838,3	829	16	845,9	19	$A_g$

### 5.2.3. Investigação da transformação polimórfica do $(\text{In,Sc})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ sob alta pressão

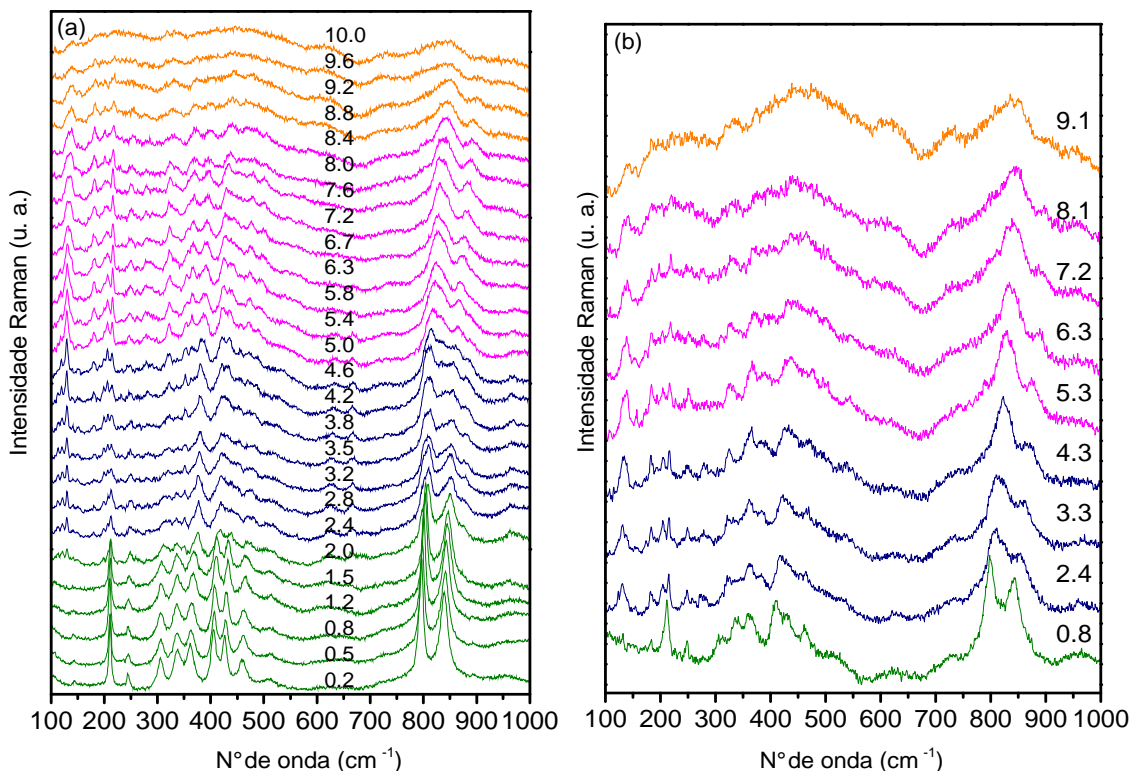
Para melhor investigar o comportamento estrutural das cerâmicas  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , experimentos de espectroscopia Raman em alta pressão foram conduzidos em ambas as amostras. Os espectros dos pós cerâmicos foram registrados em pressões de até 10 GPa e os resultados são mostrados nas Figuras 30a e 31a. A intensidade e a posição das bandas variam com o aumento da pressão, assim como novas bandas surgem, indicando que o material passou por uma transformação de fase induzida por pressão. Em temperatura e pressão ambientes, a estrutura é monoclinica, pertencendo ao grupo espacial  $C2/m$ , para ambos os germanatos, e começa a mudar para outra fase monoclinica  $P2_1/c$  em pressões de 4,2 e 2,4 GPa, para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , respectivamente. A Figura 30a mostra que a fase  $C2/m$  é estável para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  até 3,8 GPa (espectros em verde), a fase de alta pressão aparece em 4,2 GPa (espectros em azul), coexistindo com a fase de baixa pressão até 6,7 GPa (espectros em rosa). Para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , a Figura 31a mostra que a fase  $C2/m$  é estável até 2,0 GPa (espectros em verde), e a fase de alta pressão emerge em 2,4 GPa (espectros em azul). A transição de fase fica completa acima de 5,0 GPa e, para pressões acima de 8,4 GPa, a amorfização do material pode ser vista. De acordo com a literatura [195], o cátion do sítio A afeta a cinética da transição de fase, de forma que as transformações estruturais acontecem em pressões mais baixas para composições com menor

raio iônico do que para aquelas com maior raio iônico. Além disso, trabalhos anteriores atestaram que a razão entre os raios iônicos determinam as energias do grau de desordem, e as composições com maior similaridade entre os cátions dos sítios *A* e *B* tem menos energia de defeito de formação [195].

Li e colaboradores [14, 15] investigaram a estabilidade estrutural para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  usando DRX *in situ*. Em suas amostras, os autores identificaram uma transição de fase estrutural irreversível, o que está em contraste com os resultados apresentados pelas amostras estudadas neste trabalho, onde claramente uma transição de fase reversível é vista para ambos os materiais (Figuras 30b e 31b). Quando a pressão é aliviada, as amostras retornam para a fase monoclinica  $C2/m$ . É importante mencionar que a máxima pressão alcançada no trabalho de Li e colaboradores (acima de 22,5 GPa) foi muito maior que a do presente trabalho (10 GPa), o que pode ser a explicação para a transformação de fase estrutural irreversível observada pelos autores em seu experimento.



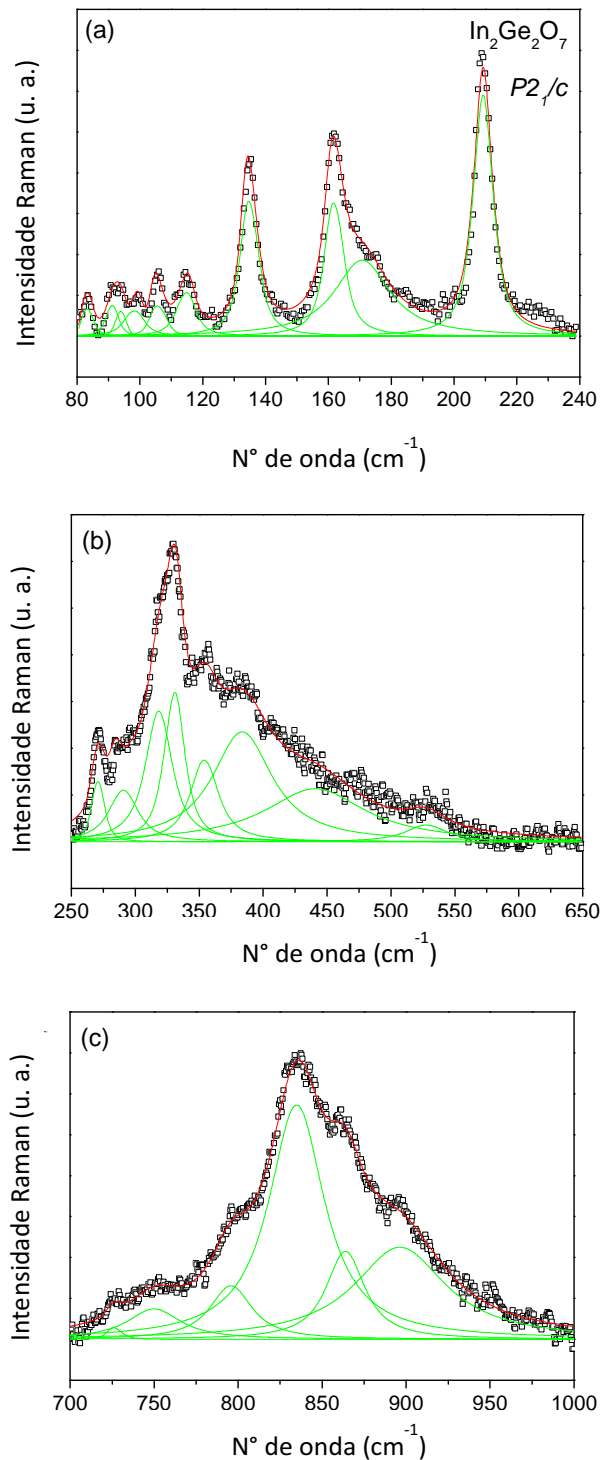
**Figura 30:** Transição de fase induzida por pressão observada por espectroscopia Raman para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  registrada em diferentes pressões (indicadas em GPa) durante (a) a compressão e (b) a decompressão. Curvas em verde indicam a fase  $C2/m$ , curvas em azul indicam coexistência de fases, e curvas em rosa representam a fase  $P2_1/c$ .



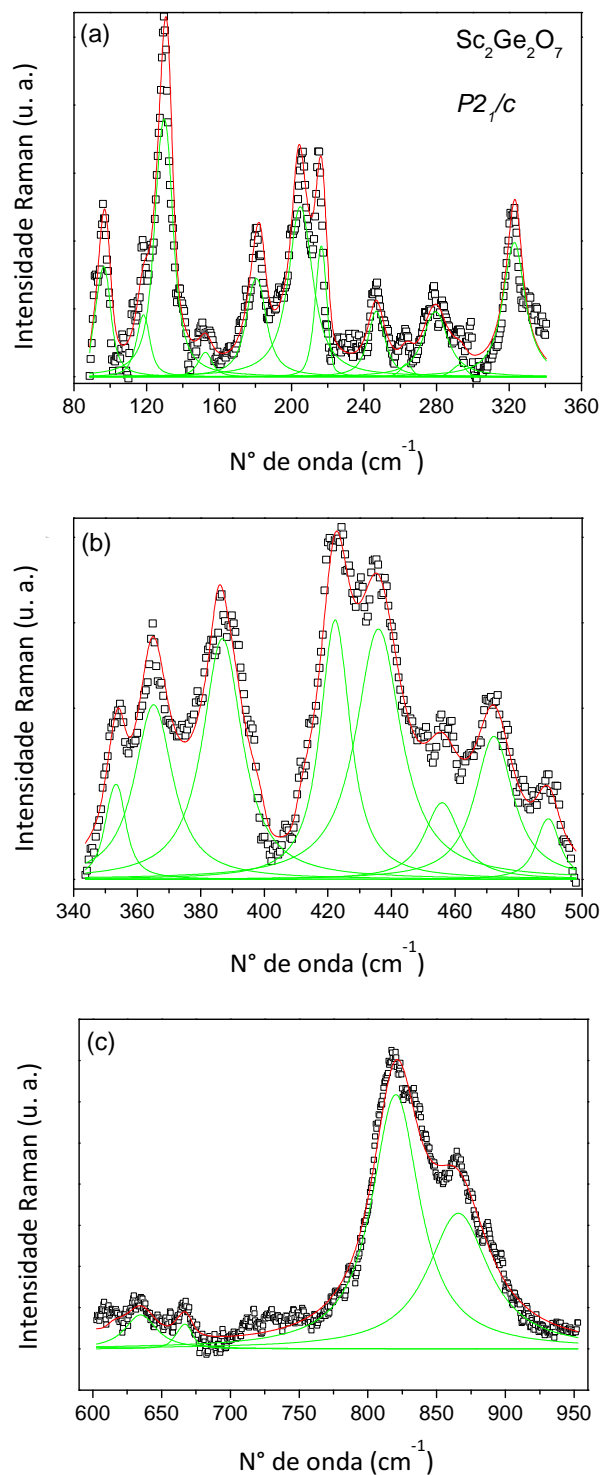
**Figura 31:** Transição de fase induzida por pressão observada por espectroscopia Raman para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  registrada em diferentes pressões (indicadas em GPa) durante (a) a compressão e (b) a decompressão. Curvas em verde indicam a fase  $C2/m$ , curvas em azul indicam coexistência de fases, e curvas em rosa representam a fase  $P2_1/c$ . As curvas em laranja indicam a amorfização do material.

É de conhecimento geral que DRX fornece informações relacionadas ao início e à cinética das transformações de fase, já a espectroscopia Raman fornece detalhes adicionais na ordem de curto alcance das fases de alta e baixa pressão. O melhor espectro Raman para cada material foi escolhido para representar a fase de alta pressão, e foram ajustados para determinar os modos Raman correspondentes. Os resultados experimentais e as curvas de ajuste são mostrados nas Figura 32 ( $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  a 6,7 GPa em compressão) e Figura 33 ( $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  a 5,0 GPa em compressão). Dados experimentais são representados por quadrados em preto, enquanto curvas em vermelho representam o resultado do ajuste feito por um conjunto de curvas Lorentzianas, mostradas em verde. A Tabela 12 apresenta os modos para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  após serem cuidadosamente ajustados. Com este procedimento, foram identificados 24 modos Raman para ambas as composições.





**Figura 32:** Dados de espectroscopia Raman em alta pressão (6,7 GPa) e curvas de ajuste para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos, as curvas de ajuste por curvas em vermelho e as Lorentzianas individuais por curvas em verde, em três regiões distintas: (a) 80-240 cm<sup>-1</sup>; (b) 250-650 cm<sup>-1</sup>, e (c) 700-1000 cm<sup>-1</sup>.



**Figura 33:** Dados de espectroscopia Raman em alta pressão (5,0 GPa) e curvas de ajuste para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$ . Os dados experimentais são representados por quadrados pretos, as curvas de ajuste por curvas em vermelho e as Lorentzianas individuais por curvas em verde, em três regiões distintas: (a) 80-360  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) 340-500  $\text{cm}^{-1}$ , e (c) 590-960  $\text{cm}^{-1}$ .

**Tabela 12:** Modos vibracionais Raman (número de onda-WN e largura a meia altura-FWHM, em  $\text{cm}^{-1}$ ) para os polimorfos  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em alta pressão, os quais pertencem ao grupo espacial monoclinico  $P2_1/c$  (#14,  $C_{2h}^5$ ).

Banda #	$\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ a 6,7 GPa		$\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ a 5,0 GPa	
	WN	FWHM	WN	FWHM
1	83,1	3	95,8	6
2	91,1	3	117,9	6
3	93,7	2	129,5	8
4	98,2	6	152,2	6
5	105,9	3	180,5	10
6	114,7	5	204,9	14
7	134,9	5	215,1	4
8	161,9	6	246,8	8
9	170,7	21	262,2	3
10	209,3	6	279,3	14
11	271,0	7	292,0	4
12	290,7	24	322,7	12
13	318,4	22	353,2	6
14	330,7	15	365,2	13
15	354,1	23	386,8	14
16	383,7	55	422,3	10
17	440,8	64	435,9	16
18	527,6	37	456,0	13
19	726,5	7	472,3	14
20	749,9	37	489,3	7
21	795,7	28	634,8	25
22	834,8	39	666,3	9
23	863,9	26	820,3	40
24	896,3	45	865,9	52

A fase monoclinica em alta pressão para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  refinada por Li e colaboradores [14, 15] a 17,4 GPa e 22,5 GPa, respectivamente, foi a fluorita distorcida com deficiência de oxigênio, que pertence ao grupo espacial  $P2_1/c$  (#14). Nessa descrição, In/Sc e Ge são indistinguíveis, acompanhados por dois íons oxigênio distinguíveis, e todos os íons estão na posição Wyckoff  $4e$  (simetria  $C_1$ ). Esta célula unitária possui  $Z = 1$  e poucos graus de liberdade, logo possui poucos modos vibracionais. De fato, conforme mostrado na Tabela 13, a análise da teoria de grupos permite prever para esta estrutura os seguintes modos vibracionais opticamente ativos:  $9A_g + 9B_g$  (modos ativos no Raman) e  $8A_u + 7B_u$  (modos polares no infravermelho). O espectro Raman em alta pressão apresentado para as amostras deste trabalho foram ajustados por 24 modos, com largura de banda bastante normais. Os resultados não são compatíveis com a estrutura fluorita distorcida descrita por Li e colaboradores [14, 15], na qual

apenas 18 modos estariam presentes e as bandas seriam mais largas, devido à desordem. A origem dessa discrepância pode ter duas razões: (i) a pressão muito alta recebida pelas amostras usadas no refinamento levou a mudanças estruturais muito fortes, o que inclusive causou uma transformação de fase irreversível; (ii) a espectroscopia Raman permite investigar a estrutura local, enquanto medidas de DRX fornecem uma média em relação a estrutura. Este ponto merece uma análise adicional que será feita abaixo.

**Tabela 13:** Análise da teoria de grupos para a estrutura monoclinica do tipo fluorita distorcida com deficiência de oxigênio para as cerâmicas  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  proposta por [14, 15], com grupo espacial  $P2_1/c$  (#14,  $C_{2h}^5$ ,  $Z = 1$ )

Átomo	Posição Wyckoff	Simetria	Fator de ocupação	Representação Irredutível
(In, Sc)/Ge	4e	$C_1$	1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O <sub>1</sub>	4e	$C_1$	0.75	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O <sub>2</sub>	4e	$C_1$	1	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

$$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u; \Gamma_{\text{ACÚSTICO}} = A_u + 2B_u$$

$$\Gamma_{\text{RAMAN}} = 9A_g + 9B_g \text{ e } \Gamma_{\text{INFRAVERMELHO}} = 8A_u + 7B_u$$

O grupo  $P2_1/c$  é um subgrupo do  $C2/m$ , ambos pertencem ao sistema monoclinico, portanto, exceto pelo fato de que acontece uma grande mudança de volume na transição de fase estrutural, esta seria uma transição de fase de primeira ordem. Além disso, a reversibilidade da transição observada tende a confirmar este comportamento. Assim, pode-se aplicar as relações de grupo-subgrupo para adquirir informações sobre a estrutura cristalina da fase em alta pressão. As posições Wyckoff da fase em alta pressão  $P2_1/c$  estão relacionadas a aquelas da sua fase de origem em baixa pressão  $C2/m$ . A relação entre os sítios ocupados para ambas as fases pode ser retirada do site Bilbao [196], da seguinte forma: os sítios  $2c$ ,  $4g$ ,  $4i$  e  $8j$  do grupo  $C2/m$  se tornam, respectivamente,  $2b$ ,  $4e$ ,  $4e$ ,  $(4e + 4e)$  do subgrupo  $P2_1/c$ . A análise da teoria de grupos com as novas posições Wyckoff é apresentada na Tabela 14. Observa-se, primeiramente, que o número de repetições por célula unitária se torna dois ( $Z = 2$ ), o que resulta em 22 íons e 66° de liberdade. Além disso, Ge se torna distinguível de In/Sc, e a célula apresenta quatro íons de oxigênio distintos, um deles na posição  $2b$ , a qual é inativa no Raman. Exceto por este íon, todos os outros estão na posição  $4e$  do grupo  $P2_1/c$ . Conforme mostrado na Tabela 7, 30 modos

Raman são previstos para este grupo,  $15A_g$  e  $15B_g$ . Esta descrição teórica parece ser compatível com o ajuste dos espectros Raman em 6,7 GPa (In) e 5,0 GPa (Sc) realizados neste trabalho, onde 24 modos Raman puderam ser identificados. Devido à degenerescência accidental, alguns modos  $A_g$  podem ter frequências próximas aos modos  $B_g$ , assim eles não podem ser resolvidos sem a utilização de luz polarizada. Além disso, alguns modos podem ser bem fracos, e podem ser ofuscados por bandas próximas mais intensas. Em resumo, um grupo espacial ordenado  $P2_1/c$ , respeitando a relação grupo-subgrupo com o grupo mais simétrico  $C2/m$ , onde os íons A e B são distinguíveis, representa uma descrição adequada para os espectros Raman da fase em alta pressão para os materiais  $In_2Ge_2O_7$  e  $Sc_2Ge_2O_7$ .

**Tabela 14** : Análise da teoria de grupos para a estrutura monoclinica com grupo espacial  $P2_1/c$  (#14,  $C_{2h}^5$ ,  $Z = 2$ ). Posições Wyckoff retiradas das tabelas de correlação entre os grupos #12 e #14.

