



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

TESE DE DOUTORADO

Estrutura e Fotoluminescência do Sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$

Soraia Carvalho de Souza

**João Pessoa – PB – Brasil
Março / 2009**



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

TESE DE DOUTORADO

Estrutura e Fotoluminescência do Sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$

Soraia Carvalho de Souza *

**Tese de Doutorado
apresentada como requisito
para obtenção do título de
doutora em química pela
Universidade Federal da
Paraíba.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

2º Orientador: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

*** Bolsista: CNPq**

**João Pessoa – PB – Brasil
Março / 2009**

S729e Souza, Soraia Carvalho de.
Estrutura e fotoluminescência do sistema $\text{SrSnO}_3: \text{Nd}^{3+}$ /
Soraia Carvalho de Souza.- João Pessoa, 2009.
148f. : il.
Orientadores: Iêda Maria Garcia dos Santos, Antônio
Gouveia de Souza
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN/DQ
1. Química. 2. SrSnO_3 . 2. Perovskita. 3. Método dos
Precursores poliméricos. 4. Neodímio. 5. Fotoluminescência.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

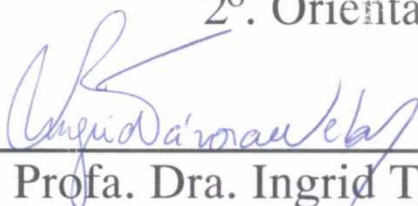
Tese de doutorado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutora em Química.

Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

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



Prof. Dra. Ingrid Távora Weber
Examinadora



Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento
Examinador



Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotônio
Examinador



Prof. Dr. Luiz Edmundo Bastos Soledade
Examinador

*"Livros não mudam o
mundo, quem muda o mundo
são as pessoas.
Os livros só mudam as
pessoas".*

(Mário Quintana)

“Estudar sempre!

**O estudo liberta da ignorância e favorece a
criatura com discernimento.**

**O estudo e o trabalho são as asas que facilitam
a evolução do ser.**

**O conhecimento é um bem que, por mais que
seja armazenado, jamais toma qualquer
espaço. Pelo contrário, faculta mais ampla
facilidade para novas aquisições.**

O homem que ignora, caminha às escuras.”

Joanna de Ângelis

Dedicatória

*Aos meus pais,
irmãos e meus
queridos sobrinhos,
Kauan Arthur e
Karolina.*

*>>> meu alicerce e
razão de tudo! <<<*

Agradecimentos

A Deus, infinitamente bom, que me concedeu o benefício deste aprendizado.

Considerando esta tese como resultado de uma caminhada que não começou na UFPB, agradecer pode não ser tarefa fácil, nem justa. Para não correr o risco da injustiça, agradeço de antemão a todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para a construção de quem sou hoje.

E agradeço, particularmente, a algumas pessoas pela contribuição direta na construção deste trabalho:

Aos meus pais, irmãos, sobrinhos e a toda minha família que, com muito carinho, força, incentivo e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa importante de minha vida;

À minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela grandiosa orientação e principalmente estímulo, amizade, confiança e inspiração no amadurecimento dos meus conhecimentos e conceitos que me levaram a execução e conclusão desta tese, bem como de todos os outros trabalhos durante esses oito anos de convivência;

Ao professor e co-orientador Dr. Antonio Gouveia de Souza, pela confiança transmitida, pelo apoio e atenção nesses nove anos de convivência;

Aos meus queridos e inestimáveis amigos do LACOM e da UFPB: Albaneide, Alessandra, Ana Paula, Anderson, Andinho, André, Andréa, André Nano, Camila, Carlos, Carol, Christiano, Danniely, Evaneide, Gabriel, Geórgia, Geuza, Glauco, Hanny, Hebert, Herbet, Jaílson Alexandre, Jeffersson, José Carlos Jr, Joselma, Lidiane, Lúcia, Luzeni,

Manoel, Márcia, Marcos, Marileide, Mary, Maurinês, Nataly, Natan, Poliana, Raphael, Raul, Rebeca, Renata, Roberlucia, Rodrigo, Ronde, Rosa, Samara, Sara, Sayonara, Thalita e Vasco **pelo incentivo que sempre me proporcionaram durante todo o trabalho, tanto nesta pesquisa quanto no nosso cotidiano**; bem como aos diversos amigos e colegas que tive a felicidade de conhecê-los nos laboratórios, nas disciplinas, nos congressos, corredores... engrandecendo a jornada;

Em especial a professora Dra. Marta Célia pela amizade que se construiu para além dos espaços da universidade;

Ao professor Dr. Soledade pelas importantes contribuições, discussões e convivência harmoniosa durante esses anos;

Aos professores e alunos da UEPB/CG que convivi durante o período em que trabalhei como professora substituta;

Aos professores Dra. Marta Maria, Dr. Sávio e Dr. Marcelo Rodrigues pelos anos de pesquisa e companheirismo;

Aos técnicos Rogério (IV e UV-Vis), Sr. Itânio (DRX) e Lúcia (TG/DTA); e o doutorando Fagner (IV na central analítica da UFPB) pelas execuções das numerosas análises e pelo inestimável apoio e compreensão;

Ao professor Dr. Elson Longo e toda sua equipe, em especial, a Dra Elaine pela execução das análises de fotoluminescência e micro-Raman no LIEC /UFSCar e na USP;

Aos professores do Departamento de pós-graduação em Química da UFPB e ao prof. Dr. Jackson que sempre demonstraram compreensão no decorrer desses anos de ensino e pesquisa;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora agradeço as contribuições, sugestões e críticas;

Aos secretários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e glória e do LACOM, Adriane e Juciana pela amizade;

Aos órgãos CNPq, pelo apoio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho, FINEP e CAPES pela ajuda e incentivo que vem proporcionando ao LACOM;

Enfim, a quem tenha contribuído de algum modo com a conclusão da minha tese.

Muitíssimo GRATA!!!

"De nada adianta a liberdade, se não temos a liberdade de errar." (Gandhi)

Estrutura e Fotoluminescência do Sistema $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$

Soraia Carvalho de Souza; Orientadores: Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB).

Perovskitas ABO_3 contendo elementos terras-raras podem ser consideradas materiais estratégicos devido às propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas, catalíticas, de transporte e muitas outras. Materiais estanatos tem contribuído para fortalecer essas pesquisas, por apresentar ampla aplicação tecnológica. O interesse pelo cátion Nd^{3+} é devido a configuração eletrônica envolvendo o nível 4f com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz em aproximadamente 1060 nm (atribuída à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Neste trabalho foram obtidos os pós SrSnO_3 dopados com Nd^{3+} com diferentes percentagens em mol (0,0; 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0) substituindo tanto o formador (Sn^{4+}) quanto o modificador (Sr^{2+}) de rede, obtidos pelo método dos precursores poliméricos e tratados em atmosfera oxidante entre 250 e 700°C e depois caracterizados. Utilizou-se as técnicas de análise térmica (TG e DTA), difração de raios-X (DRX), difração de raios-X de alta temperatura (DRXAT), espectroscopia de absorção na região do infravermelho, espectroscopia de UV/Visível e espectroscopia micro-Raman e fotoluminescência. A ordem a longo alcance já foi observada depois da calcinação a 250 °C, com cristalização da fase perovskita. A quantidade de carbonatos diminui com o aumento da temperatura, como mostrado pelos espectros de IR. Apesar disso, a alta desordem a curto alcance foi observada para amostras calcinadas abaixo de 600 °C, como indicado pela cauda de Urbach nos espectros de UV-vis. Espectros de UV-vis mostraram três transições eletrônica característica de Nd^{3+} . Depois de calcinação a 250 °C, a região do modificador de rede não apresenta ordem, mas uma banda larga já observada na região do formador, indicando que os poliedros SnO_6 já foram formados. Estes poliedros provavelmente foram unidos um ao outro, mas sem a inclinação característica da estrutura ortorrômbica. Neste caso, emissão de FL foi centrada a aproximadamente 600 nm. Acima de 500 °C, ambas regiões de modificador e formador de rede estão formadas, levando a inclinação entre os poliedros. Como consequência, a emissão de FL foi centrada em menor comprimento de onda (energia mais alta). Nós acreditamos que ambas as emissões foram designadas à presença de poliedros SnO_5 e SnO_6 . A baixas temperaturas, defeitos profundos estão presentes no band gap, como consequência da alta ordem a longo alcance, conduzindo a emissões de FL nas regiões vermelha e amarela. Com aumento de temperatura, a alta ordem a curto alcance foi atingida, conduzindo a defeitos rasos no band gap e emissão de FL nas regiões verde e amarelo-verde.

Palavras-chave: SrSnO_3 , perovskita, método dos precursores poliméricos, neodímio e fotoluminescência.

Abstract

Structure and Photoluminescence of the $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ System

Soraia Carvalho de Souza; Advisers: Prof. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

ABO_3 perovskites containing rare-earth elements are considered strategic materials due to their electronic, magnetic, optical, catalytic and other properties. Stannate materials have been contributing to these researches due to their wide technological applications. The interest for Nd^{3+} cation is due to its electronic configuration with the 4f level presenting transitions with high quantum efficiency and light emission at about 1060 nm assigned to the ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ transition. In the present work, Nd^{3+} -doped SrSnO_3 powders with different Nd^{3+} molar percentages (0.0; 0.1; 0.2; 0.5 and 1.0) were obtained by the polymeric precursor method. The powders, in which both the network former (Sn^{4+}) and the network modifier (Sr^{2+}) were replaced, were synthesized and heat treated in an oxidizing atmosphere between 250 and 700°C and later characterized. The thermal analysis techniques (TG and DTA), X-ray diffraction (XRD), high temperature X-ray diffraction (HTXRD), infrared absorption spectroscopy, UV / Visible spectroscopy, micro-Raman spectrometry and photoluminescence were used. Long range order was already observed after calcination at 250 °C, with the crystallization of the perovskite phase. The amount of carbonate decreased with temperature increase, as showed by IR spectra. In spite of this, a high short range disorder was observed for samples calcined below 600 °C, as indicated by the Urbach tail in the UV-vis spectra. UV-vis spectra showed three electronic transitions characteristic of Nd^{3+} . After calcination at 250 °C, the lattice modifier region was not ordered, but a broad band was already observed in the former region, indicating that SnO_6 polyhedra were already formed. These polyhedra were probably bonded to each other, but without the characteristic inclination of the orthorhombic structure. In this case, PL emission was centered at about 600 nm. Above 500 °C, both lattice modifier and former regions were already organized, leading to the inclination among polyhedra. As a consequence, PL emission was centered at lower wavelength (higher energy). We believe that both emissions were assigned to the presence of SnO_5 and SnO_6 polyhedra. At low temperatures, deep defects were present in the band gap, as a consequence of the high short range disorder, leading to red and yellow regions PL emissions. With temperature increase, a higher short range order was attained, leading to shallow defects in the band gap and PL emission in the green and yellow-green regions.

Keywords: SrSnO_3 , perovskite, polymeric precursor method, neodymium and photoluminescence.

Artigos Publicados Durante o Doutorado

Durante o período do doutorado foram produzidos dez artigos, sendo que quatro deles foram aceitos para publicação em periódicos internacionais e os outros seis já estão publicados, sendo que quatro desses são frutos do trabalho de mestrado.

1. Mary C.F. Alves, **Soraia C. Souza**, Hebert H.S. Lima, Marcelo R. Nascimento, Márcia R.S. Silva, JoséWaldo M. Espinosa, Severino J.G. Lima, E. Longo, P.S. Pizanie, Luiz E.B. Soledade, Antonio G. Souza, Iêda M.G. Santos. Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. Journal of Alloys and Compounds, **476: 507, 2009.**
2. Alves, M.C.F.; **Souza, Soraia C.**; Lima, Severino J. G.; Longo, Elson; Souza, Antonio G.; Santos, I. M. G . Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **87: 763, 2007.**
3. **Soraia C. Souza**, Mary C. F. Alves, André Luiz M. de Oliveira, Elson Longo, Fagner T. G. Vieira, Rodinei M. Gomes, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos. $\text{SrSnO}_3\text{:Nd}$ obtained by the polymeric precursor method. Aceito para ser publicado no Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.

4. Mary C. F. Alves, **Soraia C. Souza**, Márcia R. S. Silva, Elaine C. Paris, Severino J. G. Lima, Rodinei M. Gomes, Elson Longo, Antonio Gouveia de Souza and Iêda M. Garcia dos Santos. Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3 . Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

5. Fagner T. G. Vieira, **Soraia C. Souza**, André Luiz M. Oliveira, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Carlos A. Paskocimas, Antônio G. Souza and Iêda M. G. Santos. Thermogravimetry and Uv-Vis spectroscopy applied in the study of chromium redox reactions in rutile pigments. Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Article in Press. DOI: 10.1007/s10973-009-0074-8.