Átomo	Posição Wyckoff	Simetria	Representação Irredutível
In, Sc	$4e$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
Ge	$4e$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O <sub>1</sub>	$2b$	$C_i$	$3A_u + 3B_u$
O <sub>2</sub>	$4e$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O <sub>3</sub>	$4e$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$
O <sub>4</sub>	$4e$	$C_1$	$3A_g + 3A_u + 3B_g + 3B_u$

$$\Gamma_{TOTAL} = 15A_g + 18A_u + 15B_g + 18B_u; \Gamma_{ACÚSTICO} = A_u + 2B_u$$

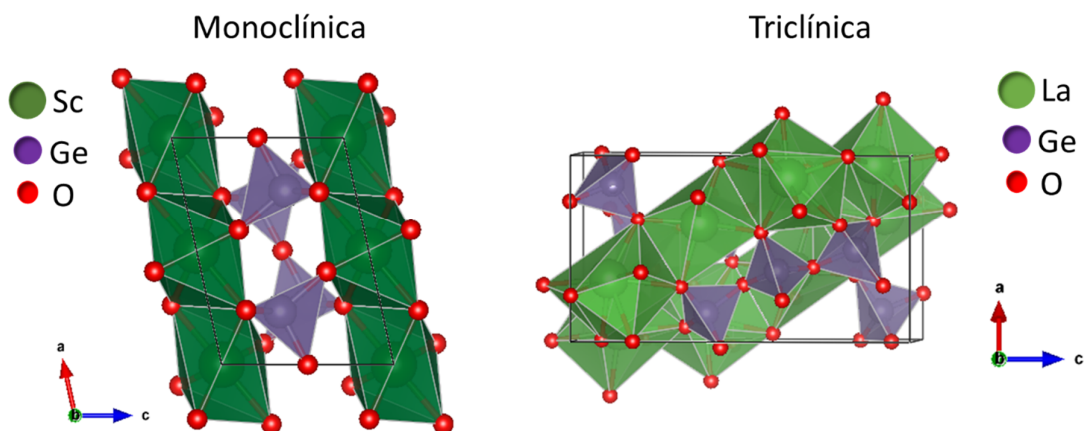
$$\Gamma_{RAMAN} = 15A_g + 15B_g \text{ e } \Gamma_{INFRAVERMELHO} = 17A_u + 16B_u$$

### 5.3. Germanatos de lantânio e escândio

O sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  foi projetado com o objetivo de observar a evolução do sistema quando íons diferentes são incorporados às estruturas monoclinica e triclinica, além de encontrar composições onde são formadas soluções sólidas. Diferente do sistema anterior, onde a transformação de fase foi induzida pelo aumento da pressão, neste caso foi induzida pela variação da composição. Para avaliar os materiais produzidos, foram utilizadas as técnicas de DRX com refinamento Rietveld, para confirmar as fases obtidas; GSH, para confirmar o grupo espacial da fase em estudo; espectroscopias Raman e no infravermelho, para investigar as propriedades óptico vibracionais ao longo da transformação do sistema; e espectroscopia por refletância difusa, para determinar os valores de *band gap* com a variação da composição.

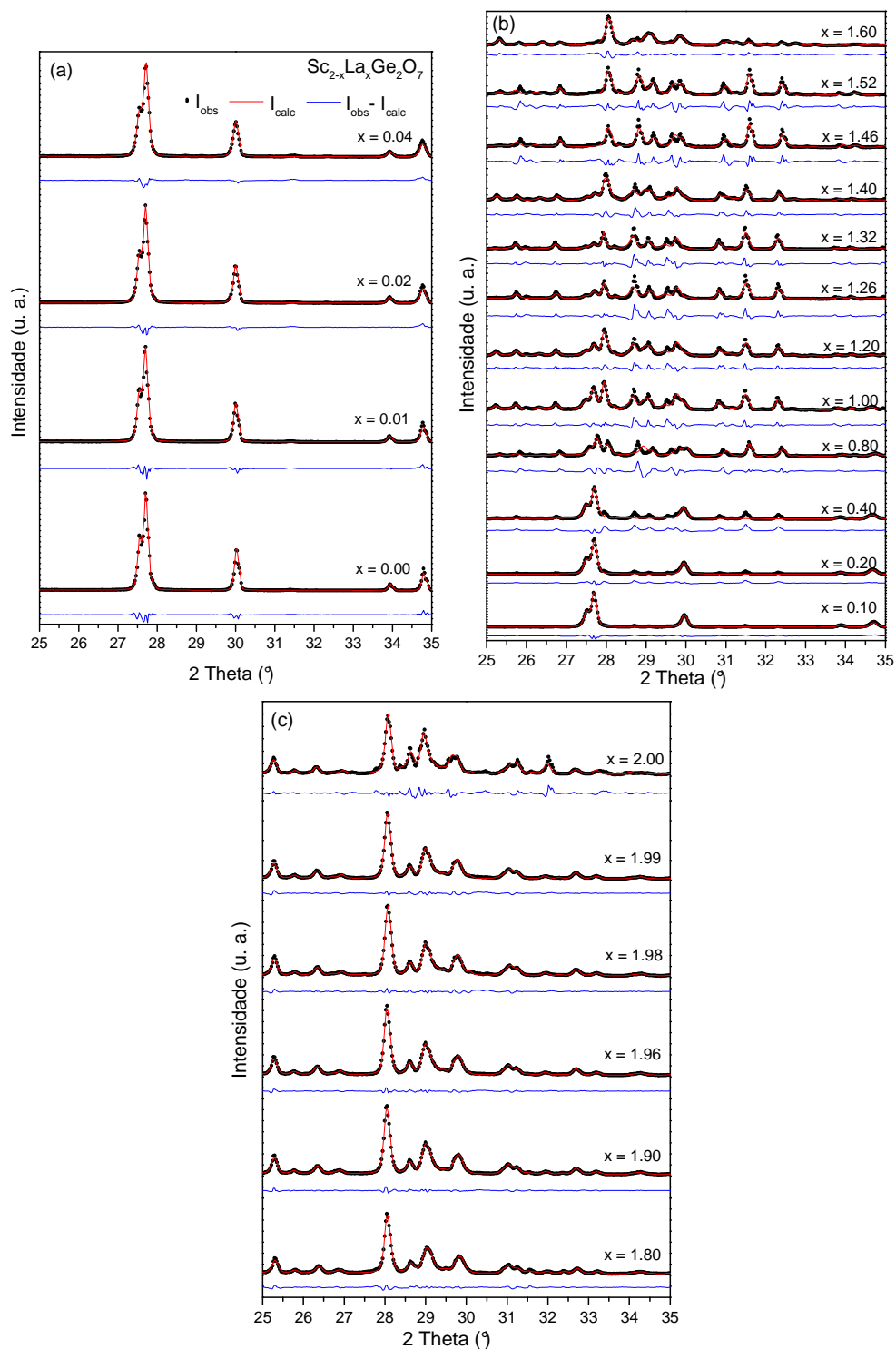
#### 5.3.1. Investigação da formação de soluções sólidas e evolução do sistema

$\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  possuem, respectivamente, estruturas monoclinica e triclinica. Estes pirogermanatos não possuem um polimorfo em comum, o que descarta qualquer tentativa de fazer a média de tamanho dos cátions para estimar a estrutura cristalina resultante dentro da série. Para melhor entender e comparar as estruturas discutidas, a Figura 34 exibe as representações poliédricas das fases monoclinica e triclinica construídas usando o *software* VESTA [180]. Na estrutura monoclinica,  $\text{Sc}^{3+}$  ocupa sítios com número de coordenação 6, enquanto na estrutura triclinica, os íons  $\text{La}^{3+}$  ocupam sítios com três diferentes números de coordenação: 7, 8 e 9. Átomos de Ge também mudam o ambiente químico em função da estrutura, da seguinte forma: a estrutura monoclinica apresenta a forma regular de díortogermanatos  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$ , enquanto a estrutura triclinica é composta por uma mistura de unidades  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  e  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$ , promovendo um empacotamento mais denso nas estruturas com cátions maiores [75, 76, 80, 82, 114, 115].



**Figura 34:** Representações poliédricas para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de estrutura monoclinica e  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de estrutura triclinica.

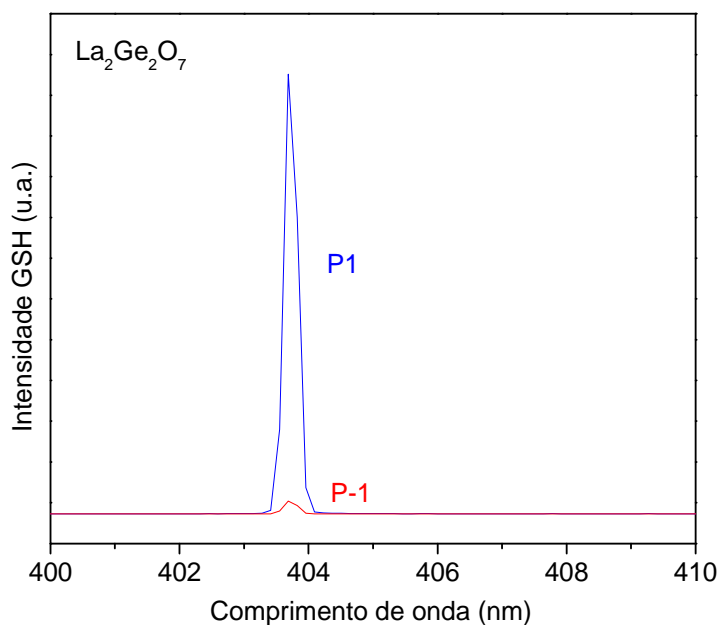
A evolução de fase do sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) foi primeiramente analisada por refinamento Rietveld dos dados de DRX, mostrado na Figura 35 no intervalo de  $25\text{-}35^\circ 2\theta$ , onde os principais picos são vistos. Quando  $x = 0,00$ , o material  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pertence ao grupo espacial monoclinico  $C2/m$ , com  $Z = 2$ , o que pode ser visto na Figura 35a. O modelo estrutural de partida para o refinamento foi retirado do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD #32277). Além do material puro, a Figura 35a apresenta as soluções sólidas de estrutura monoclinica ( $x = 0,01$  a  $x = 0,04$ ), onde íons  $\text{La}^{3+}$  são incorporados à estrutura, substituindo  $\text{Sc}^{3+}$  na rede cristalina. Em  $x = 0,10$ , a solução sólida atinge seu limite de solubilidade, conforme mostrado na Figura 35b, onde aparecem os primeiros picos correspondentes a fase triclinica. Em  $x = 1,60$ , poucos picos da fase monoclinica são vistos e a fase triclinica predomina. Após esta composição, uma nova solução sólida é formada, como pode ser visto na Figura 35c para  $x = 1,80$  a  $x = 1,99$ . Neste intervalo,  $\text{Sc}^{3+}$  substitui  $\text{La}^{3+}$  na estrutura triclinica. Quando  $x = 2,00$ , conforme discutido no Item 3.2.2. deste trabalho,  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  possui estrutura triclinica, que pode pertencer ao grupo espacial  $P1$  ou  $P\bar{1}$ . O refinamento Rietveld dos dados de DRX mostrou que a estrutura obtida pertence ao grupo espacial  $P\bar{1}$ , com  $Z = 4$ . O modelo estrutural de partida para refinamento da fase pura e soluções sólidas triclinicas foi extraído do Materials Project (mp-21532). Assim, os resultados mostram que a estrutura triclinica é mais flexível em incorporar íons Sc, uma vez que o cátion é menor e pode se ajustar melhor aos números de coordenação do que os íons La na estrutura monoclinica.



**Figura 35:** Refinamento Rietveld dos dados de DRX no intervalo de  $25\text{-}35^\circ 2\theta$  para: (a) fase pura  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,00$ ) e soluções sólidas da série  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,01 \leq x \leq 0,04$ ) de grupo espacial monoclinico  $C2/m$ ; (b) evolução estrutural do sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,10 \leq x \leq 1,60$ ); (c) soluções sólidas na série  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $1,80 \leq x \leq 1,99$ ) e fase pura fase  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 2,00$ ) do grupo espacial triclínico  $P\bar{1}$ .

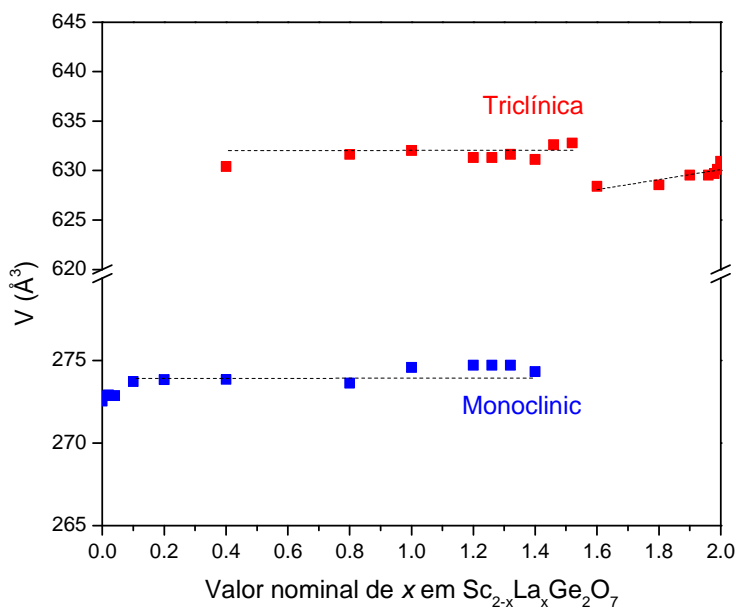


Conforme discutido no Item 3.2.2., o material  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  apresenta estrutura triclínica, que pode pertencer aos grupos espaciais  $PI$  ou  $P\bar{1}$ . O refinamento dos dados de DRX apontou que a estrutura obtida é a  $P\bar{1}$ , também conhecida como a fase de baixa temperatura para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Outra técnica que pode diferenciar estas fases é a geração de segundo harmônico (GSH). Uma vez que a estrutura  $PI$  não apresenta centro de inversão, ele produzirá um sinal para o segundo harmônico, enquanto a fase  $P\bar{1}$ , que é centro simétrica, não apresentará. As diferenças apresentadas pelas duas estruturas foram ilustradas na Figura 4. Como pode ser visto na Figura 36, um laser de comprimento de onda de  $810 \pm 2$  nm foi incidido em duas amostras, ambas  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , uma produzida neste trabalho (curva vermelha) e a segunda (curva em azul) estudada por Martins e colaboradores [121], utilizando reação em sal fundido. Observa-se que para a amostra identificada como  $PI$  (curva em azul, Figura 36), existe um pico intenso em aproximadamente 405 nm, ou seja, metade do comprimento de onda incidente ou dobro da energia, o que caracteriza a GSH. Para a fase  $P\bar{1}$  (curva vermelha, Figura 36), existe um sinal bem fraco, o que é explicado pela quebra da simetria de inversão na superfície da amostra, o que está bem descrito na literatura [197, 198]. Esta diferenciação utilizando GSH foi feita pela primeira vez por Vetter e Queyroux [76], e utilizada por Martins e colaboradores [121] para confirmar a obtenção da fase  $PI$  em um trabalho recente.



**Figura 36:** Sinal de GSH coletado para as amostras triclínicas  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  de grupo espacial  $PI$  (curva em azul) e  $P\bar{1}$  (curva em vermelho). Laser incidente em comprimento de onda igual a 810 nm.

A Figura 37 mostra a evolução do volume da célula unitária para as fases monoclinica (em azul) e triclinica (em vermelho), calculados a partir das dimensões da célula unitária, que foram determinadas por análise Rietveld e apresentadas na Tabela 15 para todas as amostras. Para a fase monoclinica, quadrados em azul na Figura 37, os valores aumentam conforme a quantidade de La aumenta na solução sólida ( $0,01 \leq x \leq 0,04$ ), o que pode ser observado tanto na Figura 37 quanto na última coluna da Tabela 15. Este fenômeno é explicado pelo maior raio iônico dos íons  $\text{La}^{3+}$  quando comparado ao  $\text{Sc}^{3+}$ . Para  $x > 0,04$ , o volume da célula permanece praticamente constante, o que é indicado pela linha pontilhada. Para a fase triclinica, quadrados em vermelho na Figura 37, o volume da célula diminui quando íons  $\text{La}^{3+}$  são substituídos por  $\text{Sc}^{3+}$  na rede, o que pode ser percebido na região  $1,80 \leq x \leq 1,99$ . Para  $x < 1,60$ , onde a solução sólida atinge o limite de solubilidade, o volume aumenta subitamente, indicando que a célula unitária não é mais contraída pela incorporação de íons  $\text{Sc}^{3+}$ . Após esta etapa, o volume da fase triclinica permanece praticamente constante. Os parâmetros de rede para a fase triclinica destacam as características do grupo espacial  $P\bar{1}$ , o qual apresenta um dos parâmetros da célula medindo aproximadamente  $12,6 \text{ \AA}$ , e a ausência do ângulo de  $115^\circ$ , característico do grupo espacial  $PI$  para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Os dados completos obtidos no refinamento Rietveld, como coordenadas atômicas, fator de ocupação e fatores H para todas as amostras estudadas, são mostrados nas Tabelas A1-A22 (Anexo).



**Figura 37:** Evolução do volume da célula para as fases monoclinica (em azul) e triclinica (em vermelho). Linhas pontilhadas funcionam como guia para os olhos.

**Tabela 15:** Análise de fase e parâmetros de rede para cada uma das fases determinadas pelo refinamento Rietveld dos dados de DRX de pó.

Composição Nominal (x)	Fase	Parâmetros de Rede						
		<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
0,00	Monoclínica	6,55383	8,69235	4,90098	90	102,536	90	272,544
0,01	Monoclínica	6,55871	8,69532	4,90153	90	102,543	90	272,863
0,02	Monoclínica	6,56103	8,69519	4,90064	90	102,532	90	272,918
0,04	Monoclínica	6,56294	8,69413	4,89861	90	102,513	90	272,871
0,10	Monoclínica	6,57699	8,70199	4,89878	90	102,491	90	273,735
0,20	Monoclínica	6,58222	8,70189	4,89649	90	102,468	90	273,846
0,40	Monoclínica	6,58581	8,70036	4,89484	90	102,469	90	273,854
0,80	Triclínica	7,00433	7,05776	12,78649	94,077	90,176	90,980	630,401
	Monoclínica	6,57881	8,69248	4,88979	90	102,434	90	273,628
1,00	Triclínica	7,00657	7,06306	12,79936	94,168	90,183	91,004	631,634
	Monoclínica	6,58922	8,71225	4,89685	90	102,374	90	274,583
1,20	Triclínica	7,00856	7,06492	12,80077	94,188	90,159	91,028	632,030
	Monoclínica	6,58722	8,72107	4,89203	90	102,168	90	274,222
1,26	Triclínica	7,00374	7,06171	12,80057	94,167	90,163	91,016	631,317
	Monoclínica	6,58722	8,72107	4,89203	90	102,168	90	274,222
1,32	Triclínica	7,00374	7,06171	12,80057	94,167	90,163	91,016	631,317
	Monoclínica	6,58722	8,72107	4,89203	90	102,168	90	274,222
1,40	Triclínica	7,00465	7,06473	12,80007	94,172	90,165	91,000	631,644
	Monoclínica	6,58720	8,71285	4,89359	90	102,376	90	274,333
1,46	Triclínica	7,00580	7,06226	12,79193	94,166	90,156	91,006	631,129
	Triclínica	7,02981	7,06074	12,77958	94,018	90,383	91,148	632,616
1,52	Triclínica	7,02854	7,06359	12,77979	94,013	90,354	91,126	632,778
1,60	Triclínica	7,00081	7,05388	12,76015	94,131	90,143	90,981	628,399
1,80	Triclínica	7,00898	7,05377	12,74634	94,003	90,177	90,943	628,548
1,90	Triclínica	7,01436	7,05793	12,74847	93,969	90,195	90,933	629,533
1,96	Triclínica	7,01583	7,05814	12,74471	93,921	90,203	90,924	629,536
1,98	Triclínica	7,01955	7,05871	12,73850	93,813	90,213	90,929	629,692
1,99	Triclínica	7,02136	7,06079	12,73995	93,815	90,210	90,919	630,112
2,00	Triclínica	7,03292	7,06154	12,73186	93,655	90,236	90,889	630,935

### 5.3.2. Investigação das propriedades óptico-vibracionais na transformação de fase

As amostras foram também investigadas por espectroscopia Raman, para acompanhar a transformação de fase em uma escala local de curto alcance, o que é diferente da percepção de longo alcance da DRX. As análises da teoria de grupos para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são apresentadas nas Tabela 9 e Tabela 16, respectivamente. Para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Tabela 9), a estrutura monoclinica ( $C2/m$ , #12) contém duas fórmulas unitárias por célula,  $Z = 2$ . Conforme já descrito no Item 5.2.2. deste trabalho, a análise da teoria de grupos no centro de zona de Brillouin ( $\Gamma$ ) permite prever em detalhes a seguinte representação irreduzível para os modos vibracionais opticamente ativos:  $8A_g + 7B_g$  (fônons ativos no Raman) e  $6A_u + 9B_u$  (modos polares no infravermelho). Os modos acústicos são  $A_u + 2B_u$ . Para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Tabela 16), todos os átomos ocupam a posição Wyckoff  $2i$  (simetria  $C_1$ ) do grupo espacial triclínico  $P\bar{1}$ , com  $Z = 4$ . A teoria de grupos prevê a seguinte representação irreduzível dos modos vibracionais opticamente ativos:  $66A_g + 63A_u$ , no centro de zona de Brillouin ( $\Gamma$ ), dos quais 66 são ativos no Raman ( $66A_g$ ) e 63 são ativos no infravermelho ( $63A_u$ ), sendo os modos acústicos  $3A_u$ .

**Tabela 16:** Análise da teoria de grupos para a cerâmica triclínica  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , grupo espacial  $P\bar{1}$  (#2,  $C_1^1$ ,  $Z=4$ ).