6. André Luiz M. de Oliveira, Jailson M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, **Soraia C. de Souza**, Fagner T. G. Vieira, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos, Elson Longo. Influence of the Thermal Treatment in the Crystallization of the NiWO_4 and ZnWO_4 . Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

7. **Soraia C. Souza**, Marcos. A. F. Souza, Severino J. G. Lima, Maria R. Cassia-Santos, Valter J. Fernandes Jr, Luiz E. B. Soledade, Elson Longo, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos. The Effects of Co, Ni and Mn on the Thermal Processing of Zn_2TiO_4 Pigments Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 455, 2005**.

8. **S. C. Souza**, I. M. G. Santos, M. R. S. Silva, M. R. Cássia-Santos, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, S. J. G. Lima, E. Longo. Study of the Influence of pH on Iron Doped Zn_2TiO_4 Pigments. Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 451, 2005**.

9. M. R. S. Silva, **S. C. Souza**, I. M. G. Santos, M. R. Cassia-Santos, L. E. B. Soledade, A. G. Souza, S. J. G. Lima, E. Longo. Stability Studies on Undoped and Doped Mg_2TiO_4 , Obtained by the Polymeric Precursor Method. Publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 421, 2005**.

10. M. A. F de Souza, R. A. Candeia, **S. C. Souza**, A. C. Chaves, S. J. G. Lima, E. Longo, L. E. B. Soledade, I. M. G. Santos, A. G. Souza. Synthesis and Characterization of $Sr_{1-x}Mg_xTiO_3$ Obtained by Polymeric Precursors Method. Publicado na *Revista Materials Letters*, **59: 549, 2005**.

Sumário

CAPÍTULO I

1.0 – ASPECTOS GERAIS	2
------------------------------	----------

CAPÍTULO II

2.0 – INTRODUÇÃO	5
-------------------------	----------

2.1 – A Estrutura Perovskita	6
-------------------------------------	----------

2.2– Estanato de Estrôncio – SrSnO₃	12
---	-----------

2.3– Os Íons Terras Raras	17
----------------------------------	-----------

2.4– Luminescência	23
---------------------------	-----------

2.4.1 – Fotoluminescência (Histórico)	30
---------------------------------------	----

2.5 – Materiais Ordenados e Desordenados	36
--	----

2.5.1 – Defeitos Estruturais e Efeito da Impureza	38
---	----

2.6 – Síntese do SrSnO₃	41
---	-----------

2.6.1 – Método dos Precursores Poliméricos	44
--	----

CAPÍTULO III

3.0 – OBJETIVOS	49
------------------------	-----------

CAPÍTULO IV

4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS	52
4.1 – Preparação do Citrato de Estanho	53
4.2 – Preparação dos Pós Cerâmicos	55
4.3 – Técnicas de Caracterização	58
4.3.1 – Termogravimetria	58
4.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)	58
4.3.3 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	59
4.3.4 – Difratomia de raios X (DRX)	60
4.3.4.1 – Cálculo da Largura a meia altura (FWHM) e Tamanho de cristalito (TC)	61
4.3.4.2 – Parâmetro de Rede (\AA)	62
4.3.5 – Difratomia de Raios X de Alta Temperatura (DRXAT)	62
4.3.6 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível	63
4.3.7 – Espectroscopia Raman	64
4.3.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência	64

CAPÍTULO V

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1 - Análises térmicas (TG e DTA)	67
5.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)	75
5.3 – DRX de Alta Temperatura (DRXAT)	84
5.4 – Difração de Raios X (DRX)	86
5.4.1 – Largura à Meia Altura (FWHM)	93
5.4.2 – Parâmetro de Rede (\AA)	95
5.4.3 – Tamanho de Cristalito (TC)	98
5.5 – Espectroscopia na região do UV-vísivel (UV-Vis)	99

5.5.1 – Estimativa do “band gap” experimental_____	106
5.6 – Espectroscopia Raman _____	109
5.7 – Fotoluminescência - FL _____	110

CAPÍTULO VI

6.0 – CONCLUSÕES _____	129
-------------------------------	------------

CAPÍTULO VII

7.0 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS _____	132
---	------------

CAPÍTULO VIII

8.0 – REFERÊNCIAS _____	134
--------------------------------	------------

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . (a) cátion B na origem; (b) cátion A na origem [34].	11
Figura 2.2 – Estrutura do $SrSnO_3$ baseado na ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 representado por esferas menores (a) e esferas maiores (b) [39].	14
Figura 2.3 – Estrutura do $SrSnO_3$ a temperatura ambiente. Círculos representam o Sr e os poliedros representam o SnO_6 octaédrico [40].	15
Figura 2.4 – Estruturas cristalinas de $SrSnO_3$ em três temperaturas e seus respectivos grupos espaciais: $Pm\bar{c}n$ a 300 °C (a), $Im\bar{c}n$ a 700 °C (b) e $I4/m\bar{c}m$ a 900 °C (c) [6].	16
Figura 2.5 – Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR^{3+} , tomados de monocristais de LaF_3 dopados [48].	19
Figura 2.6 – Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} indicando as emissões de interesse em torno de 1,06 e 1,34 μm , bem como os processos de transferência de energia ME (migração) e RC (relaxação cruzada) [52].	20
Figura 2.7 – Diagrama de transição de energia para o íon Nd^{3+} [56].	22
Figura 2.8 – O espectro eletromagnético e frequências típicas utilizadas pelas técnicas espectroscópicas mais utilizadas [57].	23
Figura 2.9 – Esquema do diagrama de Jablonski [58].	24
Figura 2.10 – Representação esquemática de um centro luminescente (A) [60].	27
Figura 2.11 – Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto [61].	28
Figura 2.12 – Sistema básico para a medição de fotoluminescência [63].	32
Figura 2.13 – Esquema representativo para a FL (a) sistema ordenado (b) sistema desordenado [80].	36

- Figura 2.14 – Esquema dos processos luminescente em SrSnO_3 . 1- absorção do fóton; 2- captura de elétron; 3- captura de buraco; 4- formação de pequenos polarons; 5 e 6-, formação retardada de um STE; 5 e 7, formação direta, de um STE; 8, recombinação de STE [106]. ____ 43
- Figura 2.15 – Esquema representativo das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos. _____ 46
- Figura 4.1 – Esquema da preparação de citrato de estanho. _____ 54
- Figura 4.2 – Curva da calcinação primária ou de formação do precursor. 56
- Figura 4.3 – Fluxograma da síntese do $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ pelo Método dos Precursores Poliméricos. _____ 57
- Figura 5.1 – TG (a), DTA (b) e ampliação DTA (c) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$. 69*
- Figura 5.2 – TG (a), DTA (b) e ampliação DTA (c) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$. _____ 73
- Figura 5.3 – Infravermelho do SrSnO_3 nas temperaturas de 250 a 700 °C. _____ 77
- Figura 5.4 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____ 78
- Figura 5.5 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____ 80
- Figura 5.6 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____ 81
- Figura 5.7 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,01}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____ 83
- Figura 5.8 – Difrátogramas de DRXAT do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ submetidos as temperaturas de 500 °C (a), 600 °C (b) and 700 °C (c). _____ 85

Figura 5.9 – Difractogramas de Raios-X dos sistemas SrSnO_3 sem dopagem nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____	87
Figura 5.10 – Difractogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____	88
Figura 5.11 – Difractogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____	89
Figura 5.12 – Difractogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____	91
Figura 5.13 – Difractogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C. _____	93
Figura 5.14 – Valores de FWHM do $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ em função da temperatura de 250 a 700 °C. _____	94
Figura 5.15 – Valores de FWHM do $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , calcinados a 700 °C por 2h. _____	95
Figura 5.16 – Volume da célula unitária dos sistemas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , com amostras calcinadas a 700 °C por 2h. _____	96
Figura 5.17 – Tamanho de cristalito do $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , calcinados a 700 °C por 2h. _____	98
Figura 5.18 – Curvas de absorção para o sistema SrSnO_3 calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. _____	100
Figura 5.19 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. _____	101
Figura 5.20 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. _____	103
Figura 5.21 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. _____	104

Figura 5.22 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. Inset mostra as transições eletrônicas do Nd^{3+} .	106
Figura 5.23 – Gap óptico para o sistema SrSnO_3 puro e $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ em função da temperatura de calcinação.	107
Figura 5.24 – Gap óptico para o sistema SrSnO_3 puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da temperatura de calcinação.	108
Figura 5.25 – Caracterização a curto alcance do SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas: Espectro Raman.	109
Figura 5.26 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com excitação monitorada a de 488 nm.	110
Figura 5.27 – Espectro de FL dos pós de SrSnO_3 a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	111
Figura 5.28 – Espectro de FL dos pós de $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	114
Figura 5.29 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	116
Figura 5.30 – Espectro de FL dos pós de $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	118
Figura 5.31 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	120
Figura 5.32 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SrO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	122
Figura 5.33 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm.	124
Figura 5.34 – Modelo proposto para a fotoluminescência no $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ poliedros SnO_5 e SnO_6 não inclinados (a) e poliedros SnO_5 e SnO_6 inclinados. (b).	127

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Raios dos cátions A e B para a Perovskita ABO_3 [31]	7
Tabela 2.2 – Aplicações de Perovskitas em Materiais [31]	9
Tabela 2.3 – Cores no espectro visível [62].	29
Tabela 4.1 – Precursores utilizados nas sínteses dos compostos de $SrSnO_3:Nd^{3+}$.	52
Tabela 5.1 – Dados das curvas de análise térmica do $SrSnO_3$, $SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O_3$, $SrSn_{0,998}Nd_{0,002}O_3$, $SrSn_{0,995}Nd_{0,005}O_3$ e $SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O_3$.	70
Tabela 5.2 – Dados das curvas de análise térmica do $SrSnO_3$, $Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO_3$, $Sr_{0,998}Nd_{0,002}SnO_3$, $Sr_{0,995}Nd_{0,005}SnO_3$ e $Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO_3$.	74
Tabela 5.3 – Parâmetro de rede da célula unitária do $SrSn_{1-x}Nd_xO_3$ e $Sr_{1-x}Nd_xSnO_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , calcinados a 700 °C por 2h.	97
Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $SrSnO_3$.	113
Tabela 5.5 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $SrSn_{0,998}Nd_{0,002}O_3$.	115
Tabela 5.6 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $Sr_{0,998}Nd_{0,002}SnO_3$.	117
Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $SrSn_{0,995}Nd_{0,005}O_3$.	119
Tabela 5.8 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $Sr_{0,995}Nd_{0,005}SnO_3$.	121

Tabela 5.9 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$. _____	123
Tabela 5.10 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$. _____	125

Lista de Abreviaturas

TR: Terra-Rara.

FL: Fotoluminescência.

V_o^x : Vacância de oxigênio neutra.

V_o^\bullet : Vacância de oxigênio mono positiva.

$V_o^{\bullet\bullet}$: Vacância de oxigênio duplamente positiva.

BV: Banda de Valência.

BC: Banda de Condução.

C-VtA: Componente violeta-azul.

C-Az: Componente azul.

C-AVd: Componente azul-verde.

C-Vd: Componente verde.

C-AmV: Componente amarelo-verde.

C-Am: Componente amarelo.

C-La: Componente laranja.

C-Vm: Componente vermelho.

CAPÍTULO I
ASPECTOS GERAIS

1.0 – ASPECTOS GERAIS

A busca para desenvolver novos materiais semicondutores, com melhor desempenho, tem se intensificado progressivamente nos últimos anos, principalmente para os que apresentam propriedades ópticas, a exemplo da fotoluminescência. Por sua vez, a classe dos compostos com estrutura perovskita favorece as pesquisas por acomodar uma grande quantidade de defeitos e aplicações elétricas, ferroelétricas, piezoelétricas, magnéticas, entre outras [1].

Apesar de os compostos com estrutura do tipo perovskita ter sido extensivamente estudados ao longo dos últimos 60 anos, só nas últimas duas décadas têm sido estudados quanto às suas propriedades luminescentes à temperatura ambiente. A observação da propriedade luminescente à temperatura ambiente é interessante porque abre novas perspectivas de aplicações antes limitadas a temperaturas criogênicas [2]. Essas estruturas cristalinas possuem uma estrutura simples que inclui simetrias diferentes, como cúbica, tetragonal ou células unitárias ortorrômbicas [3-4].

Os estannatos, $M\text{SnO}_3$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) são importantes materiais com estrutura perovskita na tecnologia cerâmica, devido à ampla aplicação como componentes de materiais de dielétricos, capacitores estáveis termicamente e sensores de umidade [3,5-8].

Perovskitas ABO_3 contendo elementos terras-raras podem ser consideradas materiais estratégicos devido às propriedades eletrônicas, magnéticas, ópticas, catalíticas, de transporte e muitas outras [9-15].