Átomo	Posição Wyckoff	Simetria	Representação Irreduzível
La <sub>(1-4)</sub>	$2i$	$C_1$	$4 \times (3A_g + 3A_u)$
Ge <sub>(1-4)</sub>	$2i$	$C_1$	$4 \times (3A_g + 3A_u)$
O <sub>(1-14)</sub>	$2i$	$C_1$	$14 \times (3A_g + 3A_u)$

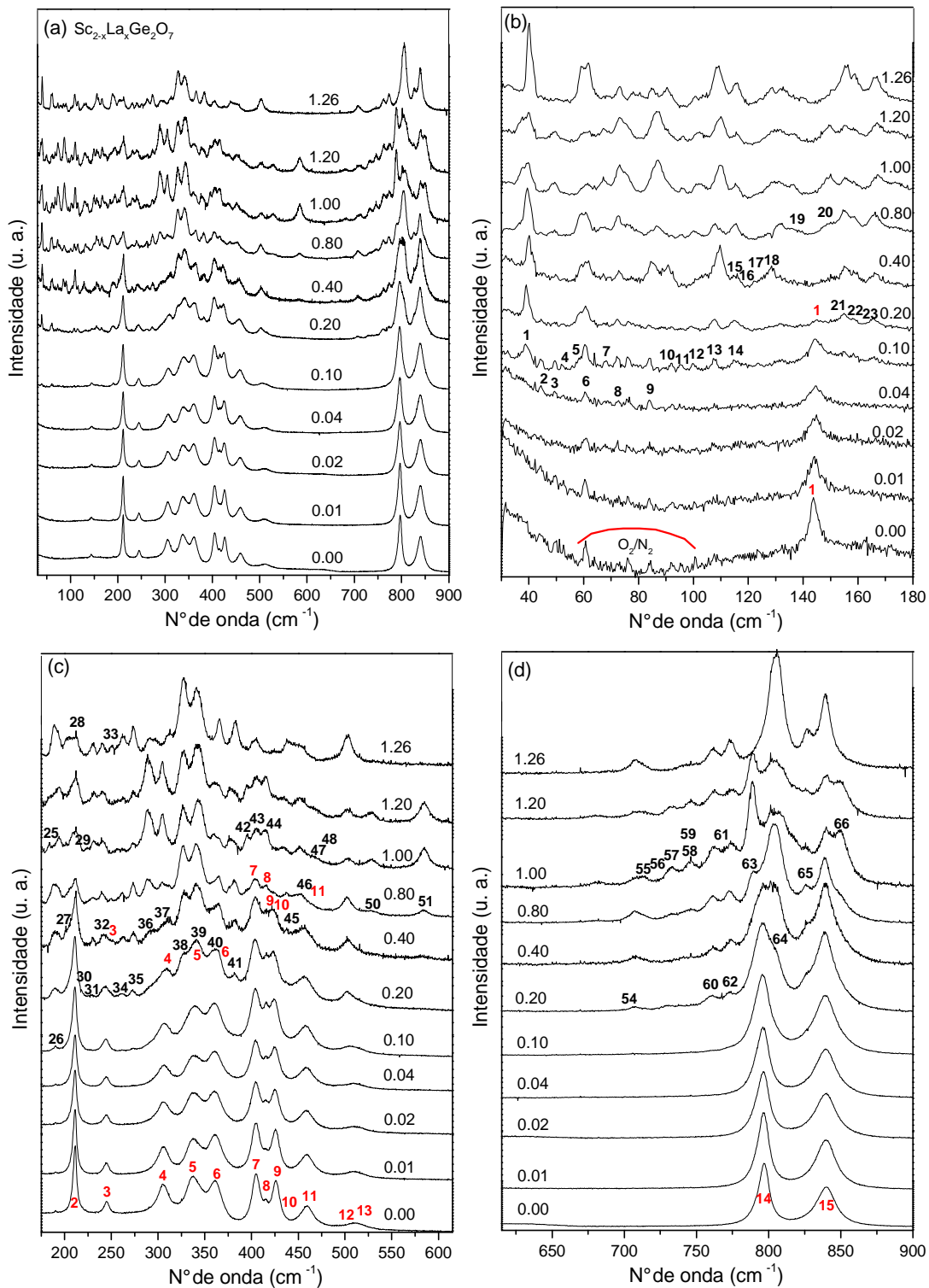
$\Gamma_{\text{TOTAL}} = 66A_g + 66A_u$ ;  $\Gamma_{\text{ACÚSTICO}} = 3A_u$   
 $\Gamma_{\text{RAMAN}} = 66A_g$  e  $\Gamma_{\text{INFRAVERMELHO}} = 63A_u$

Os espectros Raman para  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  no intervalo  $x = 0,00-1,26$  são mostrados na Figura 38a, além de três regiões ampliadas para melhor visualização da evolução dos fônons com a composição: Figura 38b ( $30-180 \text{ cm}^{-1}$ ), Figura 38c ( $180-615 \text{ cm}^{-1}$ ), e Figura 38d ( $615-900 \text{ cm}^{-1}$ ). Em  $x = 0,00$ , todas as 15 bandas características da fase monoclinica são claramente vistas e indicadas por números em vermelho nas Figuras 38b-d. À medida que os íons  $\text{Sc}^{3+}$  são substituídos por  $\text{La}^{3+}$ , as bandas características da fase monoclinica tendem a desaparecer, da seguinte forma: no intervalo  $30-180 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 38b), a banda numerada #1 desaparece para  $x$  acima de 0,20; no intervalo  $180-615 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 38c) as bandas numeradas #3, #7, #8, e #11 não são mais vistas depois de  $x = 0,80$ ; finalmente, no intervalo  $615-900 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 38d), as

bandas #14 e #15 ainda são vistas em todas as amostras ( $x < 1,26$ ). Adicionalmente, em  $x = 0,00$ , um conjunto de bandas finas localizadas abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$  são relacionadas as transições roto-vibracionais de múltiplas moléculas de ar ( $\text{O}_2/\text{N}_2$ ), conforme reportado anteriormente [199-201]. A presença destas bandas é, provavelmente, devido ao ar atmosférico ao redor na amostra ou preso em bolhas.

Investigando por outro ponto de vista, os modos vibracionais característicos da fase triclinica também foram monitorados por toda a série. Nesta abordagem, foi observado na região de baixa frequência (Figura 38b) que algumas bandas da estrutura triclinica (numeradas #2, #3, #6, #8 e #9, em preto) emergem já em  $x = 0,04$ , o que concorda completamente com os resultados de DRX. A sequência de numeração utilizada foi adotada pela primeira vez neste trabalho, uma vez que os modos vibracionais Raman da fase triclinica  $P\bar{1}$  nunca haviam sido estudados. Conforme a transformação estrutural continua, as bandas triclinicas continuam a aparecer, primeiramente na região de baixa frequência, mesmo que estas não sejam as bandas de maior intensidade. Aumentando os valores de  $x$  (ou a quantidade de  $\text{La}^{3+}$ ), novos modos triclinicos se tornam visíveis (Figuras 38b-d) em  $x = 0,10$  (aparecimento dos modos #1, #4, #5, #7, #10-14, e #26),  $x = 0,20$  (#21-23, #30, #31, #34, #35, #38-41, #54, #60, #63, #65),  $x = 0,40$  (#15-18, #27, #32, #36, #37, #45),  $x = 0,80$  (#19, #20, #46, #50, #51, #60, #62),  $x = 1,00$  (#25, #29, #42-44, #47, #48, #55-59, #61, #66),  $x = 1,20$  (não aparecem modos adicionais), e  $x = 1,26$  (#28, #33).

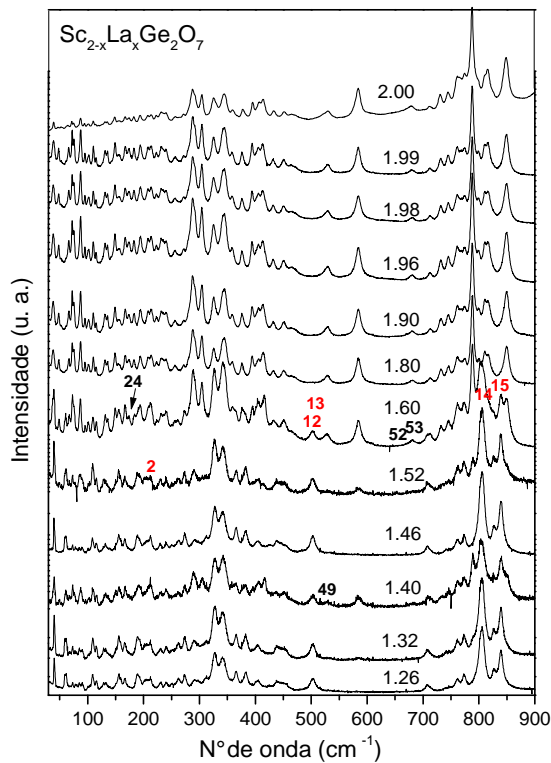
Conforme discutido anteriormente,  $\text{Sc}^{3+}$  possui número de coordenação seis na estrutura monoclinica, enquanto  $\text{La}^{3+}$  apresenta números de coordenação sete, oito e nove na estrutura triclinica, logo, precisam modificar a coordenação para se adaptarem às novas estruturas nas soluções sólidas. As ligações entre as terras raras e os átomos de oxigênio são caracterizadas pelas vibrações de baixa energia, uma vez que as  $RE$  são íons pesados, assim, estes fônons são vistos principalmente na região de baixa frequência. Baseado nos resultados encontrados neste trabalho, acredita-se que estas bandas representam a assinatura da transformação de fase estrutural. É relativamente fácil de observar o surgimento de novas bandas triclinicas à medida que a quantidade de lantânio aumenta, uma vez que a fase monoclinica possui um conjunto muito simples de bandas, composta por apenas 15 modos. Outro aspecto notado na Figura 38d é o alargamento das bandas em torno de  $800$  e  $840 \text{ cm}^{-1}$ . A largura a meia altura ( $FWHM$ ) destas duas bandas aumenta em cerca de  $4 \text{ cm}^{-1}$  quando comparados os valores para  $x = 0,00$  e  $x = 0,10$ , o que indica alguma desordem na estrutura monoclinica causada pela introdução de um íon maior na rede cristalina.



**Figura 38:** Espectros Raman para o sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ , no intervalo  $x = 0,00$  a  $x = 1,26$ . (a) visão geral dos modos vibracionais entre 30 e 900  $\text{cm}^{-1}$ ; zooms de três regiões espectrais para melhor visualização (b) 30-180  $\text{cm}^{-1}$ , (c) 180-615  $\text{cm}^{-1}$ , e (d) 615-900  $\text{cm}^{-1}$ .

A Figura 39 mostra os espectros Raman para as amostras de composição  $x = 1,26-2,00$ , o estágio final da transformação de fase. À medida que as bandas triclinicas surgem, os espectros se tornam mais complexos, até que todas as 66 bandas previstas, estejam presente em  $x = 1,60$  (as bandas #24, #49, #52, #53 são as últimas a aparecer). Além disso, em  $x = 1,60$ , as bandas relacionadas a estrutura monoclinica de números #2 e #12-15 (em vermelho) são vistas pela última vez. Esta composição ( $x = 1,60$ ) representa o fim da transformação estrutural, e a fase triclinica se torna a única fase existente, o que também foi visto na análise de DRX. As Tabelas 17 e 18 mostram a posição das bandas para as estruturas monoclinica e triclinica, respectivamente. A Tabela 17 mostra as 15 bandas previstas para o material puro  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em preto, enquanto as posições das bandas monoclinicas na composição química onde são vistas pela última vez são indicadas em azul. A Tabela 18 apresenta em preto o número de onda para os 66 modos identificados para a cerâmica  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , enquanto os números em azul representam a posição onde as bandas triclinicas foram vistas pela primeira vez. Os resultados estão em concordância com cálculos teóricos apresentados recentemente [202].

Como pode ser visto na Tabela 17, a substituição química de íons  $\text{Sc}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  desloca algumas bandas para posições de maior número de onda (principalmente #5, #6 e #14), o que é aparentemente inesperado uma vez que os íons La são maiores e mais pesados que Sc. Além disso, na Tabela 18, a mudança química de  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Sc}^{3+}$  desloca os modos vibracionais para menores frequências, especialmente aqueles abaixo de  $100 \text{ cm}^{-1}$ . É importante considerar que a transformação de fase observada neste trabalho exige uma mudança complexa e simultânea de números de coordenação das RE. Enquanto a estrutura monoclinica apresenta apenas um número de coordenação para o sítio A, a estrutura triclinica possui três. Além disso, conforme já discutido, os diortogermanatos presentes na estrutura monoclinica  $[\text{Ge}_2\text{O}_7]^{6-}$  são bastante diferentes das unidades  $[\text{GeO}_4]^{4-}$  e  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  que as estruturas triclinicas possuem. Na rede triclinica, a mistura de unidades de Ge promove um empacotamento mais denso, deslocando os modos vibracionais para maiores frequências. Em outras palavras, a estrutura triclinica não possui tetraedros duplos, mas é composta por cadeias  $[\text{Ge}_3\text{O}_{10}]^{8-}$  e por tetraedros isolados  $[\text{GeO}_4]^{4-}$ , o que frequentemente leva a literatura a referir a fórmula química  $\text{RE}_4\text{Ge}_3(\text{GeO}_4)\text{O}_{10}$ . Assim, as limitações da transformação de fase estão relacionadas a sua natureza reconstrutiva, principalmente devido ao esforço de quebrar cadeias para formar tetraedros duplos e vice-versa. Acredita-se também que a composição final onde a estrutura monoclinica foi identificada representa a rede mais desordenada, na qual os espaços ocupados por  $\text{Sc}^{3+}$  podem fazer a rede encolher, o que foi também visto para os parâmetros de rede (Tabela 15).



**Figura 39:** Espectros Raman para o sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ , no intervalo  $x = 1,26$  a  $x = 2,00$  na região de  $30\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 17:** Modos vibracionais Raman para a cerâmica monoclinica  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $x = 0,00$ , em números pretos), e a posição da mesma banda (números em azul) em sua última aparição.

Banda #	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	144,5 / 144,2
2	211,2 / 213,6
3	245,1 / 247,8
4	306,7 / 308,4
5	337,8 / 347,0
6	361,8 / 364,7
7	405,4 / 403,7
8	414,9 / 415,9
9	426,2 / 427,8
10	436,8 / 436,7
11	459,6 / 455,0
12	503,8 / 501,8
13	508,7 / 505,3
14	796,9 / 806,3
15	840,6 / 840,3

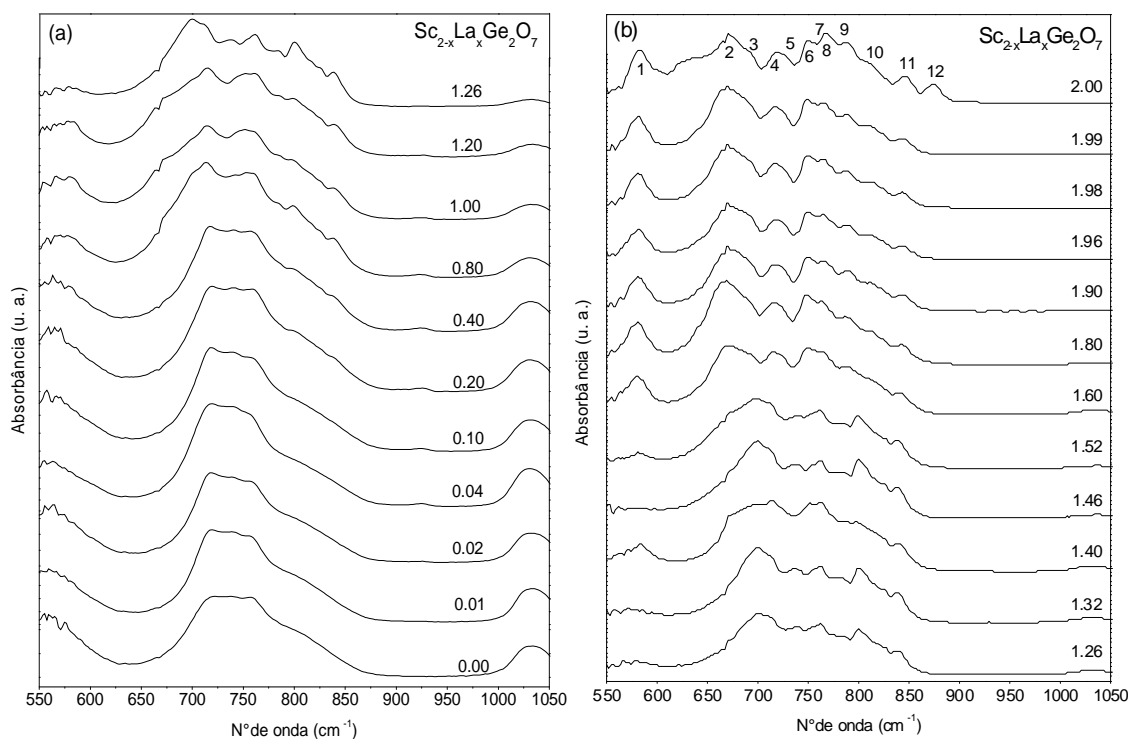


**Tabela 18:** Modos vibracionais para a cerâmica  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  em  $x = 2,00$  (números pretos), e a posição da mesma banda em sua primeira aparição (números em azul).

Banda #	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda #	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	38,8 / 38,7	34	263,9 / 262,3
2	47,2 / 44,4	35	271,3 / 273,0
3	52,1 / 49,4	36	287,5 / 289,8
4	55,1 / 51,9	37	304,2 / 306,4
5	62,4 / 58,3	38	325,4 / 327,9
6	64,9 / 60,4	39	344,5 / 341,1
7	71,3 / 68,2	40	358,8 / 360,8
8	74,7 / 72,1	41	377,9 / 382,1
9	87,5 / 84,1	42	395,1 / 395,4
10	94,4 / 92,1	43	406,9 / 403,4
11	99,8 / 95,3	44	413,8 / 414,6
12	101,3 / 99,9	45	432,0 / 432,8
13	110,1 / 107,2	46	451,7 / 450,8
14	114,5 / 114,5	47	464,4 / 466,1
15	118,5 / 116,7	48	472,8 / 466,4
16	123,4 / 119,8	49	522,9 / 515,6
17	126,3 / 122,2	50	529,8 / 528,7
18	130,7 / 128,5	51	583,9 / 582,7
19	134,7 / 135,1	52	661,0 / 661,2
20	148,4 / 148,7	53	679,2 / 679,8
21	154,3 / 154,9	54	711,2 / 707,4
22	157,3 / 158,0	55	716,6 / 713,9
23	167,1 / 165,9	56	729,8 / 731,6
24	173,9 / 173,9	57	732,8 / 734,9
25	182,4 / 183,5	58	744,6 / 746,1
26	193,7 / 190,3	59	749,5 / 749,2
27	207,9 / 206,4	60	763,7 / 761,2
28	213,3 / 212,2	61	767,7 / 770,1
29	223,1 / 224,1	62	774,6 / 772,2
30	231,5 / 230,2	63	787,8 / 789,9
31	233,5 / 230,5	64	810,4 / 804,5
32	239,3 / 240,7	65	815,3 / 826,5
33	256,6 / 251,5	66	848,8 / 849,3

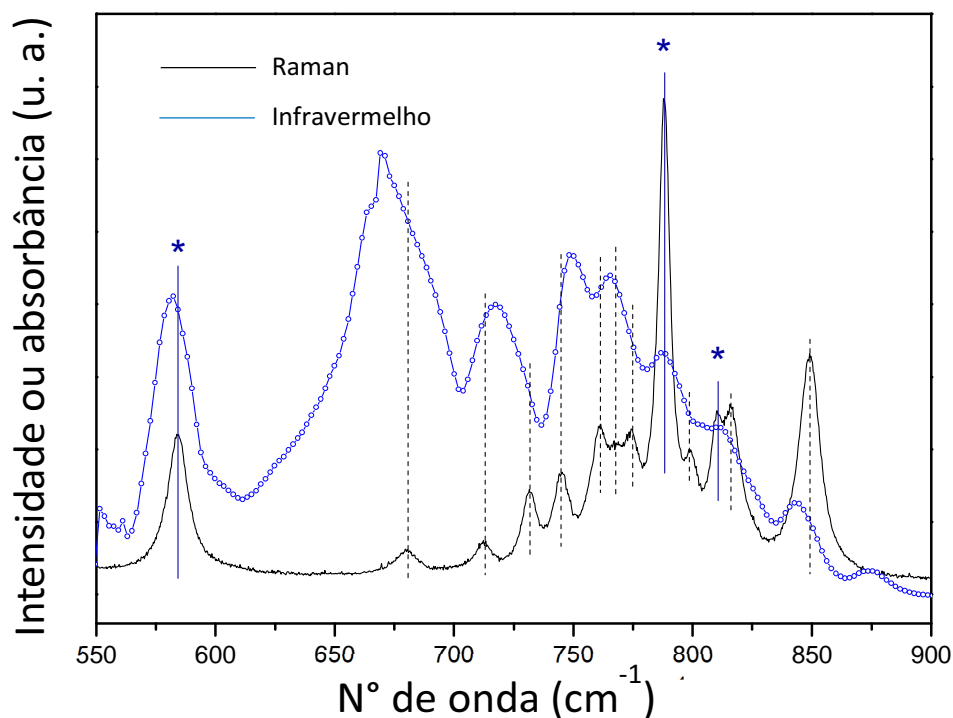
Com relação aos modos polares, os dados de absorção no infravermelho médio foram coletados na região de  $550\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$  usando os materiais em pó em um acessório ATR. Uma vez que as amostras analisadas foram obtidas na forma de pó, apenas esta faixa do infravermelho foi analisada, diferente do que foi feito para as apatitas, as quais foram sinterizadas e apresentam excelente qualidade óptica, o que permitiu que fossem analisadas por espectroscopia de refletividade no infravermelho distante. Os espectros de absorbância são

mostrados na Figura 40. Como previsto pela análise da teoria de grupos, a estrutura monoclinica possui 15 modos ativos no infravermelho ( $6A_u + 9B_u$ ), como pode ser visto na Tabela 9. Por outro lado, a estrutura triclinica possui 63 modos ativos no infravermelho, com representação irreduzível  $63A_u$ , como pode ser visto na Tabela 16. Os resultados mostrados na Figura 40 estão de acordo com as discussões feitas para DRX e Raman. Os fônons característicos da fase monoclinica são vistos até  $x = 0,04$  (Figura 40a), indicando que a fase monoclinica incorpora os íons La formando uma solução sólida. Após esta composição, modos característicos da fase triclinica são vistos juntos com os modos monoclinicos até  $x = 1,60$  (Figuras 40a e b), indicando o limite de solubilidade, representado pela mistura de duas fases. A partir de  $x = 1,60$  (Figura 40b), apenas os modos característicos da fase triclinica permanecem, indicando que os íons Sc foram incorporados à estrutura triclinica, formando uma nova solução sólida. Vale ressaltar que na região espectral medida ( $550-1050 \text{ cm}^{-1}$ ), doze modos polares são claramente vistos para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , os quais estão em concordância com os modos teóricos calculados por Chernychev e Petrov [202] para esta faixa espectral.