Por outro lado, o estudo de novos materiais utilizando terras-raras (TRs) tem sido explorado nos últimos anos devido ao crescente interesse, principalmente, nas possíveis aplicações tecnológicas em

dispositivos fotônicos [16], fotoluminescência e propriedades catalíticas [17]. Neste caso, as TRs são largamente utilizadas, desde a produção de componentes ópticos, vidros e lâmpadas fluorescentes até equipamentos de energia nuclear, estando presentes em eletrodomésticos (refrigeradores), discos rígidos (HDs) de computadores pessoais, catalisadores e muitos outros produtos produzidos por empresas de alta tecnologia [18-20]. Além disso, os lantanídeos (Ln) são de grande interesse científico, uma vez que suas propriedades ópticas não dependem do material hospedeiro. Isto se deve a sua estrutura eletrônica, na qual os orbitais mais externos, 5d e 6s são responsáveis pelas ligações químicas, blindando os orbitais 4f que está semipreenchido, os quais são responsáveis pelas propriedades ópticas [21]. O resultado final é a observação de transições eletrônicas bem definidas, associadas a níveis eletrônicos atômicos [22].

O interesse pelo íon Nd^{3+} deve-se ao fato deste elemento possuir uma configuração eletrônica envolvendo o nível 4f com transições de alta eficiência quântica e emissão de luz em aproximadamente 1060 nm (atribuída à transição ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$). Devido a isso, o neodímio é considerado um dos elementos de maior interesse na produção de materiais aplicados à fabricação de dispositivos para emissão laser. Outra característica importante deste material é sua distribuição simplificada de níveis (quatro níveis atômicos), o que facilita muito a inversão de população [23, 24].

CAPÍTULO II
INTRODUÇÃO

2.0 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais com propriedades ópticas, tais como fotoluminescência, eletroluminescência, ou com propriedades ópticas não lineares pode levar ao desenvolvimento de novos dispositivos com desempenho superior.

Luminescência dopados com íons de terra raras nas perovskitas ficou atraente durante a última década, não só para seu uso como uma sonda na investigação no processo de migração de energia nos materiais eletrônicos e nas microestruturas, mas também na procura de novos fósforos para tecnologias de exibição. Entre eles, ABO_3 (A = Ca, Ba e Sr; B = Ti, Zr, Si, Nb, Hf, etc.) ativados por íons de terras-raras, inclusive Sm^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} e assim sucessivamente, são os candidatos promissores [25, 26].

Além disso, o interesse em fósforos contendo terra-rara tem crescido por causa das suas aplicações práticas em quase todos os dispositivos que envolvem a produção artificial de luz, como tubos de raio catódicos, lâmpadas, e detectores de radiografia, etc. [27].

Na literatura não há registro de estudos das propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente do estanato de estrôncio dopado com neodímio em estado amorfo ou cristalino, sendo este o principal interesse em fazer este estudo nesta tese.

2.1 – A Estrutura Perovskita

Materiais com a estrutura perovskita são representados pela fórmula geral ABO_3 [28-30], em que A pode ser um íon terra-rara, metal alcalino, alcalino terroso e muitos outros íons grandes como Pb^{2+} e Bi^{3+} , os quais se ajustam ao sítio com número de coordenação 12. Os íons B podem ser de metais de transição 3d, 4d e 5d, os quais ocupam sítios octaédricos. Uma lista completa de íons A e B é dada na Tabela 2.1 [31]. Em geral, a estrutura perovskita é formada se o fator de tolerância, t , estiver entre 0,8 – 1,0 (r é o raio iônico de A, B, ou íon oxigênio), Eq. 1.

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_o)}{r_B + r_o} \quad (\text{Eq. 1})$$

Para que todos os átomos da estrutura perovskita de célula unitária do tipo B estejam em contato entre si ($t = 1$), a relação (*) tem que ser verdadeira:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (*)$$

onde R_A é o raio iônico do cátion A, R_B é o raio iônico do cátion B e R_O é o raio iônico do oxigênio. Goldschmidt [6, 32] estabeleceu que a estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver num intervalo de $0,95 < t < 1,0$.

Para valores maiores que 1,0, a estrutura é ferroelétrica e para valores menores que 0,95 é não ferroelétrica. As estruturas que apresentam valores diferentes destes são distorcidas [32].

Tabela 2.1 – Raios dos cátions A e B para a Perovskita ABO_3 [31]

Sítio A - NC = 12 (Å)				Sítio B Octaedral (Å)		
Na ⁺	1,06	1,32	(IX)	Li ⁺	0,68	0,74
K ⁺	1,45	1,60		Cu ⁺²	0,72	0,73
Rb ⁺	1,61	1,73		Mg ⁺²	0,66	0,72
Ag ⁺	1,40	1,30	(VIII)	Ti ⁺³	0,76	0,67
Ca ⁺²	1,08	1,35		V ⁺³	0,74	0,64
Sr ⁺²	1,23	1,44		Cr ⁺³	0,70	0,62
Ba ⁺²	1,46	1,60		Mn ⁺³	0,66	0,65
Pb ⁺²	1,29	1,49		Fe ⁺³	0,64	0,64
La ⁺³	1,22	1,32		Co ⁺³ (LS)	-	0,52
Pr ⁺³	1,10	1,14	(VIII)	Co ⁺³ (HS)	0,63	0,61
Nd ⁺³	1,09	1,12	(VIII)	Ni ⁺³ (LS)	-	0,56
Bi ⁺³	1,07	1,11	(VIII)	Ni ⁺³ (HS)	0,62	0,60
Ce ⁺⁴	1,02	0,97	(VIII)	Rh ⁺³	0,68	0,66
				Sn ⁺⁴	0,69	
Th ⁺⁴	1,09	1,06	(VIII)	Ti ⁺⁴	0,68	0,60
				Mn ⁺⁴	0,56	0,54
				Ru ⁺⁴	0,67	0,62
				Pt ⁺⁴	0,65	0,63
				Nb ⁺⁵	0,69	0,64
				Ta ⁺⁵	0,69	0,64
				Mo ⁺⁶	0,62	0,60
				W ⁺⁶	0,62	0,58

* O número de coordenação (NC) entre parênteses refere-se à coordenação diferente de 12. LS e HS se referem ao estado de spin baixo e alto, respectivamente.

Algumas classes de materiais com estrutura derivada da perovskita apresentam células de perovskitas básicas separadas por camadas como óxidos de elemento alcalino terroso. Vários empilhamentos podem dar origem a compostos como Sr_2FeO_4 ou $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$. Além da diversidade de composições mencionada acima, perovskitas podem tolerar significativa substituição parcial e não estequiométrica, com a manutenção da estrutura. Por exemplo, íons de metal que têm valências diferentes podem substituir os íons A e B. Isto pode gerar um número não integral de átomos de oxigênio. Estas composições flexíveis podem ser representadas pela família de camadas de oxigênio deficiente nas perovskitas $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-x}$ e $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$, e por uma variedade de supercondutores, $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ [31].