**Figura 40:** Espectros de absorção no infravermelho para  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  obtidos com um acessório ATR divididos em dois intervalos para melhor visualização: (a)  $x = 0,00$  a  $x = 1,26$  e (b)  $x = 1,26$  a  $x = 2,00$ .

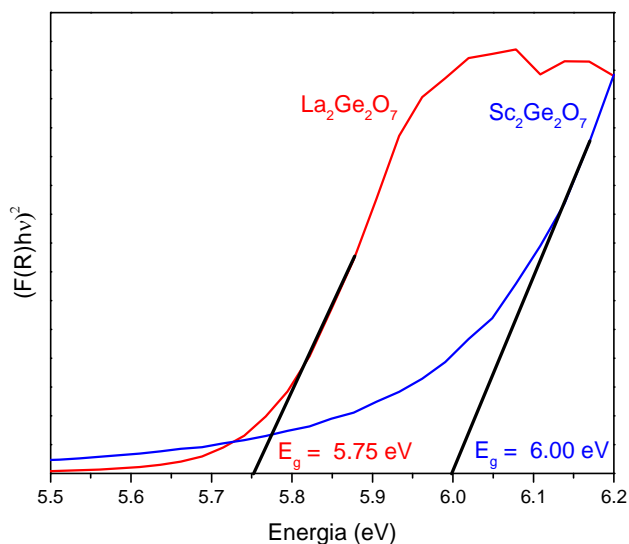
Espectros Raman e no infravermelho para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  podem ser usados em conjunto para confirmar a natureza centrossimétrica da estrutura triclínica, reforçando as conclusões obtidas por GSH (Figura 36). A Figura 41 permite comparar as posições das bandas (ponto máximo das curvas) para as duas técnicas vibracionais. Nesta figura, linhas verticais indicam o número de onda para as bandas Raman. Percebe-se que a maioria dos modos (linhas pontilhadas) tem posições bem diferentes das bandas de absorção no infravermelho. Algumas bandas, indicadas por asteriscos e por linhas verticais sólidas, apresentam grande semelhança entre o número de onda para modos Raman e no infravermelho. Estes modos estão localizados em aproximadamente  $583,9$  (#51),  $787,8$  (#63) e  $810,4$   $\text{cm}^{-1}$  (#64). Ressalta-se que os cálculos teóricos para a estrutura triclínica  $P\bar{1}$  também encontraram valores próximos de número de onda para Raman e infravermelho nas posições correspondentes, sendo elas  $586,0$  (IV) e  $591,3$  (R);  $791,1$  (R) e  $795,0$  (IV); e  $809,4$  (R) e  $810,0$   $\text{cm}^{-1}$  (IV) [202].



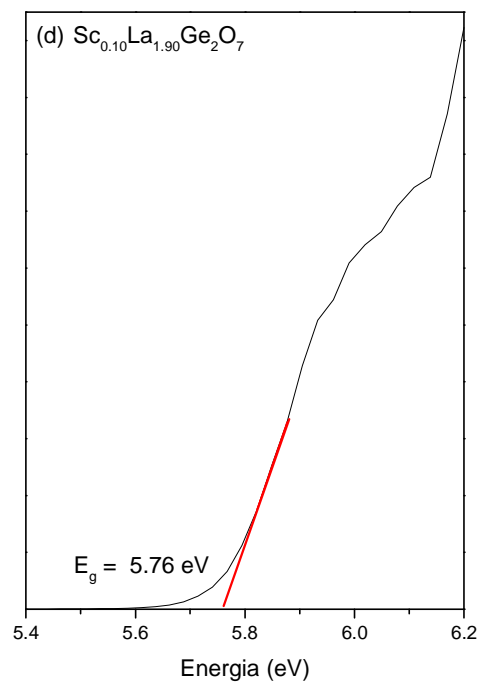
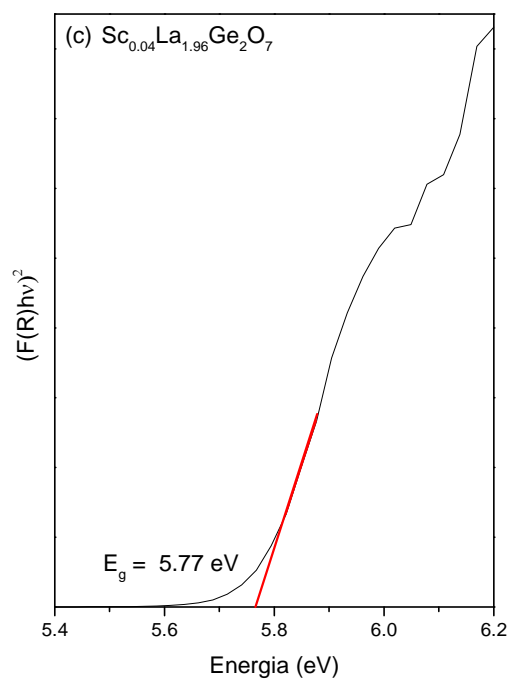
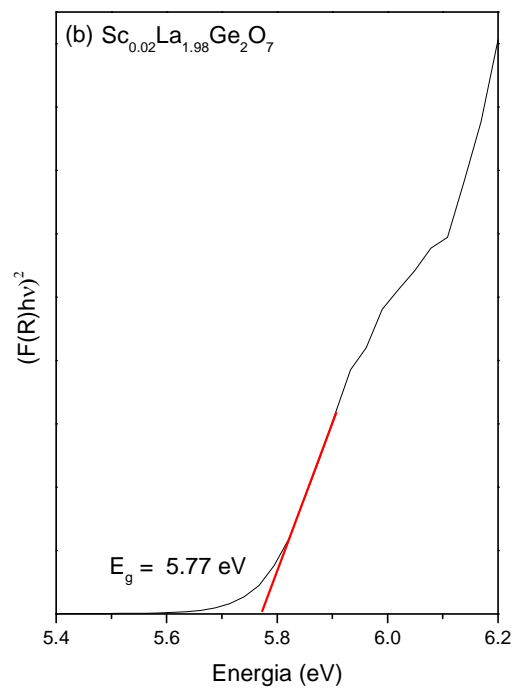
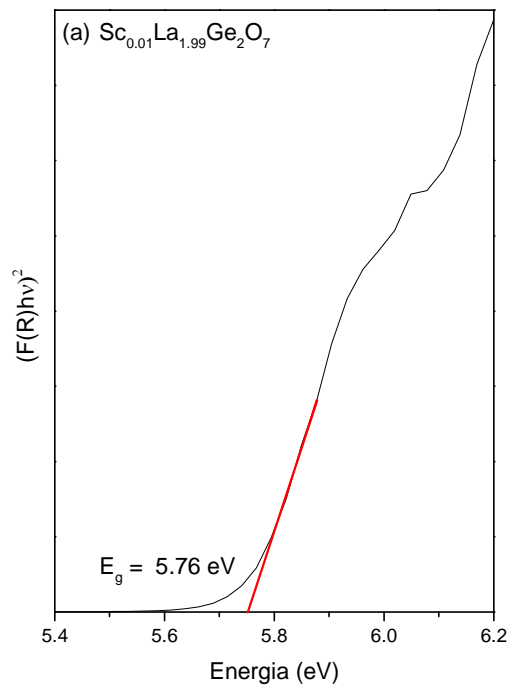
**Figura 41:** Comparação entre os espectros de intensidade Raman e absorbância no infravermelho para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  na faixa do infravermelho médio. Linhas pontilhadas na vertical indicam a posição dos modos Raman com números de onda bem diferentes dos modos no infravermelho. As linhas verticais sólidas, e asteriscos, indicam alguns modos vibracionais que possuem número de onda bem próximos.

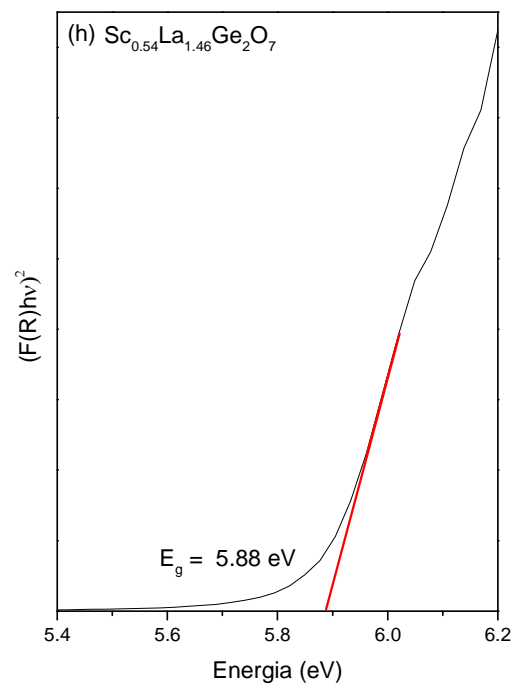
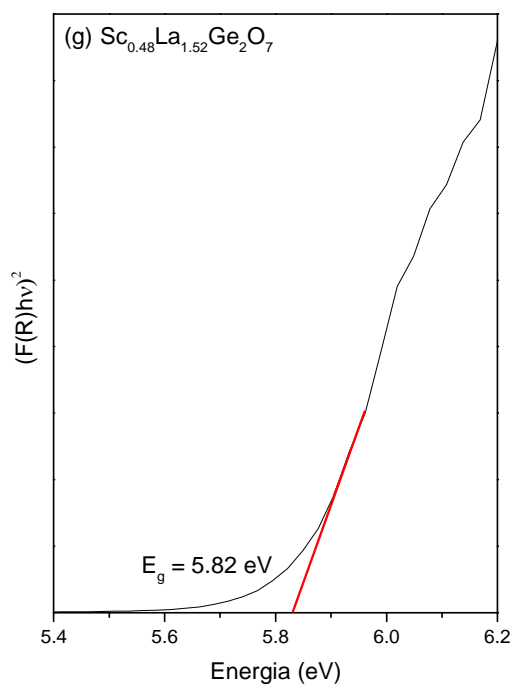
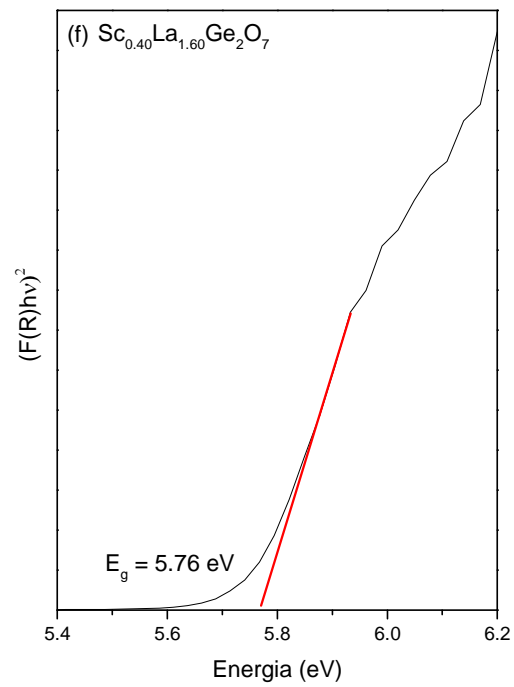
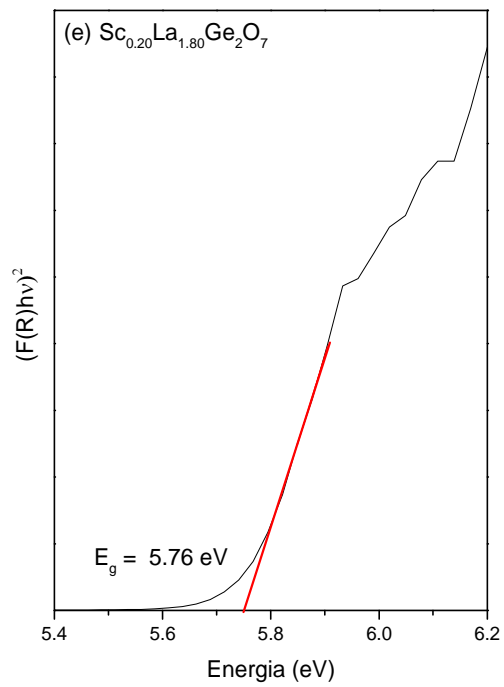
### 5.3.3. Determinação da energia de *band gap* ( $E_g$ )

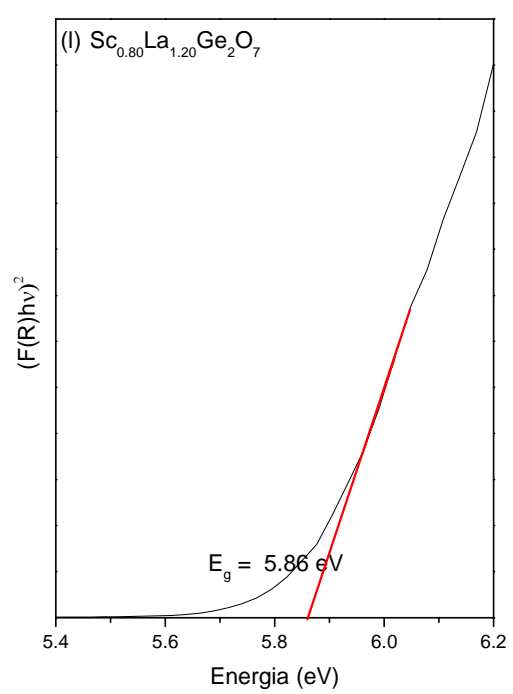
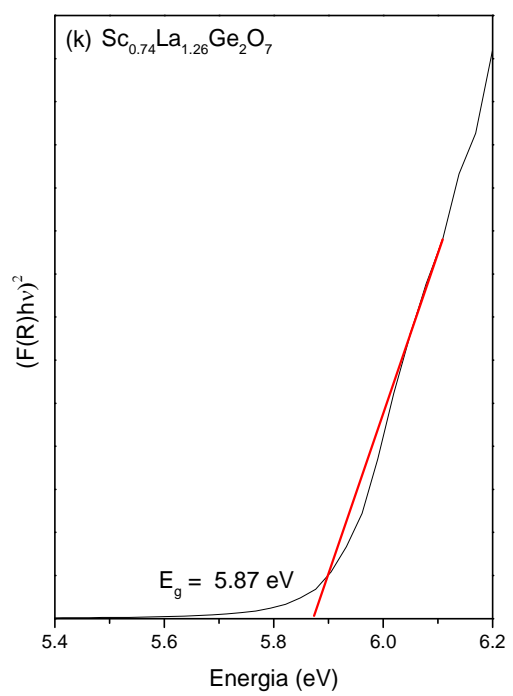
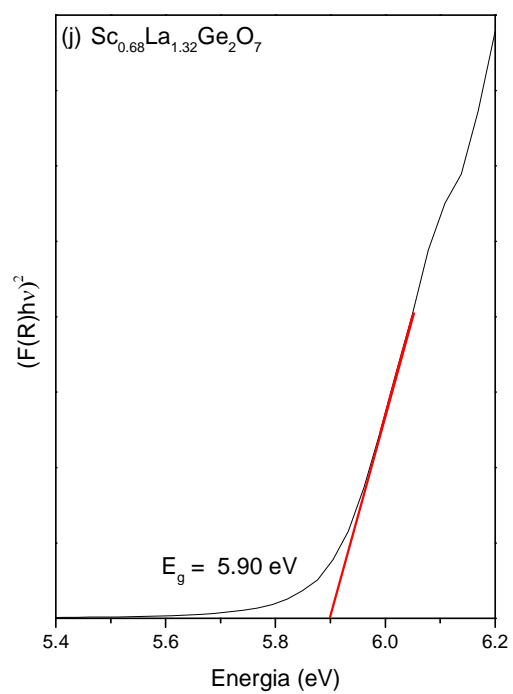
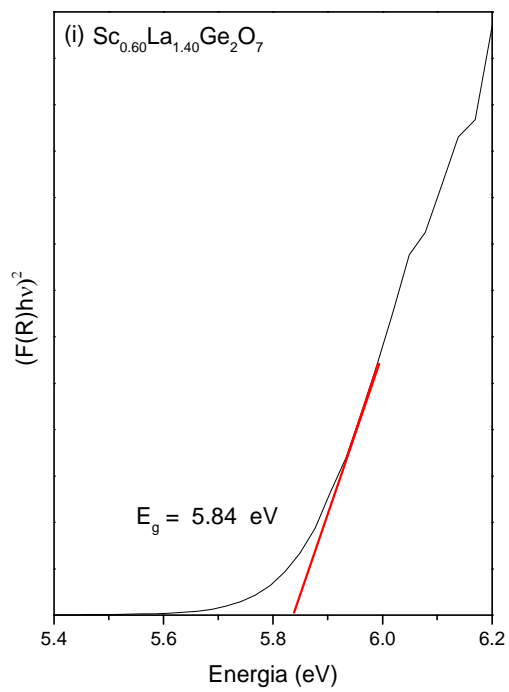
Os materiais  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) também foram investigados por DRS para obter os valores da energia de *band gap* ( $E_g$ ) aplicando a teoria de Kubelka-Munk [133, 136], a qual foi explicada no Item 4.2.5. deste trabalho. Para os materiais cerâmicos em estudo, foi calculado o *band gap* direto ( $n = 1/2$ ), o que está em concordância com trabalhos anteriores para materiais similares [13, 176, 203-206]. Os gráficos de  $[F(R)hv]^2$  versus  $hv$  para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  são mostrados na Figura 42. A energia de *band gap* para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é 5,75 eV e para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  é igual a 6,00 eV, o que pode ser explicado pelos raios iônicos do  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{La}^{3+}$ . Em geral, quanto maior for a distância RE-O, menor será a energia de *band gap*, uma vez que a covalência da ligação  $\text{RE}^{3+}-\text{O}^{2-}$  diminui [143, 175]. Como  $\text{La}^{3+}$  possui maior raio iônico que  $\text{Sc}^{3+}$ , justifica-se o valor do *band gap* mais baixo para a amostra  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . A Figura 43 mostra como foram calculados os valores de *band gap* para todas as amostras e a Figura 44 representa a variação dos valores encontrados (quadrados em preto) em função da composição. Como pode ser visto, o valor de *band gap* para todas as amostras da série varia entre 5,75 e 6,00 eV, que são os valores de *band gap* para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , respectivamente. O comportamento linear foi indicado pela linha pontilhada em vermelho na Figura 44.

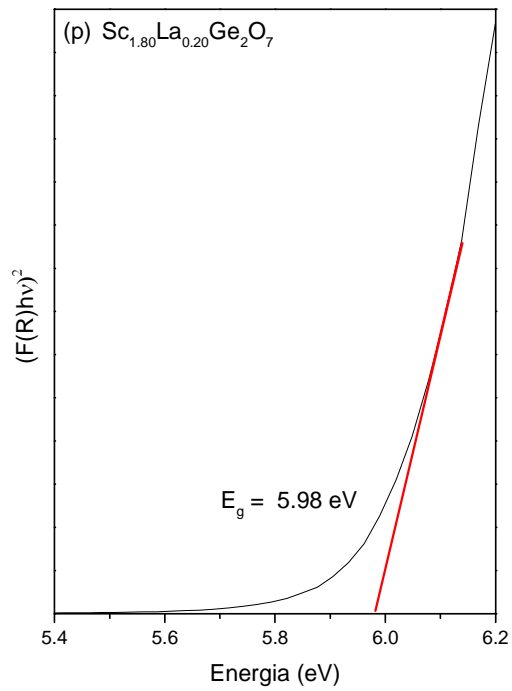
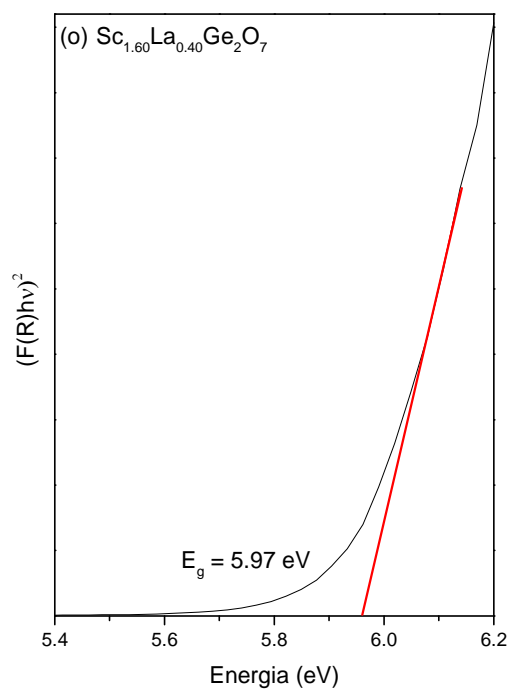
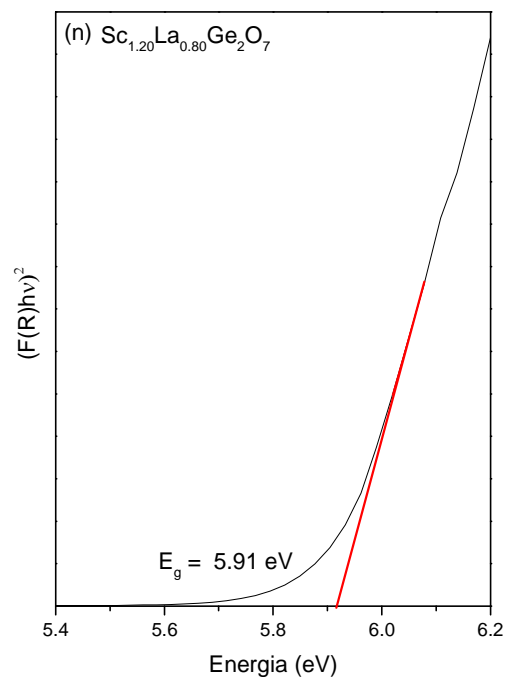
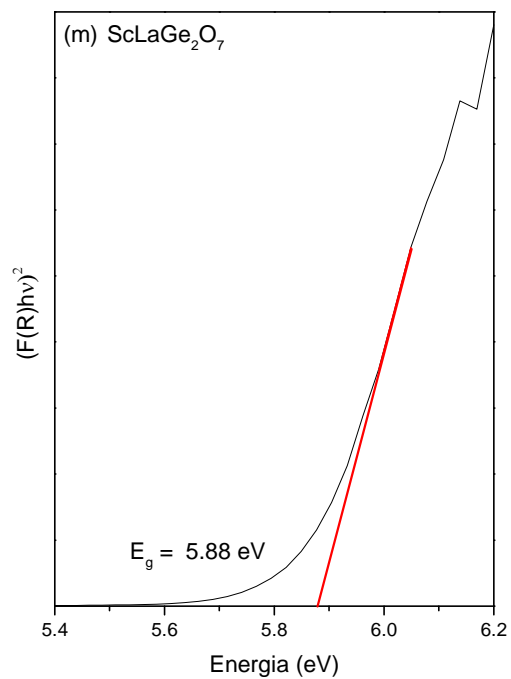


**Figura 42:** Energias de *band gap* ( $E_g$ ) para as amostras  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (em vermelho) e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (em azul) calculados utilizando a teoria de Kubelka-Munk.

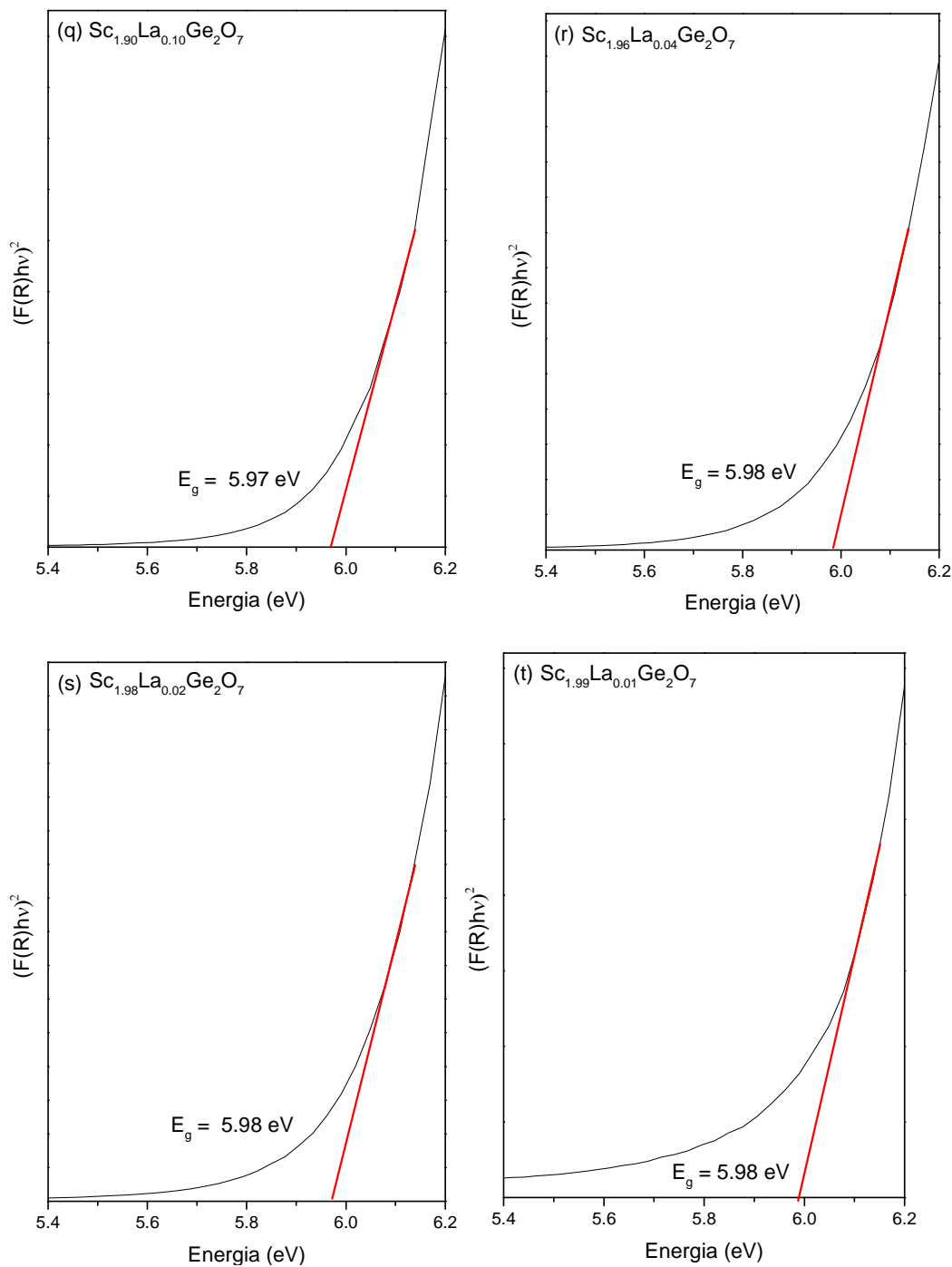




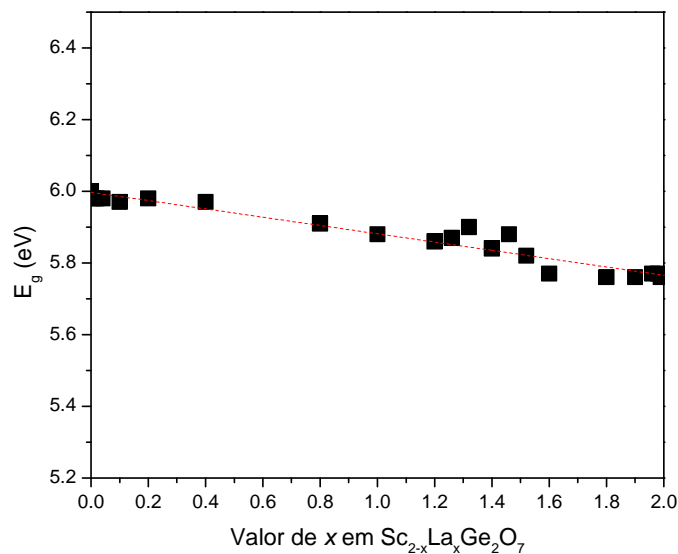








**Figura 43:** Energia de *band gap* ( $E_g$ ) para  $\text{Sc}_x\text{La}_{2-x}\text{Ge}_2\text{O}_7$  calculada usando a teoria desenvolvida por Kubelka-Munk,  $x =$  (a) 1,99; (b) 1,98; (c) 1,96; (d) 1,90; (e) 1,80; (f) 1,60; (g) 1,52; (h) 1,48; (i) 1,40; (j) 1,32; (k) 1,28; (l) 1,20; (m) 1,00; (n) 0,80; (o) 0,40; (p) 0,20; (q) 0,10; (r) 0,04; (s) 0,02 e (t) 0,01.



**Figura 44:** Variação da energia de *band gap* ( $E_g$ ) em função da composição química para o sistema  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Quadrados em preto representam os dados experimentais, enquanto a linha pontilhada em vermelho é uma guia para melhor visualização do comportamento linear.

Assim como aconteceu para as apatitas de terras raras e estrôncio, a aplicação do método de Kubelka-Munk aos dados de espectroscopia por reflectância difusa se mostrou eficiente para o cálculo dos valores de energia de *band gap* direto para todos os pirogermanatos  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$ , mostrando mais uma vez a potencialidade da técnica para tais medidas.

## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu estudar as apatitas de silicatos de terras raras, além de obter e investigar os germanatos de terras raras, analisando a influência da troca dos cátions  $RE^{3+}$  e das variações de composição química nas propriedades estruturais, vibracionais, elétricas e ópticas das cerâmicas produzidas. Cada sistema estudado proporcionou uma nova forma de avaliar o comportamento do material a partir de alterações causadas em sua estrutura. Para a série das apatitas  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Y$ ), por exemplo, foi possível observar como a troca do elemento terra rara afeta a posição dos modos vibracionais, uma vez que todos os modos ativos no Raman e a maioria dos modos ativos no infravermelho foram identificados. Além disso, análises de dispersão usando o modelo de Lorentz e as relações de Kramers-Krönig permitiram obter as funções ópticas no infravermelho, as características dos modos polares, as constantes dielétricas intrínsecas e os fatores de qualidade para todas as amostras. Estas propriedades foram comparadas a valores extrínsecos obtidos por medidas diretas e a valores previstos pela equação de Clausius-Mossotti. Os resultados encontrados indicam que as apatitas de silicatos de terras raras possuem importância tecnológica para serem aplicadas como SOFCs ou materiais dielétricos para micro-ondas. As propriedades ópticas das apatitas também foram investigadas, empregando DRS e espectroscopia de fotoluminescência. As transições intraconfiguracionais  $f-f$  no intervalo de 200-1400 nm vistas nos espectros de DRS foram identificadas e atribuídas para todos os materiais, aplicando o diagrama de Dieke. Espectroscopias PL e PLE também foram empregadas para observar o comportamento óptico das apatitas de Eu e Tb e para confirmar a presença de uma pequena quantidade de Nd na apatita de La, o que complementou e confirmou os resultados encontrados por DRS. Por fim, o método de Tauc, que utiliza a teoria de Kubelka-Munk, foi utilizado para calcular as energias de *band gap* para todos os materiais. O valor médio de 3,80 eV foi encontrado e discutido em termos do comportamento geral das  $RE$  e das suas particularidades, em concordância com as posições das CTB determinadas.

Quanto aos germanatos,  $Sc_2Ge_2O_7$  e  $In_2Ge_2O_7$  foram obtidos por reação em estado sólido e caracterizados por DRX, MET e espectroscopias Raman e no infravermelho. Condições otimizadas foram utilizadas para determinar todos os modos ativos Raman para ambos os materiais. Dados de refletividade no infravermelho distante foram obtidos para o material sinterizado  $Sc_2Ge_2O_7$ , o qual exibe boa superfície após polimento. Devido à baixa refletividade da superfície da amostra de  $In_2Ge_2O_7$ , apenas dados de absorção no infravermelho médio

puderam ser coletados, usando o material em pó em um acessório ATR. Assim como foi feito para as apatitas, modelo de Lorentz e as relações de Kramers-Krönig foram aplicados para obter as funções ópticas no infravermelho, as características dos fônons polares, as constantes dielétricas intrínsecas e os fatores de qualidade para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Ademais, a estabilidade estrutural foi investigada em alta pressão por espectroscopia Raman. Uma transição de fase estrutural induzida por pressão foi observada, a qual é reversível e do tipo grupo-subgrupo  $C2/m \leftrightarrow P2_1/c$ . Apesar de possuírem a mesma estrutura cristalina, observou-se que a transformação ocorreu em 4,2 e 2,4 GPa para  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , respectivamente.

Por fim, o sistema de pirogermanatos  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  ( $0,00 \leq x \leq 2,00$ ) foi obtido por reação em estado sólido e estudado pela primeira vez, utilizando DRX, SGH, espectroscopias Raman e no infravermelho e DRS. O refinamento Rietveld dos dados de DRX mostrou que  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pertence ao grupo espacial monoclinico  $C2/m$  enquanto  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pertence ao grupo espacial triclinico  $P\bar{1}$ , o qual foi confirmado por medidas de GSH. Assim, foi possível observar como íons diferentes interagem em estruturas distintas para formar soluções sólidas, que foram obtidas em duas regiões: no intervalo onde  $0,00 < x \leq 0,04$ , a estrutura monoclinica incorpora íons  $\text{La}^{3+}$ , enquanto no intervalo  $1,80 \leq x < 2,00$ , os íons  $\text{Sc}^{3+}$  são assimilados pela estrutura triclinica. Este sistema permitiu avaliar como íons de tamanhos e números de coordenação diferentes conseguem ocupar o mesmo sítio, e como esta interação afeta suas propriedades. Neste caso, foi possível observar uma transformação de fase induzida pela variação da ocupação do sítio A nos materiais do tipo  $A_2B_2O_7$ . Espectroscopias Raman e no infravermelho acompanharam a evolução do sistema, confirmando as respostas obtidas por DRX. Por fim, dados experimentais de DRS juntamente com a teoria de Kubelka-Munk foram utilizados para calcular os valores de *band gap* para toda a série. Os valores encontrados variam entre 5,75 e 6,00 eV, para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  e  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , respectivamente. Observa-se o valor de *band gap* em torno de 6,00 eV, enquanto as apatitas de silicatos de terras raras estudadas possuem *band gap* em torno de 3,8 eV, mostrando a ampla faixa de *band gaps* estes materiais podem alcançar.

Este estudo indica diversas possibilidades para o desenvolvimento de novas composições de silicatos e germanatos de terras raras, de forma a manipular as propriedades de acordo com a finalidade desejada. As propriedades estruturais, óptico-vibracionais, elétricas e fotoluminescentes foram modificadas por meio de substituições e variações na composição dos materiais, mostrando a versatilidade destes grupos para as mais diversas aplicações. Os silicatos e germanatos de terras raras demonstram uma perspectiva otimista como relação ao controle e ajuste das propriedades desejadas por meio da composição.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos despertaram o interesse para o desenvolvimento de trabalhos complementares a aqueles que foram feitos, para ampliar o conhecimento relacionado aos silicatos e germanatos de terras raras. Além disso, este trabalho proporcionou conhecimento para a criação de novos materiais, os quais podem ser modificados para obter as propriedades desejadas. Assim, as propostas para trabalhos futuros são:

- ✓ Realizar medidas de condutividade para as apatitas. Uma vez que os materiais sinterizados apresentam excelente qualidade, seriam apropriados para medidas de condutividade em função da temperatura e da frequência, o que complementaria os estudos sobre as propriedades dielétricas realizados neste trabalho.
- ✓ Produzir apatitas dopadas com terras raras diferentes. Como foi visto para a apatita de La, que possui uma pequena quantidade de Nd, esta impureza faz com que as propriedades fotoluminescentes sejam melhoradas. Assim, a adição intencional de dopantes poderia resultar em materiais ainda mais interessantes.
- ✓ Analisar outros materiais em altas pressões para observar as estabilidades e transformações de fase. As soluções sólidas, por exemplo, poderiam ser analisadas para verificar se há transição para outras fases quando dois elementos são combinados no mesmo sítio e o material é submetido a alta pressão.
- ✓ Produzir séries com diferentes terras raras na matriz germanato para observar como estes íons se comportam, se são formadas soluções sólidas e se há transformação polimórfica, assim como foi observado para os germanatos de La e Sc. Conforme foi visto, os germanatos apresentam diversas estruturas, a depender do íon terra rara no sítio A, assim, pode-se utilizar as terras raras com elétrons  $f$ , por exemplo, para fazer estudos de fotoluminescência ao longo da série.

## REFERÊNCIAS

- [1] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, Introduction to Ceramics. 2a edição, John Wiley & Sons: New York, 1975.
- [2] G.J. Leigh, IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendation 1990. Blackwell Scientific Oxford: 1990.
- [3] M.K. Hossain, G.A. Raihan, M.A. Akbar, M.H.K. Rubel, M.H. Ahmed, M.I. Khan, S. Hossain, S.K. Sen, M.I.E. Jalal, A.E. Denglawey, Current applications and future potential of rare earth oxides in sustainable nuclear, radiation, and energy devices: a review, ACS Appl. Electron. Mater. 4 (2022) 3327-3353.
- [4] M.K. Hossain, S. Hossain, M.H. Ahmed, M.I. Khan, N. Haque, G.A. Raihan, A Review on Optical Applications, Prospects, and Challenges of Rare-Earth Oxides, ACS Appl. Electron. Mater. 3 (2021) 3715-3746.
- [5] G.M. Qiu, X.K. Li, T. Qiu, H.T. Zhao, H.H. Yu, R.T. Ma, Application of Rare Earths in Advanced Ceramic Materials, J. Rare Earths 25 (2007) 281-286.
- [6] L.C. Leu, S. Thomas, M.T. Sebastian, S. Zdziszynski, S. Misture, R. Uvic, Crystal structure of apatite type rare-earth silicate  $(\text{Sr}_2\text{RE}_2)(\text{RE}_6)(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Tb}, \text{Tm}, \text{and Y}$ ). J. Am. Ceram. Soc. 94 (2011) 2625-2632.
- [7] S. Thomas, M.T. Sebastian, Microwave dielectric properties of  $\text{SrRE}_4\text{Si}_3\text{O}_{13}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{and Y}$ ) ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2975-2981.
- [8] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, Ionic-conductivity of lanthanoid silicates,  $\text{Ln}_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$  and  $\text{Yb}$ ), J. Mater. Chem. 5 (1995) 1801-1805.
- [9] K.M. Taddei, L. Sanjeewa, J.W. Kolis, A.S. Sefat, C. de la Cruz, D.M. Pajerowski, Local-Ising-type magnetic order and metamagnetism in the rare-earth pyrogermanate  $\text{Er}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , Phys. Rev. Mater. 3(1) (2019) 22-26.
- [10] E. Morosan, J.A. Fleitman, Q. Huang, J.W. Lynn, Y. Chen, X. Ke, M.L. Dahlbergh, P. Schiffer, C.R. Craley, R.J. Cava, Structure and magnetic properties of the  $\text{Ho}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pyrogermanate, Phys. Rev. B. 77(22) (2008) 3-9.
- [11] X. Ke, M.L. Dahlbergh, E. Morosan, J.A. Fleitman, R.J. Cava, P. Schiffer, Magnetothermodynamics of the Ising antiferromagnet  $\text{Dy}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ . Phys. Rev. B. 78(10) (2008), 2-7.
- [12] G.M. Martins, S. Mercone, R.P.S.M. Lobo, C. Fantini, R.L. Moreira, A. Dias, Structural, optical-vibration and magnetic properties of tetragonal lanthanide pyrogermanates obtained by molten-salt synthesis, J. Magn. Magn. Mater. 482 (2019) 160-167.