Por causa desta variedade de estruturas e composições, perovskitas têm atraído intenso interesse em muitas aplicações e em áreas fundamentais da química do estado sólido, física, materiais avançados e em catálise. A Tabela 2.2 lista algumas aplicações desses materiais [31].

Tabela 2.2 – Aplicações de Perovskitas em Materiais [31]

Aplicação	Óxido
Capacitor multicamadas	BaTiO ₃
Transdutor piezoelétrico	Pb(Zr, Ti)O ₃
Termistor P.T.C.	BaTiO ₃ dopado
Modulador eletroóptico	(Pb, La) (Zr, Ti)O ₃
Interruptor	LiNBO ₃
Ressonador dielétrico	BaZrO ₃
Supercondutor	Ba(Pb, Bi)O ₃
Memória de bolha magnética	GdFeO ₃
Laser	YAlO ₃
Ferromagnético	(Ca, La)MnO ₃
Eletrodo refratário	LaCoO ₃
Gerador de Segundo Harmônico	KNbO ₃

O material idealmente puro não existe, e os óxidos com estrutura perovskita são particularmente bons exemplos de sistemas que invariavelmente têm conteúdo bastante alto de impurezas para ter uma forte influência nos defeitos estruturais. Não obstante, este estado fictício sempre é um ponto de partida conveniente para discussões dos defeitos químicos [31].

O grande número de cátions frequentemente presentes nas estruturas é suscetível ao fenômeno ordem-desordem, dependendo das condições experimentais de síntese.

Combinações com estruturas perovskitas têm normalmente servido como modelo para o estudo de propriedades físicas. Existem muitos fatores que fazem o uso da estrutura perovskita nesses estudos ser tão atraente [31]:

- (1) Os íons metálicos têm uma simetria de sítio com um centro de inversão (no caso ideal, O_h); existem sítios disponíveis com número de coordenação seis e doze;
- (2) Interações entre íons metálicos podem ser estudadas; a sub-rede especialmente de íons coordenados octaedricamente oferece interessantes possibilidades que têm sido usadas no passado no estudo de interações magnéticas;
- (3) Todos os tipos de íons metálicos podem ser estudados nesta estrutura cristalina, do menor íon do metal de transição para o maior íon lantanídeo;
- (4) A sub-rede octaédrica mostra várias superestruturas que têm sido usadas extensivamente para criar novos modelos de sistemas;
- (5) A flexibilidade química da estrutura é enorme, isto é, muitas composições de naturezas químicas muito diferentes cristalizam na estrutura perovskita. Bons exemplos são $BaLiH_3$ e Fe_4N (ambas com estrutura perovskita cúbica).

As perovskitas, em sua grande maioria, são óxidos e estes, por sua vez, são basicamente de dois tipos: óxidos ternários do tipo ABO_3 e óxidos complexos do tipo $A(B'_x B''_y)O_3$, onde B' e B'' são dois elementos diferentes e em diferentes estados de oxidação com $x + y = 1$. Além destes, existem também as fases deficientes de oxigênio e de cátions (óxidos não estequiométricos) [33]. A luminescência depende fortemente da escolha dos cátions A e B . A Figura 2.1 representa a estrutura perovskita para o óxido ABX_3 [34].

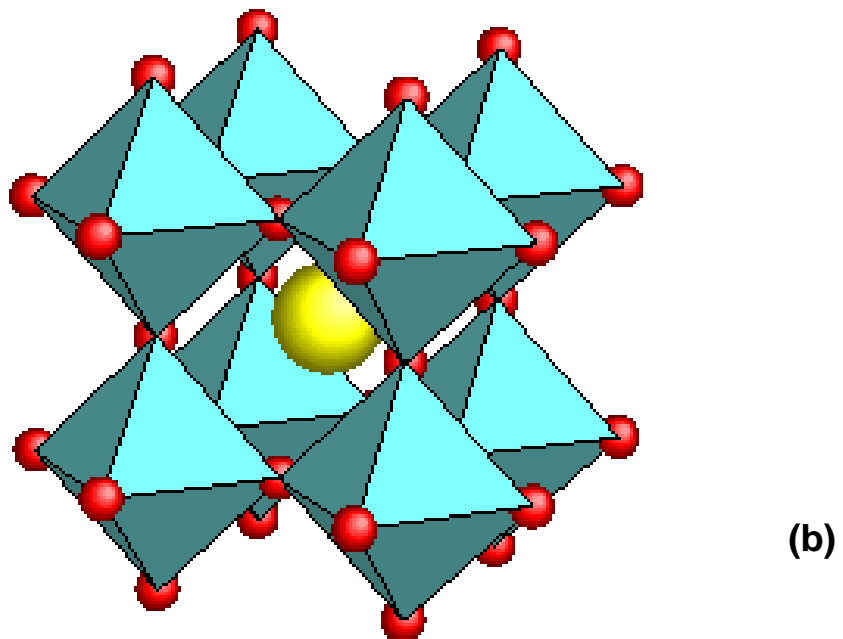
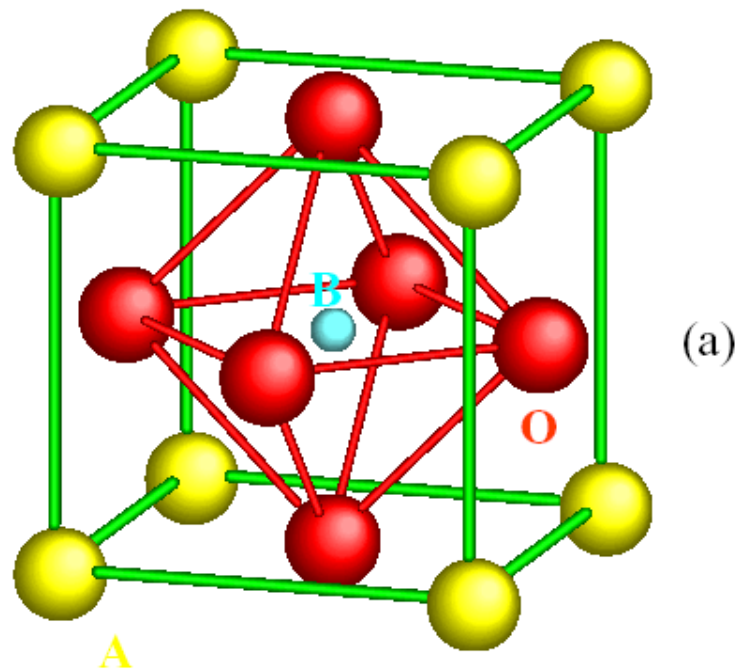


Figura 2.1 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . (a) cátion B na origem; (b) cátion A na origem [34].