- [13] Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Novel synthesis of  $\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  nanostructures via a facile combustion route. *Rsc Advances*, 6(32) (2016) 26895-26901.
- [14] H. Li, S.L. Ma, Z. Yu, H.Y. Zhu, N.N. Li, In situ high-pressure x-ray diffraction of the two polymorphs of  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , *AIP Adv.* 10 (2020) 095209.
- [15] H. Li, Y. Li, N.N. Li, Y.S. Zhao, H.Y. Zhu, P.W. Zhu, X. Wang, A comparative study of high-pressure behaviors of pyrochlore-type and thortveitite-type  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , *RSC. Adv.* 5 (2015) 44121-44127.
- [16] M. Pasero, A.R. Kampf, C. Ferraris, I.V. Pekov, J. Rakovan, T.J. White, Nomenclature of the apatite supergroup minerals, *Eur. J. Mineral.* 22 (2010) 163-179.
- [17] T. White, C. Ferraris, J. Kim, S. Madhavi, Apatite-an adaptive framework structure, *Rev. Mineral. Geochem.* 57 (2005) 307-401.
- [18] J.X. Wang, F.X. Wei, S.M. Lim, E.J. Liu, C. Guet, T. White, Z.L. Dong, Synthesis and crystal structure characterization of oxysilicate apatites for stabilization of Sr and rare-earth elements, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 1761-1768.
- [19] P.H.J. Mercier, Y. Le Page, P.S. Whitfield, L.D. Mitchell, I.J. Davidson, T.J. White, Geometrical parameterization of the crystal chemistry of  $P6_3/m$  apatites: comparison with experimental data and ab initio results. *Acta Crystallogr. B* 61 (2005) 635-655.
- [20] T.J. White, Z.L. Dong, Structural derivation and crystal chemistry of apatites. *Acta Crystallogr. B* 59 (2003) 1-16.
- [21] T. Baikie, P.H.J. Mercier, M.M. Elcombe, J.Y. Kim, Y. Le Page, L.D. Mitchell, T.J. White, P.S. Whitfield, Triclinic apatites, *Acta Crystallogr.* 63 (2007) 251-256.
- [22] S.C. Lim, T. Baikie, S.S. Pramana, R. Smith, T.J. White, Apatite metaprism twist angle ( $\phi$ ) as a tool for crystallochemical diagnosis, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2978-2986.
- [23] K. Kobayashi, Y. Sakka, Rudimental research progress of rare-earth silicate oxyapatites: their identification as a new compound until discovery of their oxygen ion conductivity, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 122 (2014) 649-663.
- [24] J. Felsche, The crystal chemistry of the rare-earth silicates, in: *Rare Earths. Structure and Bonding* 13, Springer, Berlin, Heidelberg, 1973, pp. 99-197.
- [25] J. Felsche, Rare earth silicates with the apatite structure. *J. Solid State Chem.* 5 (1972), 266-275.
- [26] N.M. Khaidukov, M. Kirm, E. Feldbach, H. Magi, V. Nagirnyi, E. Toldsepp, S. Vielhauer, T. Justel, T. Jansen, V.N. Makhov, Luminescence properties of silicate apatite phosphors  $\text{M}_2\text{La}_8\text{Si}_6\text{O}_{26}$ : Eu (M = Mg, Ca, Sr), *J. Lumin.* 191 (2017) 51-55.
- [27] J. Lin, Q. Su, Luminescence and energy-transfer of rare-earth-metal ions in  $\text{Mg}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 1151-1154
- [28] J.E.H. Sansom, J.R. Tolchard, M.S. Islam, D. Apperley, P.R. Slater, Solid state Si-29 NMR studies of apatite-type oxide ion conductors. *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1410-1413.

- [29] M. Wierzbicka-Wieczorek, M. Gockeritz, U. Kolitsch, C. Lenz, G. Giester, Crystallographic and spectroscopic investigations on nine metal-rare-earth silicates with the apatite structure type, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2015) 948-963.
- [30] A. Yamane, T. Kunimoto, K. Ohmi, T. Honma, H. Kobayashi, Luminescent properties of Tb-activated rare-earth oxyapatite silicate  $MLn_4Si_3O_{13}$  (M=Ca, Sr, Ln=La, Gd), *Phys. Stat. Solidi C* 3 (2006) 2705-2708.
- [31] M. Yu, J. Lin, Y.H. Zhou, S.B. Wang, H.J. Zhang, Sol-gel deposition and luminescent properties of oxyapatite  $Ca_2(Y,Gd)_8(SiO_4)_6O_2$  phosphor films doped with rare earth and lead ions, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 86-91.
- [32] M. Yu, J. Lin, S.B. Wang, Sol-gel derived silicate oxyapatite phosphor films doped with rare earth ions, *J. Alloys Compd.* 344 (2002) 212-216.
- [33] M.G. Zuev, V.G. Ilves, S.Y. Sokovnin, I.V. Baklanova, A.A. Vasin, E.Y. Zhuravleva, The spectral characteristics of blue nanophosphors obtained by evaporation of  $Ca_2M_8(SiO_4)_6O_2:Eu$  (M = Y, Gd) polycrystals, *J. Lumin.* 188 (2017) 31-37.
- [34] J. Lin, Q. Su, Luminescence and energy migration in the oxyapatite  $Ca_2Gd_8(SiO_4)_6O_2$  doped with several rare-earth and mercury-like ions, *J. Alloys Compd.* 210 (1994) 159-163.
- [35] G. Costa, B.J. Harder, N.P. Bansal, B.A. Kowalski, J.L. Stokes, Thermochemistry of calcium rare-earth silicate oxyapatites, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 1446-1453.
- [36] J.V. Crum, S. Chong, J.A. Peterson, B.J. Riley, Syntheses, crystal structures, and comparisons of rare-earth oxyapatites  $Ca_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE = La, Nd, Sm, Eu, or Yb) and  $NaLa_9(SiO_4)_6O_2$ , *Acta Crystallogr. E* 75 (2019) 1020-1025.
- [37] K. Du, Z.Y. Zou, X.Q. Song, J. Fan, W.Z. Lu, W. Lei, Correlation between crystal structure and microwave dielectric properties of  $CaRE_4Si_3O_{13}$  (RE = La, Nd, Sm, and Er). *J. Mater. Sci.: Mater. Electr.* 31 (2020) 3274-3280.
- [38] A.V. Teterskii, S.Y. Stefanovich, N.Y. Turova, Sol-gel synthesis of oxygen-ion conductors based on apatite-structure silicates and silicophosphates, *Inorg. Mater.* 42 (2006) 294-302.
- [39] S. Thomas, M.T. Sebastian, Microwave dielectric properties of  $SrRE_4Si_3O_{13}$  (RE=La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 2975-2981.
- [40] Song, J. B.; Song, K. X.; Wei, J. S.; Lin, H. X.; Xu, J. M.; Wu, J.; Su, W. T., Microstructure characteristics and microwave dielectric properties of calcium apatite ceramics as microwave substrates, *J. Alloys Compd.* 731 (2018) 264-270.
- [41] Orera, A.; Kendrick, E.; Apperley, D. C.; Orera, V. M.; Slater, P. R., Effect of oxygen content on the Si-29 NMR, Raman spectra and oxide ion conductivity of the apatite series,  $La_{8+x}Sr_{2-x}(SiO_4)_6O_{2+x/2}$ , *Dalton Trans.* 39 (2008) 5296-5301.
- [42] Y. Masubuchi, M. Higuchi, T. Takeda, S. Kikkawa, Oxide ion conduction mechanism in  $RE_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  and  $Sr_2RE_8(SiO_4)_6O_2$  (RE=La, Nd) from neutron powder diffraction, *Solid State Ion.* 177 (2006) 263-268.



- [43] Sakakura, T.; Kamoshita, M.; Iguchi, H.; Wang, J.; Ishizawa, N., Apatite-type  $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , *Acta Crystallogr. Sec. E-Struct. Rep. Online* 66 (2010) I68-U147.
- [44] T. An, A. Orera, T. Baikie, J.S. Herrin, R.O. Piltz, P.R. Slater, T.J. White, M.L. Sanjuan, Structural study of the apatite  $\text{Nd}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  by Laue neutron diffraction and single-crystal Raman spectroscopy, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 9416-9423
- [45] T. An, T. Baikie, M. Weyland, J.F. Shin, P.R. Slater, J. Wei, T.J. White, Crystal chemistry analysis of  $\text{Nd}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$  and  $\text{Nd}_8\text{Sr}_2\text{Si}_6\text{O}_{26}$  apatite electrolytes using aberration-corrected scanning transmission electron microscopy and impedance spectroscopy, *Chem. Mater.* 27 (2015) 1217-1222.
- [46] M.G. Zuev, S.Y. Sokovnin, V.G. Il'ves, I.V. Baklanova, A.A. Vasin, Spectral characteristics of nanoamorphous phosphors obtained by evaporation of  $\text{Sr}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : Eu polycrystals, *J. Solid State Chem.* 218 (2014) 164-170.
- [47] Y. Shen, A. Tok, Z. Dong, Synthesis and crystal structures characterization of silicate apatite  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , *J. Am. Soc.* 93(4) (2010) 1176-1182.
- [48] Y. Shen, R. Chen, G.G. Gurzadyan, J. Xu, H. Sun, K.A. Khor, Z. Dong, Fabrication and spectroscopic characterization of  $\text{Ce}^{3+}$  doped  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  translucent ceramics, *Opt. Mater.* 34 (2012) 1155-1160.
- [49] Y. Shen, Synthesis, crystal structures and optical properties of rare earth silicate oxyapatite, School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University: Singapore, 2012. (Tese)
- [50] J. Sokolnicki, E. Zych, Synthesis and spectroscopic investigations of  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  phosphor for white LEDs, *J. Lumin.* 158 (2015) 65-69.
- [51] P. Ptacek, E. Bartonickova, J. Svec, T. Opravil, F. Soukal, J. Wasserbauer, J. Masilko, Preparation, kinetics of sinter-crystallization and properties of hexagonal strontium-yttrate-silicate apatite phase:  $\text{SrY}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ , *Ceram. Int.* 41 (1) (2015) 1779-1795.
- [52] J. Ito, Silicate apatites and oxyapatites, *Am. Mineral.* 53 (1968) 890-907.
- [53] M. Kirm, E. Feldbach, H. Magi, V. Nagirnyi, E. Toldsepp, S. Vielhauer, T. Justel, T. Jansen, N.M. Khaidukov, V.N. Makhov, Silicate apatite phosphors for pc-LED applications. *Proc. Estonian Acad. Sci.* 66 (2017) 383-395.
- [54] P.L. Li, Z.J. Wang, Q.L. Guo, Z.P. Yang, Luminescence and energy transfer of 432nm blue LED radiation-converting phosphor  $\text{Ca}_4\text{Y}_6\text{O}(\text{SiO}_4)_6:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  for warm white LEDs, *RSC Adv.* 5 (2015) 4448-4453.
- [55] G.S. Raju, Y.H. Ko, E. Pavitra, J.S. Yu, J.Y. Park, H.C. Jung, B.K. Moon, Formation of  $\text{Ca}_2\text{Gd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  nanorod bundles based on crystal splitting by mixed solvothermal and hydrothermal reaction methods, *Cryst. Growth Des.* 12 (2012) 960-969.
- [56] M.G. Zuev, V.G. Il'ves, S.Y. Sokovnin, A.A. Vasin, E.Y. Zhuravleva, E. Y., New amorphous nanophosphors obtained by evaporation of silicates and germanates REE, *Pure Appl. Chem.* 89 (2017) 1505-1520.

- [57] M. Higuchi, Y. Masubuchi, S. Nakayama, S. Kikkawa, K. Kodaira, Single crystal growth and oxide ion conductivity of apatite-type rare-earth silicates. *Solid State Ionics* 174 (2004) 73-80.
- [58] X. Li, X. Kuang, J. Sun, Rare earth elements based oxide ion conductors, *Inorg. Chem. Front.* 8 (2021) 1374-1398.
- [59] A. Raveendran, M.T. Sebastian, S. Raman, Applications of microwave materials: A review. *J. Electr. Mater.* 48 (2019) 2601-2634.
- [60] Sebastian, M. T.; Ubic, R.; Jantunen, H., Low-loss dielectric ceramics materials and their properties, *Int. Mater. Rev.* 60 (2015) 392-412.
- [61] M.T. Sebastian, H. Jantunen, H., Low loss dielectric materials for LTCC applications: A review. *Int. Mater. Rev.* 53 (2008) 57-90.
- [62] M.G. Zuev, A.M. Karpov, A.S. Shkvarin, Synthesis and spectral characteristics of  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ : Eu polycrystals. *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 52-58.
- [63] S. Chong, B.J. Riley, E.T. Nienhuis, D. Lee, J.S. McCloy, J. S., Syntheses and crystal structures of rare-earth oxyapatites  $\text{Ca}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = Pr, Tb, Ho, Tm). *J. Chem. Crystall.* (2020) 1-8
- [64] K. Li, J. Fan, M.M. Shang, H.Z. Lian, J. Lin,  $\text{Sr}_2\text{Y}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ :  $\text{Bi}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ : a single-component white-emitting phosphor via energy transfer for UV w-LEDs, *J. Mater. Chem.* 3 (2015) 9989–9998.
- [65] P.T. Udo, Estudo das luminescências de íons terras raras incorporados na matriz vítrea Aluminossilicato de Cálcio. Universidade Estadual de Maringá, 2008. (Tese)
- [66] A.S.S. Camargo, Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de  $\text{Nd}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ . Universidade de São Paulo, 2003. (Tese)
- [67] K.P.F Siqueira, Processamento e investigação das propriedades estruturais e ópticas de electrocerâmicas contendo terras raras. Universidade Federal de Ouro Preto, 2013. (Tese)
- [68] H.J.C. Avila, Desenvolvimento e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em novos complexos tetrakis 8-hidroxiquinolina de terras raras. PUC-Rio, 2012. (Tese)
- [69] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, The spectra of the doubly and triply ionized rare earths, *Appl. Opt.* 2 (1963) 675-686.
- [70] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.J. Lamminmäki, J Hölsä, Extending Dieke's diagram, *J. Lumin.* 87-89 (2000) 1002-1004.
- [71] B.R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Phys. Rev.* 127(3) (1962) 750-761.
- [72] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J. Chem. Phys.* 37 (3) (1962) 511-520.

- [73] G.M. Clark, R. Morley, Inorganic pyro-compounds  $M_a[(X_2O_7)_b]$ , Chem. Soc. Rev. 5 (1976) 269-295.
- [74] G. Jouhet-Vetter, F. Queyroux, Study of some  $Ln_2Ge_2O_7$  compounds ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$ ), Mater. Res. Bull. 10(9) (1975) 1201-1204.
- [75] G. Jouhet-Vetter, F. Queyroux, P. Labbe, M. Goreaud, Détermination structurale de  $Nd_2Ge_2O_7$ , J. Solid State Chem. 45 (1982) 293-302.
- [76] G. Jouhet-Vetter, F. Queyroux, Détermination structurale de la forme de haute température du composé  $La_4[Ge_3O_{10}][GeO_4]$ : analyse comparative des structures tricliniques des germanates de terres rares de formule globale  $Ln_2Ge_2O_7$ , J. Solid State Chem. 73 (1988) 287-297.
- [77] Y.I. Smolin, Determination of the crystal structure of erbium pyrogermanate,  $Er_2Ge_2O_7$ , Sov. Phys. Crystallogr. (1970) 15, 36-37.
- [78] B.M. Wanklyn, Flux growth of the rare earth germanates, J. Mater. Sci. 8 (1973) 649-653.
- [79] G. Bocquillon, J. Padiou, Polymorphisme sous pression de  $Sm_2Ge_2O_7$  et identification de la nouvelle phase H de la serie des digermanates de terres rares, J. Mater. Res. Bull. 15(8) (1980) 1069-1072.
- [80] U.W. Becker, J. Felsche, Phases and structural relations of the rare-earth germanates  $RE_2Ge_2O_7$ ,  $RE = La-Lu$ , J. Less-Common Met. 128 (1987) 269-280.
- [81] R. Shannon, C. Prewitt, Synthesis of pyrosilicates and pyrogermanates having the thortveitite structure, J. Solid State Chem. 2 (1970) 199-202.
- [82] R. Saez-puche, M. Bijkerk, F. Fernandez, E.J. Baran, I.L. Botto, Crystallographic data, vibrational-spectra and magnetic-properties of the lanthanide digermanates  $Ln_2Ge_2O_7$ , J. Alloys Compd. 184 (1992) 25-34.
- [83] D.R. Spink, J.H. Schemel, The development of rare-earth pyrohafnates for power reactor control-rod materials, J. Nucl. Mater. 49 (1974) 1-9.
- [84] L.H. Brixner, Structural and luminescent properties of the  $Ln_2Hf_2O_7$  type rare earth hafnates, Mater. Res. Bull. 19 (1984) 143-149.
- [85] Y. Eagleman, M. Weber, S. Derenzo, Luminescence study study of oxygen vacancies in lanthanum hafnium oxide,  $La_2Hf_2O_7$  Journal of Luminescence, J. Lumin. 137 (2013) 93-97.
- [86] S.K. Gupta, P.S. Ghosh, C. Reghukumar, N. Pathak, R.M. Kadam, Experimental and theoretical approach to account for green luminescence from  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore: exploring the site occupancy and origin of host-dopant energy transfer in  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ , RSC Adv. 6 (2016) 44908-44920.
- [87] J.P. Zuniga, S.K. Gupta, M. Abdou, Y. Mao, Effect of Molten Salt Synthesis Processing Duration on the Photo- and Radioluminescence of UV-, Visible-, and X-ray-Excitable  $La_2Hf_2O_7:Eu^{3+}$  Nanoparticles. Acs Omega, 3 (2018) 7757-7770.

- [88] F. Zhao, P. Guo, G. Li, F. Liao, S. Tian, X. Jing, Luminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  or  $\text{Bi}^{3+}$  activated yttrium germanates, *Mater. Res. Bull.* 38(6) (2003) 931-940.
- [89] L. Pidol, B. Viana, A. Galtayries, P. Dorenbos, Energy levels of lanthanide ions in a  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  host. *Phys. Rev. B*, 72(12) (2005) 1-9.
- [90] J. Trojan-Piegza, J., E. Zych, and M. Kosinska, Fabrication and spectroscopic properties of nanocrystalline  $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Pr}$ , *Radiat. Meas.* 45(3-6) (2010) 432-434.
- [91] R.Y. Yang, M.H. Weng, H. Chen, C. Hsiung, S. Chen, The influence of  $\text{Eu}^{3+}$  doping on photoluminescent properties of red emitting phosphor  $\text{YInGe}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  by microwave assisted and conventional sintering method, *J. Lumin.* 132(2) (2012) 478-483.
- [92] A.K.R. Briffa, R.J. Mason, M.W. Long, Magnetic structure of  $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , *Phys. Rev. B*, 84(9) (2011) 1-11.
- [93] J.S. Gardner, M.J.P. Gingras, J.E. Greedan, Magnetic pyrochlore oxides, *Rev. Mod. Phys.* 82(1) (2010) 53-107.
- [94] L.N. Demianets, A.N. Lobachev, G.A. Emelchenko, *Crystals: Growth, Properties, and Applications*. 4. Organic crystals, germanates, semiconductors, Springer (1980) 101-144.
- [95] T. Gaewdang, J.P. Chaminade, P. Gravereau, A. Garcia, C. Fouassier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, B. Jacquier, Structural investigations and luminescence of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  and  $\text{In}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . *Z. Anorg. Allg. Chem.* 620 (1994) 1965-1970.
- [96] E. A. Juarez-Arellano, L. Bucio, J.L. Ruvalcaba, R. Moreno-Tovar, J.F. Garcia-Robledo, E. Orozco, The crystal structure of  $\text{InYGe}_2\text{O}_7$  germanate. *Z. fur Krist.* 217 (2002) 201-204.
- [97] J.H. Zhan, Y. Bando, J.Q. Hu, L.W. Yin, X.L. Yuan, T. Sekigitchi, D. Golberg, Hollow and polygonous microtubes of monocrystalline indium germanate. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 228-231.
- [98] P. Hidalgo, Y. Wilson, Y. Ortega, J. Piqueras, Synthesis, luminescence and micro-Raman study of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  nanobelts and nanowires, *Mater. Sci. Eng. B -Adv. Funct. Solid-State Mater.* 193 (2015) 164-169.
- [99] S.S. Kim, J.Y. Park, H.S. Kim, H.G. Na, J.C. Yang, S.H. Shim, C. Lee, D. Park, D. Nam, H. Cheong, H.W. Kim, Temperature-controlled synthesis of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  nanowires and their photoluminescence properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 025502.
- [100] S. Park, S. An, C. Jin, C. Lee, Synthesis, structure, and luminescence properties of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7/\text{SnO}_2$  core-shell nanowires, *J. Korean Phys. Soc.* 61 (2012) 843-846.
- [101] Y. Su, S. Li, L. Xu, Y.Q. Chen, Q.T. Zhou, B. Peng, S. Yin, X. Meng, X.M. Liang, Y. Feng, Synthesis and photoluminescence properties of  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  nanobelts, *Nanotechnology.* 17 (2006) 6007-6010.
- [102] Y. Su, X. Meng, S. Li, Y.Q. Chen, L. Xu, Q.T. Zhou, S. Yin, B. Peng, X.M. Liang, Y. Feng, Synthesis of chainlike  $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7/\text{amorphous GeO}_2$  core/Shell nanocables and their luminescence, *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 7 (2007) 4365-4368.

- [103] L.Z. Pei, Y. Yang, Y.Q. Pei, Y.K. Xie, A Review on one-dimensional ternary germanate nanomaterials. *Recent Patents on Nanotechnology* 7 (2013) 93-107.
- [104] C. Jin, S. Park, H. Kim, C. Lee, Enhanced H<sub>2</sub>S gas-sensing properties of Pt-functionalized In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanowires, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 114 (2014) 591-595.
- [105] S. Park, H. Ko, S. Kim, C. Lee, UV-activated room temperature NO<sub>2</sub> gas sensing using In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanofiber sensors, *Mater. Res. Bull.* 58 (2014) 97-101.
- [106] L. Li, P.S. Lee, C.Y. Yan, T.Y. Zhai, X.S. Fang, M.Y. Liao, Y. Koide, Y. Bando, D. Golberg, Ultrahigh-performance solar-blind photodetectors based on individual single-crystalline In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanobelts, *Adv. Mater.* 22 (2010) 5145-5149.
- [107] W. Tian, C.Y. Zhi, T.Y. Zhai, X. Wang, M.Y. Liao, S.L. Li, S.M. Chen, D. Golberg, Y. Bando, Ultrahigh quantum efficiency of CuO nanoparticle decorated In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanobelt deep-ultraviolet photodetectors, *Nanoscale* 4 (2012) 6318-6324
- [108] Q. Liu, Y. Zhou, Y. Ma, Z.G. Zou, Synthesis of highly crystalline In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(En) hybrid sub-nanowires with ultraviolet photoluminescence emissions and their selective photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> into renewable fuel, *RSC. Adv.* 2 (2012) 3247-3250.
- [109] Z. Liu, B. Liang, G. Chen, G. Yu, Z. Xie, L. Gao, D. Chen, G. Z. Shen, Contact printing of horizontally aligned Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> and In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanowire arrays for multi-channel field-effect transistors and their photoresponse performances, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013), 131-137.
- [110] M. Ohtaki, M. Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. *J. Ceram. Soc. Japan* 119 (2011) 770-775.
- [111] A.H. Reshak, S.A. Khan, Electronic structure and optical properties of In<sub>2</sub>X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (X = Si, Ge, Sn) from direct to indirect gap: An ab initio study. *Comput. Mater. Sci.* 78 (2013) 91-97.
- [112] X. Li, X. Zeng, J. Xu, X. Wang, J. Sun, X. Kuang, X. Xing, L. He, S. Deng, Structure, electrical properties and conduction mechanism of new germanate mixed conductors Zn-doped In<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Inorg. Chem. Front.* 2022.
- [113] E.M. Garrity, C.W. Lee, P. Gorai, B. Tellekamp, A. Zakutayev, V. Stevanović, Ternary wide band gap oxides for high-power electronics identified computationally, *ArXiv* 2204 (2022) 09158.
- [114] G.A. Emelchenko, L.N. Demyanets, A.N. Lobachev, Hydrothermal crystal synthesis in the Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-GeO<sub>2</sub>-KF-H<sub>2</sub>O systems., *J. Solid State Chem*, 14(2) ( 1975) 209-215.
- [115] G.A. Bandurkin, G.V. Lysanova, V.A. Krut'ko, M.G. Komova, Cationic networks in the structures of rare earth germanates and borogermanates: typology of cationic networks in the structures of rare earth compounds. *Russ. J. Inorg. Chem.* 55 (2010) 238-246.
- [116] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, U. Grossner, First-principles study on electronic structure, phase stability, and optical properties of In<sub>2</sub>X<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (X= C, Si, Ge or Sn). *Thin Solid Films* 519 (2011) 6561-6567.
- [117] D. L. Zhao, M. Y. Wang, G. J. Xiao, B. Zou, Thinking about the development of high-pressure experimental chemistry, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 7297-7306.

- [118] H.M. Xiang, Y. Xing, F.Z. Dai, H.J. Wang, L. Su, L. Miao, G.J. Zhang, Y.G. Wang, X.W. Qi, L. Yao, H. Wang, B. Zhao, J. Li, Y. Zhou, High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward, *J. Adv. Ceram.* 10 (2021) 385-441.
- [119] F. Vayer, C. Decorse, D. Bérardan, D. Dragoë, N. Dragoë, Investigation of the chemical versatility in high-entropy pyrochlores, *J. Am. Ceram. Soc.* 106 (2023) 2601-2621.
- [120] Y.I. Smolin, Y.F. Shepelev, T.V. Upatova, The germanate radical ( $\text{Ge}_3\text{O}_{10}$ ) in crystals  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 187 (1969) 322-325.
- [121] G.M. Martins, C. Fantini, L.M. Malard, P.O. Coelho, R.L. Moreira, A. Dias, New insights on the structural and optical-vibration properties of noncentrosymmetric lanthanides pyrogermanates. *Ceram. Int.* 46 (2020) 13491-13501.
- [122] D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, Normal mode determination in crystals, *J. Raman Spectrosc.* 10 (1981) 253-2900.
- [123] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co. 1956.
- [124] D.L. Bish, S. Howard, Quantitative phase analysis using the Rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 86-91.
- [125] J. Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Phys. B: Condens. Matter.* 192 (1993) 55-69.
- [126] D.B. Williams, C.B. Carter, *The transmission electron microscope*, Springer, 1996.
- [127] O. Sala, *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. 2ª ed ed. 2008, São Paulo: Editora da Universidade Estadual Paulista.
- [128] T.C. Bicas, A. Fernandes, A. Prasniewski, M.A. Calegari, V.A. Lima, Uso da Espectroscopia de Infravermelho Médio com Transformada de Fourier (IV-TF) e quimiometria para classificação de vinhos e suco de uva, *Brazilian Journal of Food Research*, 8 (2017) 89-97.
- [129] F. Gervais, P. Echegut, In *Incommensurate Phases in Dielectrics*, ed. R. Blinc and A. P. Levanyuk, North Holland, Amsterdam, p. 337, 1986.
- [130] M. Balkanski, Optical properties due to phonons - *Handbook on Semiconductors*, North-Holland, Amsterdam (1980) 497-543.
- [131] V.M. Ferreira, J.L. Batista, S. Kamba, J. Petzelt, Dielectric spectroscopy of  $\text{MgTiO}_3$ -based ceramics in the 109-1014 Hz region, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 5894-5900.
- [132] P. Grosse, V. Offermann, Analysis of reflectance data using the Kramers-Krönig relations, *Appl. Phys.* A52 (1991) 138-144.
- [133] A.E. Morales, E.S. Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, *Rev. Mex. Fís.* 53 (2007) 18-22.

- [134] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* 12 (1931) 593-601.
- [135] G. Kortüm, W. Braun G. Herzog, Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2 (1963) 333-341.
- [136] L. Yang, B. Kruse, Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application. *J. Opt. Soc. Am. A: Opt. Image Sci. Vis.* 21 (2004) 1933-1941.
- [137] J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 37-46.
- [138] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium, *Phys. Status Solidi B*, 15 (1966) 627-637.
- [139] D. Wood, J. Tauc, Weak absorption tails in amorphous semiconductors, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 3144.
- [140] A.P. Moura, L.H. Oliveira, P.F. Pereira, I.L. Rosa, M.S. Li, E. Longo, J.A. Varela Photoluminescent properties of CoMoO<sub>4</sub> nanorods quickly synthesized and annealed in a domestic microwave oven, *Adv. Chem. Engineer. Sci.* 2 (2012) 465.
- [141] J.C. Neves, N.D.S. Mohallem, M.M. Viana, Polydimethylsiloxanes-modified TiO<sub>2</sub> coatings: The role of structural, morphological and optical characteristics in a self-cleaning surface, *Ceram. Int.* 46 (2020) 11606-11616.
- [142] V. Sasca, A. Popa, Band-gap energy of heteropoly compounds containing Keggin polyanion-[PV<sub>x</sub>Mo<sub>12-x</sub>O<sub>40</sub>]<sup>-(3+x)</sup> relates to counter-cations and temperature studied by UV-VIS diffuse reflectance spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 133503.
- [143] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord. Chem. Rev.* 295 (2015) 1-45.
- [144] H. Alhalaby, H. Zaraket, M. Principe, Enhanced Photoluminescence with Dielectric Nanostructures: a Review, *Results in Optics* (2021) 100073.
- [145] C.M. Reddy, B.D.P. Raju, N.J. Sushma, N.S. Dhoble, S.J. Dhoble, A review on optical and photoluminescence studies of RE<sup>3+</sup> (RE = Sm, Dy, Eu, Tb and Nd) ions doped LCZSFB glasses, *Renew. Sust. Energ. Rev.* (51) 2015 566-584.
- [146] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters, G. Weinreich, Generation of optical harmonics, *Phys. Rev. Lett.* 7(4) (1961) 118-120.
- [147] T.H. Kauffmann, N. Kokanyan, M.D. Fontana, Use of Stokes and anti-Stokes Raman scattering for new applications, *J. Raman Spectrosc.* 50 (2019) 418-424.
- [148] S. Guillot, Etude des paramètres principaux gouvernant les propriétés de conduction dans les apatites, électrolytes pour piles SOFC. Université de Lille: France, 2009, 214. (Tese)
- [149] G. Lucazeau, N. Sergent, T. Pagnier, A. Shaula, V. Kharton; F.M.B. Marques, Raman spectra of apatites: La<sub>10-x</sub>Si<sub>6-y</sub>(Al, Fe)<sub>y</sub>O<sub>26±δ</sub>. *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 21-33.

- [150] A.B. Kuz'menko, D. van der Marel, P.J.M. van Bentum, E.A. Tishchenko, C. Presura, A.A. Bush, Infrared spectroscopic study of CuO: Signatures of strong spin-phonon interaction and structural distortion, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094303.
- [151] T. Moller, P. Becker, L. Bohat, J. Hemberger, M. Gruninger, Infrared-active phonon modes in monoclinic multiferroic MnWO<sub>4</sub>, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 155105.
- [152] A.B. Kuz'menko, E.A. Tishchenko, V.G. Orlov, Transverse optic modes in monoclinic a-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J Phys.: Condens. Matter* 8 (1996) 6199
- [153] T.G. Mayerhöfer, J. Popp, Employing spectra of polycrystalline materials for the verification of optical constants obtained from corresponding low-symmetry single crystals, *Appl. Opt.* 46 (2007) 327-334
- [154] K.M. Manu, C. Karthik, L.C. Leu, K.A. Lazar, R. Ubic, M.T. Sebastian, Crystal structure and microwave dielectric properties of LiRE<sub>9</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ceramics (RE = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Er), *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 1504-1511.
- [155] J. Petzelt, S. Kamba, Submillimetre and infrared response of microwave materials: extrapolation to microwave properties, *Mater. Chem. Phys.* **79** (2003) 175-180.
- [156] M.T. Sebastian, R. Ubic, H. Jantunen, *Microwave Materials and Applications*, John Wiley & Sons, 2017.
- [157] D.B. Cruickshank, *Microwave Materials for Wireless Applications*, Artech House, 2011.
- [158] J.I. Viegas, S. Thomas, R.N. Gontijo, A. Righi, R.L. Moreira, A. Dias, Vibrational spectroscopy and intrinsic dielectric properties of Sr<sub>2</sub>RE<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (RE= rare earth) ceramics, *Mater. Res. Bull.* 146 (2022) 111616.
- [159] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent aquo ions. I. Pr<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pm<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, and Tm<sup>3+</sup>, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4424-4442.
- [160] M. Que, Z. Ci, Y. Wang, G. Zhu, Y. Shi, S. Xin Synthesis and luminescent properties of Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(GeO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:RE<sup>3+</sup> (RE<sup>3+</sup>= Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) phosphors, *J. Lumin.*, 144 (2013) 64-68.
- [161] V. Singh, G. Lakshminarayana, N.S. Prabhu, S.D. Kamath, N. Singh, S. Ashraf, Reddish-orange emission from sol-gel derived Sm<sup>3+</sup>-doped Sr<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub> phosphors, *Optik*, 227 (2021) 165935.
- [162] W.J. Gui, X.L. Chen, W. Li, S.Q. Wang, N. Liu, Synthesis and photoluminescence properties of novel Sr<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> oxyapatite phosphors, *Russ. J. Phys. Chem.*, 92 (13) (2018) 2847-2852.
- [163] A.S. Oliveira, B.H.S.T. Silva, M.S. Góes, A. Cuin, H. Souza, L.F.C Oliveira, G.P. Souza, M.A. Schiavon, J.L. Ferrari, Photoluminescence, thermal stability and structural properties of Eu<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup>/Dy<sup>3+</sup> doped apatite-type silicates, *J. Lumin.* 227 (2020) 117500.



- [164] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV.  $\text{Eu}^{3+}$ , *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4450-4455.
- [165] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. II.  $\text{Gd}^{3+}$ , *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4443-4446.
- [166] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. III.  $\text{Tb}^{3+}$ , *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 4447-4449.
- [167] Q. Liu, M. Wu, B. Chen, X. Huang, M. Liu, Y. Liu, K. Su, X. Min, R. Mi, Z. Huang, Optical thermometry based on fluorescence intensity ratio of  $\text{Dy}^{3+}$ -doped oxysilicate apatite warm white phosphor, *Ceram. Int.*, 49 (2023) 4971-4978.
- [168] A.A. Vasin, M.G. Zuev, I.D. Popov, I.V. Baklanova, D.G. Kellerman, E.V. Zabalotskaya, J.G. Zajnulín, N.I. Kadyrova. High-pressure  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$  reduction in a matrix with the structure of apatite silicate. *Russ. J. Phys. Chem.* 94 (2020) 2467-2473.
- [169] I. Gerard, J.C. Krupa, E. Simoni, P. Martin, Investigation of charge transfer  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  and  $\text{F}^- \rightarrow \text{Ln}^{3+}$  in  $\text{LaF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$  and  $\text{YF}_3:(\text{Ln}^{3+}, \text{O}^{2-})$  systems, *J. Alloys Compd.* 207 (1994) 120-127.
- [170] P. Dorenbos, Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies, *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) 8417-8434.
- [171] P. Dorenbos, A Review on How Lanthanide impurity levels change with chemistry and structure of inorganic compounds, *J. Solid State Sci. Technol.* 2 (2013) R3001-R3011.
- [172] Y. Zhang, Z. Xiao, T. Kamiya, H. Hosono, Electron confinement in channel spaces for one-dimensional electrified, *Journal Phys. Chem. Lett.*, 6 (2015) 4966-4971.
- [173] A.N. Kumar, D.M. Jnaneshwara, C.R. Ravikumar, M.R. Anil Kumar, H.C. Ananda Murthy, T.R. Shashi Shekhar, A.A. Jahagirdar,  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}:\text{Tb}^{3+}$  nanomaterial; its photocatalytic and electrochemical sensor activities on Disperse Orange and Fast Blue dyes, *Sens. Int.* 2 (2021) 100076.
- [174] H.K. Liu, L.B. Liao, Y.Y. Zhang, S.M. Aksenov, N. Liu, Q.F. Guo, D.V. Deyneko, T.Y. Wang, L.F. Mei, C.H. Sun, Computational analysis of apatite-type compounds for band gap engineering: DFT calculations and structure prediction using tetrahedral substitution, *Rare Met.* 40 (2021) 3694-3700.
- [175] G. Blasse, Vibronic transitions in rare earth spectroscopy, *Int. Rev. Phys. Chem.* 11 (1992) 71-100.
- [176] G.M. Martins, K.P.F. Siqueira, C. fantini, R.L. Moreira, A. Dias, New insight on the use of diffuse reflectance spectroscopy for the optical characterization of  $\text{Ln}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  (Ln=lanthanides) pyrogermanates, *J. Lumin.* 238 (2021) 118312.
- [177] P. Dorenbos, The  $\text{Eu}^{3+}$  charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds, *J. Lumin.* 111 (2005) 89-104.

- [178] D. Kim, D. Park, N. Oh, J. Kim, S.J. Kim, S. Kim, J.C. Park, Luminescent properties of rare earth fully activated apatites,  $\text{LiRE}_9(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  (RE = Ce, Eu, and Tb): site selective crystal field effect, *Inorg. Chem.* 54 (2015) 1325–1336.
- [179] A. Rout, S. Agrawal, Electronic and spectroscopic studies of rare earth doped yttrium strontium silicate fluorapatite compound. *Opt. Laser Technol.* 152 (2022) 108108.
- [180] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272-1276.
- [181] R.F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, Springer Science & Business Media, 2011.
- [182] R.L. Moreira, R.P.S. Lobo, A. Dias, Infrared dispersion analysis and Raman scattering spectra of taurine single crystals, *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Biomolec. Spectrosc.* 188 (2018) 276-284.
- [183] F. Shi, H. Dong, Correlation of crystal structure, dielectric properties and lattice vibration spectra of  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  solid solutions. *Dalton Trans.* 40 (2011) 6659-6667.
- [184] C.L. Diao, C.H. Wang, N.N. Luo, Z.M. Qi, T. Shao, Y.Y. Wang, J. Lu, Q.C. Wang, X.J. Kuang, L. Fang, F. Shi, X.P. Jing, First-principle calculation and assignment for vibrational spectra of  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$  microwave dielectric ceramic, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 114103.
- [185] C.L. Diao, C.H. Wang, N.N. Luo, Z.M. Qi, T. Shao, Y.Y. Wang, J. Lu, F. Shi, X.P. Jing, First-principle calculation and assignment for vibrational spectra of  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  Microwave dielectric ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 2898-2905.
- [186] C. Xing, J. Li, H. Chen, H. Qiao, J. Yang, H. Dong, H. Sun, J. Wang, X. Yin, Z. Qi, F. Shi, Phonon characteristics, crystal structure, and intrinsic properties of a Y  $(\text{Mg}_{1/2}\text{Sn}_{1/2})\text{O}_3$  ceramic, *RSC Adv.* 7 (2017) 35305–35310.
- [187] C. Xing, J. Li, J. Wang, H. Chen, H. Qiao, X. Yin, Q. Wang, Z. Qi, F. Shi, Internal relations between crystal structures and intrinsic properties of nonstoichiometric  $\text{Ba}_{1+x}\text{MoO}_4$  ceramics, *Inorg. Chem.* 57 (2018) 7121–7128.
- [188] E.C. Xiao, Z. Cao, J. Li, X.H. Li, M. Liu, Z. Yue, Y. Chen, G. Chen, K. Song, H. Zhou, F. Shi, Crystal structure, dielectric properties, and lattice vibrational characteristics of  $\text{LiNiPO}_4$  ceramics sintered at different temperatures, *J. Am. Ceram. Soc.* 103 (2020) 2528–2539.
- [189] E.C. Xiao, J. Li, J. Wang, C. Xing, M. Guo, H. Qiao, Q. Wang, Z. Qi, G. Dou, F. Shi, Phonon characteristics and dielectric properties of  $\text{BaMoO}_4$  ceramic, *J. Materiomics* 4 (2018) 383–389.
- [190] J.I. Viegas, R.L. Moreira, A. Dias, Optical-vibration and intrinsic dielectric properties of low-k high-Q  $\text{Zn}_2\text{GeO}_4$  ceramics, *J. Phys. Chem. Solid.* 148 (2021), 109693.
- [191] J.I. Viegas, R.L. Moreira, A. Dias, Optical-vibration properties of  $\text{Li}_2\text{ZnGeO}_4$  dielectric ceramics, *Vib. Spectrosc.* 110 (2020), 103130.