2.2– Estanato de Estrôncio – $SrSnO_3$

O $SrSnO_3$ é um cristal branco [35] com estrutura perovskita ortorrômbica (grupo espacial $Pbnm$, simetria Oh)[4]. O estanato de estrôncio é uma perovskita distorcida devido à inclinação octaedral. É encontrado com uma estrutura pseudo-cúbica, que possui alguma estrutura cúbica perfeita [36]. Com transição de fase para tetragonal e cúbica a temperaturas de 1073 e 1273 K, respectivamente. Este sistema possui elevado grau de pseudo-simetria à temperatura ambiente. A presença de octaedros SnO_6 distorcidos [37] favorece um maior número de transições eletrônicas nestes materiais.

Três temperaturas foram identificadas nas transições de fase estruturais da perovskita $SrSnO_3$. Entre 298 e 905 K, o $SrSnO_3$ é ortorrômbico, grupo espacial $Pm\bar{c}n$ antes de sofrer uma transição de fase contínua a uma segunda fase ortorrômbica de grupo espacial $In\bar{c}n$. A 1062 K há uma primeira transição da fase ortorrômbica a uma fase tetragonal de grupo espacial $I4/m\bar{c}m$ antes de transformar finalmente à fase de aristótipo a 1295 K [6].

O número de coordenação para os íons Sn^{4+} e O^{2-} é 6, já para o Sr^{2+} teoricamente é 12, que pode ser obtidos pelas relações entre os raios dos cátions e o raio do ânion, a qual, deve ser:

$$R_{Sn^{4+}} / R_{O^{2-}} = 0,069 / 0,140 = 0,493 \text{ (NC} = 6\text{)}$$

$$R_{Sr^{2+}} / R_{O^{2-}} = 0,118 / 0,140 = 0,843 \text{ (NC} = 12\text{)}$$

Os valores dos raios dos cátions (Sn^{4+} e Sr^{2+}) e do ânion (O^{2-}) foram retirados do livro Principles for ceramic and Engineering [38].

Calculando o fator de tolerância para o estannato de estrôncio com o auxílio da equação 1, tem-se:

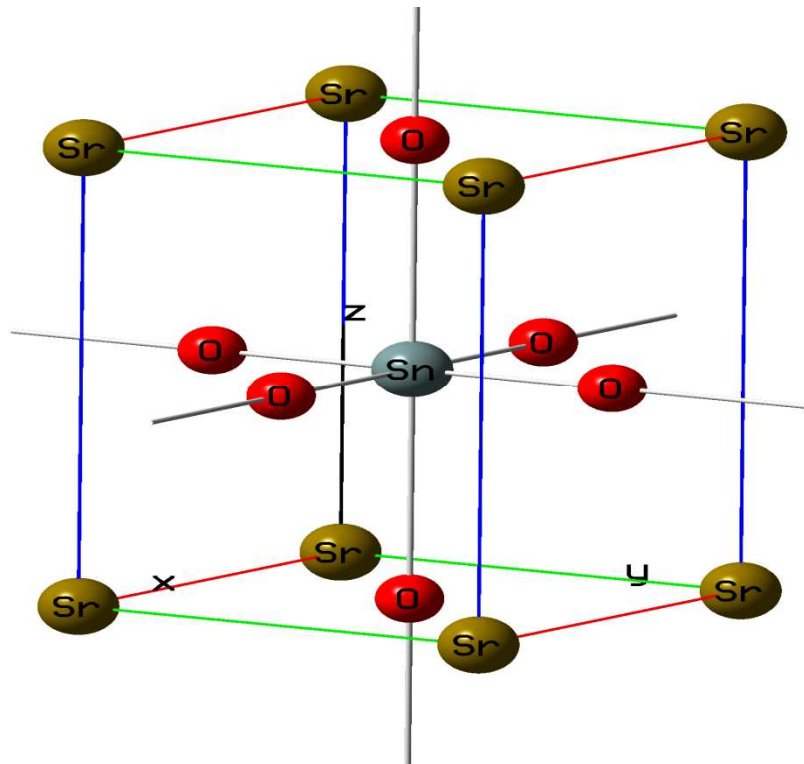
$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(r_A + r_O)}{(r_B + r_O)}$$

$$t = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(0,118 + 0,140)}{0,069 + 0,140}$$

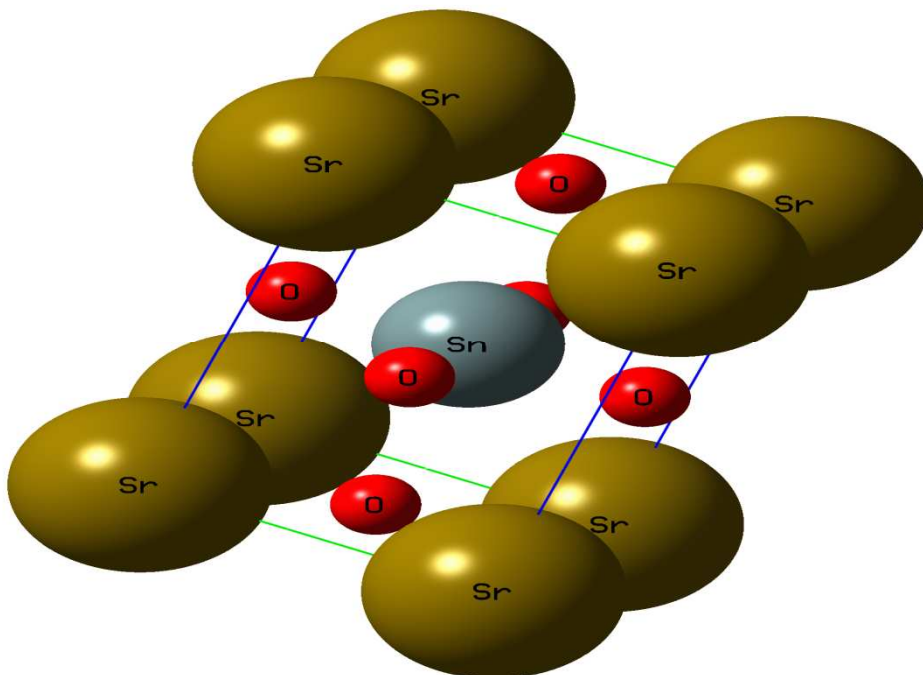
$$\mathbf{t = 0,873}$$

Portanto, a estrutura perovskita do SrSnO_3 é formada por ter seu fator de tolerância, t , entre 0,8 – 1,0.