- [192] J.I. Viegas, R.L. Moreira, A. Dias, Polarized Raman scattering and infrared dispersion analysis of  $\text{Na}_2\text{ZnGeO}_4$  ceramics, *J. Raman Spectrosc.* 51 (2020) 1372–1382.
- [193] R.L. Moreira, J.I. Viegas, A. Dias, Raman and infrared spectroscopic studies of  $\text{LaTaTiO}_6$  polymorphs, *J. Alloys Compd.* 710 (2017) 608–615.
- [194] A. Dias, J.I. Viegas, R.L. Moreira, Synthesis and  $\mu$ -Raman scattering of Ruddlesden-Popper ceramics  $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$  and  $\text{Sr}_2\text{LaAlTiO}_7$ , *J. Alloys Compd.* 725 (2017) 77–83.
- [195] D.R. Rittman, K.M. Turner, S. Park, A.F. Fuentes, J.Y. Yan, R.C. Ewing, W.L. Mao, High-pressure behavior of  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  pyrochlore (A=Eu, Dy; B=Ti, Zr), *J. Appl. Phys.* 121 (2017) 045902.
- [196] M.I. Aroyo, J.M. Perez-Mato, D. Orobengoa, E. Tasci, G. de la Flor, A. Kirov, Crystallography online: Bilbao crystallographic server, *Bulg. Chem. Commun.* 43 (2011) 183-197.
- [197] P. Guyot-Sionnest, Y.R. Shen, Bulk contribution in surface second-harmonic generation, *Phys. Rev. B* 38(12) (1988) 7985-7989.
- [198] Y.R. Shen, Surface second harmonic generation: a new technique for surface studies, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 16 (1986) 69-86.
- [199] P. Colomban, C. Truong, Non-destructive Raman study of the glazing technique in lustre potteries and faience (9-14th centuries): silver ions, nanoclusters, microstructure and processing. *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 195-207.
- [200] J.M.H. Ramirez, P. Colomban, A. Bunsell, Micro-Raman study of the fatigue fracture and tensile behaviour of polyamide (PA 66) fibres, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 1063-10722.
- [201] E. Dedic, J.D. Miller, T.R. Meyer, Dual-pump vibrational/rotational femtosecond/picosecond coherent anti-Stokes Raman scattering temperature and species measurements, *Opt. Lett.* 39 (2014) 6608-6611.
- [202] V.A. Chernychev, V.P. Petrov, Phonon Spectrum of  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ : Ab Initio Calculation, *Phys. Solid State*, 64 (2022) 234-247.
- [203] Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Dysprosium cerate nanostructures: facile synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties, *J. Rare Earths* 35 (2017) 805–812.
- [204] Z. Salehi, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, New simple route to prepare  $\text{Dy}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  nanostructures: structural and photocatalytic studies, *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 218–224.
- [205] M.S. Morassaei, S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari,  $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  nanostructures: new facile Pechini preparation, characterization, and investigation of their photocatalytic degradation of methyl orange dye, *Adv. Powder Technol.* 28 (2017) 697–705.

[206] W. Zhang, Z. Ma, L. Du, H. Li, Role of PEG4000 in sol-gel synthesis of  $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  photocatalyst for enhanced activity, *J. Alloys Compd.* 704 (2017) 26–31.

## ANEXO A – Artigos publicados

As publicações relacionadas ao presente trabalho estão listadas a seguir em ordem cronológica de publicação com o respectivo link para acesso virtual:

- ✓ J. I. Viegas, G. M. Martins, A. Dias, Diffuse reflectance and photoluminescence spectroscopic investigations of  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE}$  = rare earth) apatites, *Physica Scripta* 99 (2024) 015925  
DOI: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad1456>
- ✓ J. I. Viegas, A. J. B. dos Santos, W. Paraguassu, R. L. Moreira, A. Dias, Optical-vibration properties and pressure-induced phase transition in  $(\text{In},\text{Sc})_2\text{Ge}_2\text{O}_7$  pyrogermanates, *Ceramics International* 49 (2023) 25185–25198.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.050>.
- ✓ J. I. Viegas, S. Thomas, R. N. Gontijo, A. Righi, R. L. Moreira, A. Dias, Vibrational spectroscopy and intrinsic dielectric properties of  $\text{Sr}_2\text{RE}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  ( $\text{RE}$  = rare earth) ceramics, *Materials Research Bulletin* 146 (2022) 111616.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111616>.

Os resultados apresentados que foram submetidos para publicação estão listados a seguir:

- ✓ J. I. Viegas, G. M. Martins, R. L. Moreira, A. Dias, Crystal phase evolution in the  $\text{Sc}_{2-x}\text{La}_x\text{Ge}_2\text{O}_7$  pyrogermanate system. *Journal of Alloys and Compounds*, versão revisada submetida em 11 de fevereiro de 2024.

## ANEXO B – Material complementar

As tabelas completas com dados do refinamento Rietveld serão apresentadas neste tópico para que informações adicionais possam ser consultadas e a validade dos resultados possa ser conferida.

**Tabela A1.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_2\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i>			
		$a=6,553830 \text{ \AA}$	$\alpha=90,000^\circ$		
		$V = 272,544 \text{ \AA}^3$	$b=8,692350 \text{ \AA}$	$\beta=102,536^\circ$	
			$c=4,900980 \text{ \AA}$	$\gamma=90,000^\circ$	
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,30769	0	0,5
Ge1	4i	0,23425	0	0,40449	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,42177	0	0,74651	0,5
O3	8j	0,23769	0,17812	0,20438	1

$R_p=14,8$ ;  $R_{wp}=17,0$ ;  $R_e= 5,82$

**Tabela A2.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,99}\text{La}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,99}\text{La}_{0,01}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i>			
		$a=6,558711 \text{ \AA}$	$\alpha=90,000^\circ$		
		$V = 272,863 \text{ \AA}^3$	$b=8,695321 \text{ \AA}$	$\beta=102,543^\circ$	
			$c=4,901530 \text{ \AA}$	$\gamma=90,000^\circ$	
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,30771	0	0,49935
La1	4g	0	0,30771	0	0,00065
Ge1	4i	0,23412	0	0,40439	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,42245	0	0,74715	0,5
O3	8j	0,23782	0,17813	0,20459	1

$R_p=15,2$ ;  $R_{wp}=17,2$ ;  $R_e= 5,89$

**Tabela A3.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,98}\text{La}_{0,02}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,98}\text{La}_{0,02}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i> $a=6,561030 \text{ \AA}$ $\alpha=90,000^\circ$ $b=8,695190 \text{ \AA}$ $\beta=102,532^\circ$ $V = 272,918 \text{ \AA}^3$ $c=4,900640 \text{ \AA}$ $\gamma=90,000^\circ$			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,30768	0	0,49948
La1	4g	0	0,30768	0	0,00052
Ge1	4i	0,23412	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,42215	0	0,74683	0,5
O3	8j	0,23789	0,17813	0,20469	1

$R_p=15,1$ ;  $R_{wp}=16,8$ ;  $R_e= 6,05$

**Tabela A4.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,96}\text{La}_{0,04}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,96}\text{La}_{0,04}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i> $a=6,562941 \text{ \AA}$ $\alpha=90,000^\circ$ $b=8,694131 \text{ \AA}$ $\beta=102,513^\circ$ $V = 272,871 \text{ \AA}^3$ $c=4,898611 \text{ \AA}$ $\gamma=90,000^\circ$			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,30764	0	0,49109
La1	4g	0	0,30764	0	0,00891
Ge1	4i	0,23417	0	0,4045	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,42186	0	0,74656	0,5
O3	8j	0,23782	0,17819	0,20466	1

$R_p=15,4$ ;  $R_{wp}=16,8$ ;  $R_e= 6,34$

**Tabela A5.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,90}\text{La}_{0,10}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,90}\text{La}_{0,10}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i>			
		$a=6,576988 \text{ \AA}$	$\alpha=90,000^\circ$		
		$b=8,701989 \text{ \AA}$	$\beta=102,491^\circ$		
		$V = 273,735 \text{ \AA}^3$	$c=4,898780 \text{ \AA}$	$\gamma=90,000^\circ$	
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,47793
La1	4g	0	0,3073	0	0,02207
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

$R_p=19,9$ ;  $R_{wp}=21,2$ ;  $R_e= 6,97$

**Tabela A6.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,80}\text{La}_{0,20}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,80}\text{La}_{0,20}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) $Z = 2$		<i>Cell Parameters</i>			
		$a=6,582221 \text{ \AA}$	$\alpha=90,000^\circ$		
		$b=8,701894 \text{ \AA}$	$\beta=102,467^\circ$		
		$V = 273,846 \text{ \AA}^3$	$c=4,896490 \text{ \AA}$	$\gamma=90,000^\circ$	
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,30756	0	0,45482
La1	4g	0	0,30756	0	0,04518
Ge1	4i	0,23404	0	0,40423	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,42164	0	0,74646	0,5
O3	8j	0,23843	0,1794	0,20524	1

$R_p=23,8$ ;  $R_{wp}=26,6$ ;  $R_e= 7,66$



**Tabela A7.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,60}\text{La}_{0,40}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Monoclinic $C2/m$ (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i>		a=6,585811 Å	$\alpha=90,000^\circ$
		V = 273,854 Å <sup>3</sup>		b=8,700363 Å	$\beta=102,469^\circ$
				c=4,894845 Å	$\gamma=90,000^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
La	4g	0	0,3073	0	0
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

$$R_p=39,1; R_{wp}=43,0; R_e= 8,67$$

**Tabela A8.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{1,20}\text{La}_{0,80}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{1,20}\text{La}_{0,80}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic $P-1$ (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,006569 Å	$\alpha=94,168^\circ$
		V = 631,634 Å <sup>3</sup>		b=7,063057 Å	$\beta=90,183^\circ$
				c=12,799363 Å	$\gamma=91,004^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1

O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

<b>Sc<sub>1,20</sub>La<sub>0,80</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Monoclinic <i>C2/m</i> (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i>		a=6,578815 Å	α=90,000°
		V = 273,628 Å <sup>3</sup>		b=8,692485 Å	β=102,434 °
				c=4,889791 Å	γ=90,000 °
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

R<sub>p</sub>=24,4; R<sub>wp</sub>=32,7; R<sub>e</sub>= 7,24

**Tabela A9.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para ScLaGe<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

ScLaGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,008559 Å	α=94,188 °
		V = 632,030 Å <sup>3</sup>		b=7,064924 Å	β=90,159 °
				c=12,800775 Å	γ=91,028 °
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1

O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

ScLaGe <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
Monoclinic C2/m (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i> a=6,589220 Å    α=90,000° b=8,712249 Å    β=102,374° V = 274,583 Å <sup>3</sup> c=4,896846 Å    γ=90,000°			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

$$R_p=19,0; R_{wp}=21,6; R_e= 8,66$$

**Tabela A20.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para Sc<sub>0,80</sub>La<sub>1,20</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Sc <sub>0,80</sub> La <sub>1,20</sub> Ge <sub>2</sub> O <sub>7</sub>					
Triclinic P-1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i> a=7,003741 Å    α=94,167° b=7,061707 Å    β=90,163° V = 631,317 Å <sup>3</sup> c=12,800569 Å    γ=91,016°			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1

Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

<b>Sc<sub>0,80</sub>La<sub>1,20</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Monoclinic C2/m (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i>		a=6,587224 Å	α=90,000°
		V = 274,222 Å <sup>3</sup>		b=8,721069 Å	β=102,168°
				c=4,892033 Å	γ=90,000°
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

R<sub>p</sub>=18,5; R<sub>wp</sub>=21,9; R<sub>e</sub>= 7,79

**Tabela A13.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{0,74}\text{La}_{1,26}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{0,74}\text{La}_{1,26}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>			
		a=7,003741 Å	$\alpha=94,167^\circ$		
		V = 631,317 Å <sup>3</sup>	b=7,061707 Å	$\beta=90,163^\circ$	
			c=12,800569 Å	$\gamma=91,016^\circ$	
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1

O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

<b>Sc<sub>0,74</sub>La<sub>1,26</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Monoclinic <i>C2/m</i> (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i> a=6,587224 Å    α=90,000° b=8,721069 Å    β=102,168° V = 274,222 Å <sup>3</sup> c=4,892033 Å    γ=90,000°			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

R<sub>p</sub>=24,6; R<sub>wp</sub>=30,8; R<sub>e</sub>= 7,49

**Tabela A42.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para Sc<sub>0,68</sub>La<sub>1,32</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<b>Sc<sub>0,68</sub>La<sub>1,32</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P-1</i> (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i> a=7,004650 Å    α=94,172° b=7,064734 Å    β=90,165° V = 631,644 Å <sup>3</sup> c=12,800071 Å    γ=90,999°			
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1

O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

<b>Sc<sub>0,68</sub>La<sub>1,32</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Monoclinic <i>C2/m</i> (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i>		a=6,587224 Å	α=90,000°
		V = 274,222 Å <sup>3</sup>		b=8,721069 Å	β=102,168 °
				c=4,892033 Å	γ=90,000 °
<b>Atom</b>	<b>Wyckoff site</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Z</b>	<b>Occupancy</b>
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

R<sub>p</sub>=24,0; R<sub>wp</sub>=29,6; R<sub>e</sub>= 7,18



**Tabela A53.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{0,60}\text{La}_{1,40}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{0,60}\text{La}_{1,40}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,0055803 Å	$\alpha=94,166^\circ$
		V = 631,129 Å <sup>3</sup>		b=7,062263 Å	$\beta=90,156^\circ$
				c=12,791931 Å	$\gamma=91,006^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1

O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

<b>Sc<sub>0,60</sub>La<sub>1,40</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Monoclinic <i>C2/m</i> (#12) Z = 2		<i>Cell Parameters</i>		a=6,587201 Å	α=90,000°
		V = 274,333 Å <sup>3</sup>		b=8,712851 Å	β=102,375°
				c=4,893590 Å	γ=90,000°
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
Sc1	4g	0	0,3073	0	0,5
Ge1	4i	0,2342	0	0,4044	0,5
O1	2c	0	0	0,5	0,25
O2	4i	0,4226	0	0,7481	0,5
O3	8j	0,2377	0,1794	0,2042	1

$$R_p=17,3; R_{wp}=21,2; R_e=7,47$$

**Tabela A64.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para Sc<sub>0,54</sub>La<sub>1,46</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

<b>Sc<sub>0,54</sub>La<sub>1,46</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P-1</i> (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,029812 Å	α=94,018°
		V = 632,616 Å <sup>3</sup>		b=7,060740 Å	β=90,383°
				c=12,779585 Å	γ=91,148°
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1

Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$R_p=37,7$ ;  $R_{wp}=43,3$ ;  $R_e=9,80$

**Tabela A75.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $Sc_{0,48}La_{1,52}Ge_2O_7$ .

<b>Sc<sub>0,48</sub>La<sub>1,52</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2)		<i>Cell Parameters</i>		$a=7,028537 \text{ \AA}$	$\alpha=94,013^\circ$
Z = 4		V = 632,778 $\text{\AA}^3$		$b=7,06359 \text{ \AA}$	$\beta=90,354^\circ$
				$c=12,779794 \text{ \AA}$	$\gamma=91,126^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1

La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

---

$R_p=32,0$ ;  $R_{wp}=37,3$ ;  $R_e= 9,40$

**Tabela A86.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{0,40}\text{La}_{1,60}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{0,40}\text{La}_{1,60}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,000813 Å	$\alpha=94,130^\circ$
		V = 628,399 Å <sup>3</sup>		b=7,053876 Å	$\beta=90,143^\circ$
				c=12,760146 Å	$\gamma=90,981^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1

O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$$R_p=12,5; R_{wp}=15,7; R_e= 7,07$$

**Tabela A97.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $Sc_{0,20}La_{1,80}Ge_2O_7$ .

<b>Sc<sub>0,20</sub>La<sub>1,80</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2)		<i>Cell Parameters</i>		a=7,008983 Å	α=94,003 °
Z = 4		V = 628,548 Å <sup>3</sup>		b=7,053772 Å	β=90,177 °
				c=12,746337 Å	γ=90,943 °
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1

O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$$R_p=10,8; R_{wp}=12,4; R_e= 7,89$$

**Tabela A108.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $Sc_{0,10}La_{1,90}Ge_2O_7$ .

<b>Sc<sub>0,10</sub>La<sub>1,90</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2)		<i>Cell Parameters</i>		a=7,014365 Å	α=93,969 °
Z = 4		V = 629,533 Å <sup>3</sup>		b=7,057927 Å	β=90,195 °
				c=12,748467 Å	γ=90,933 °
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1

O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$$R_p=9,38; R_{wp}=10,5; R_e= 7,60$$

**Tabela A119.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $Sc_{0,04}La_{1,96}Ge_2O_7$ .

<b>Sc<sub>0,04</sub>La<sub>1,96</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2)		<i>Cell Parameters</i>		a=7,015831 Å	α=93,921 °
Z = 4		V = 629,536 Å <sup>3</sup>		b=7,058142 Å	β=90,203 °
				c=12,744712 Å	γ=90,924 °
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1



Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$R_p=10,1$ ;  $R_{wp}=11,4$ ;  $R_e= 7,85$

**Tabela A20.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $Sc_{0,02}La_{1,98}Ge_2O_7$ .

<b><math>Sc_{0,02}La_{1,98}Ge_2O_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2)		<i>Cell Parameters</i>		a=7,019547 Å	$\alpha=93,813^\circ$
Z = 4		V = 629,692 Å <sup>3</sup>		b=7,058711 Å	$\beta=90,213^\circ$
				c=12,738505 Å	$\gamma=90,929^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1

La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

---

$R_p=10,3$ ;  $R_{wp}=11,9$ ;  $R_e= 7,81$

**Tabela A212.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{Sc}_{0,01}\text{La}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{Sc}_{0,01}\text{La}_{1,99}\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,021360 Å	$\alpha=93,815^\circ$
		V = 630,112 Å <sup>3</sup>		b=7,060788 Å	$\beta=90,209^\circ$
				c=12,739953 Å	$\gamma=90,919^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1
O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1

O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

$$R_p=10,6; R_{wp}=12,3; R_e= 7,68$$

**Tabela A22.** Coordenadas atômicas e parâmetros refinados juntamente com os fatores R obtidos após refinamento Rietveld do padrão de difração para  $\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ .

<b><math>\text{La}_2\text{Ge}_2\text{O}_7</math></b>					
Triclinic <i>P</i> -1 (#2) Z = 4		<i>Cell Parameters</i>		a=7,03292 Å	$\alpha=93,655^\circ$
		V = 630,935 Å <sup>3</sup>		b=7,06154 Å	$\beta=90,236^\circ$
				c=12,73186 Å	$\gamma=90,889^\circ$
Atom	Wyckoff site	X	Y	Z	Occupancy
La1	2i	0,33358	0,82815	0,107	1
La2	2i	0,66642	0,17185	0,893	1
La3	2i	0,63302	0,76214	0,37147	1
La4	2i	0,36698	0,23786	0,62853	1
La5	2i	0,11914	0,0858	0,3614	1
La6	2i	0,88086	0,9142	0,6386	1
La7	2i	0,05006	0,33171	0,11747	1
La8	2i	0,94994	0,66829	0,88253	1
Ge1	2i	0,85229	0,37889	0,61463	1
Ge2	2i	0,14771	0,62111	0,38537	1
Ge3	2i	0,62485	0,26563	0,40236	1
Ge4	2i	0,37515	0,73437	0,59764	1
Ge5	2i	0,51065	0,32693	0,17231	1
Ge6	2i	0,48935	0,67307	0,82769	1
Ge7	2i	0,84411	0,85152	0,11686	1
Ge8	2i	0,15589	0,14848	0,88314	1
O1	2i	0,00371	0,01203	0,18362	1
O2	2i	0,99629	0,98797	0,81638	1
O3	2i	0,00597	0,66678	0,07968	1
O4	2i	0,99403	0,33322	0,92032	1
O5	2i	0,6518	0,78461	0,19156	1
O6	2i	0,3482	0,21539	0,80844	1
O7	2i	0,7521	0,90247	0,99506	1
O8	2i	0,2479	0,09753	0,00494	1
O9	2i	0,92716	0,58622	0,68391	1
O10	2i	0,07284	0,41378	0,31609	1
O11	2i	0,03454	0,22883	0,56693	1
O12	2i	0,96546	0,77117	0,43307	1
O13	2i	0,70819	0,22205	0,68383	1

O14	2i	0,29181	0,77795	0,31617	1
O15	2i	0,70097	0,434	0,50625	1
O16	2i	0,29903	0,566	0,49375	1
O17	2i	0,64553	0,50926	0,8739	1
O18	2i	0,35447	0,49074	0,1261	1
O19	2i	0,62728	0,86403	0,78761	1
O20	2i	0,37272	0,13597	0,21239	1
O21	2i	0,29841	0,71946	0,91062	1
O22	2i	0,70159	0,28054	0,08938	1
O23	2i	0,39469	0,57767	0,69968	1
O24	2i	0,60531	0,42233	0,30032	1
O25	2i	0,58526	0,83609	0,5548	1
O26	2i	0,41474	0,16391	0,4452	1
O27	2i	0,22221	0,9191	0,62072	1
O28	2i	0,77779	0,0809	0,37928	1

---

$R_p=15,6$ ;  $R_{wp}=20,9$ ;  $R_e= 7,97$