Os parâmetros de rede de referência para o SrSnO_3 puro são: $a = 5,70700 \text{ \AA}$, $b = 5,70700 \text{ \AA}$ e $c = 8,06400 \text{ \AA}$ e volume de $262,64 \text{ \AA}^3$ de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS 77-1798. Com base nesses parâmetros foi construída através do programa Gauss View 3,09 [39] a estrutura do SrSnO_3 , presente na Figura 2.2 (a e b).



(a)



(b)

Figura 2.2 – Estrutura do SrSnO₃ baseado na ficha cristalográfica JCPDS 77-1798 representado por esferas menores (a) e esferas maiores (b) [39].

As Figuras de 2.3 e 2.4 mostram a estrutura ortorrômbica de SrSnO_3 a temperatura ambiente [40] e nas temperaturas de 573 K, 973 K e 1173 K [6], respectivamente.

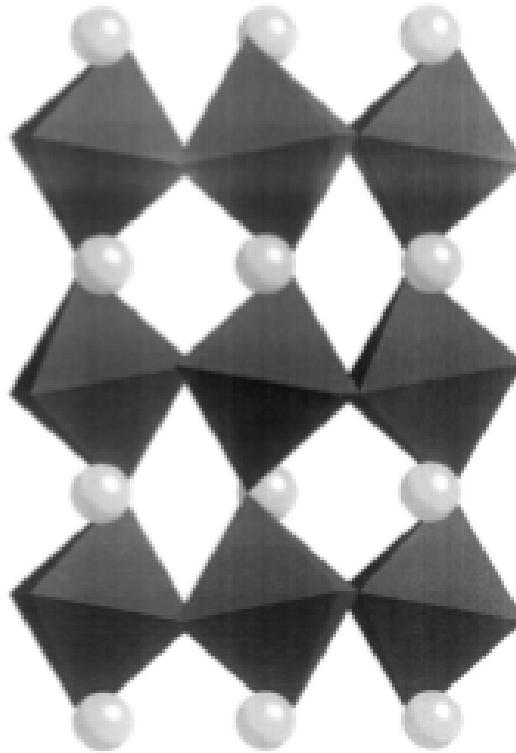


Figura 2.3 – Estrutura do SrSnO_3 a temperatura ambiente. Círculos representam o Sr e os poliedros representam o SnO_6 octaédrico [40].

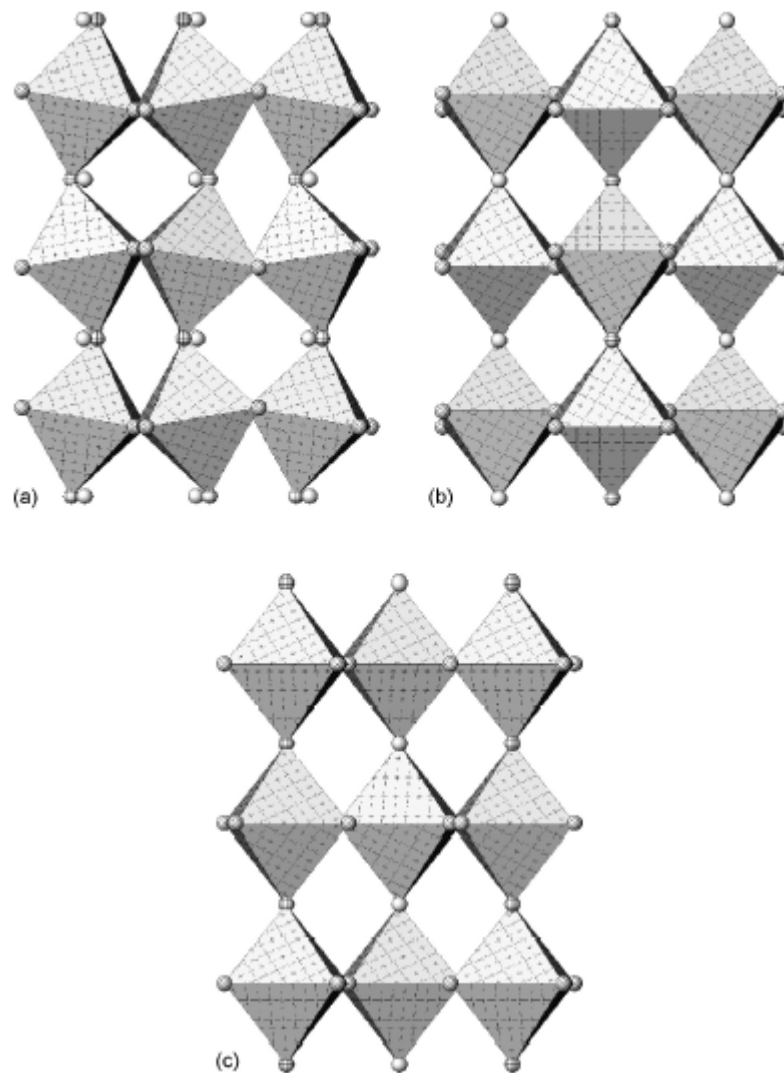


Figura 2.4 – Estruturas cristalinas de SrSnO_3 em três temperaturas e seus respectivos grupos espaciais: $Pm\bar{c}n$ a $300\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $Im\bar{c}n$ a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (b) e $I4/m\bar{c}m$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (c) [6].

O interesse tecnológico no SrSnO_3 é devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, o que leva à aplicação como condensadores e, mais recentemente, como sensores de umidade [41-44].

2.3– Os Íons Terras Raras

Íons terras raras trivalentes são largamente empregados como dopantes em cristais e vidros utilizados como meios ativos em lasers no infravermelho próximo [45], no visível, por conversão ascendente de energia e em amplificadores ópticos. Estes íons apresentam numerosos níveis de energia, entre os quais muitos são caracterizados por terem tempo de vida longo ($\sim 10^{-3}$ s), dando origem a transições eletrônicas entre subníveis com alta capacidade de armazenamento de energia [46]. Para o caso de íons lantanídeos com a subcamada 4f incompleta, na medida em que o número de elétrons aumenta na configuração, a carga nuclear efetiva aumenta e, uma vez que há uma blindagem imperfeita dos elétrons 4f por eles mesmos, há uma maior atração dos elétrons pelo núcleo. Este aumento significativo de atração elétron-núcleo resulta no efeito conhecido como “contração lantanídica”, que causa uma redução no volume da configuração $4f^n$. A configuração eletrônica do Nd: [Xe] $4f^4 6s^2$ (5I_4) e do Nd^{3+} : [Xe] $4f^3$ ($^4I_{9/2}$), respectivamente. Como resultado, observa-se uma diminuição do raio iônico à medida que o número atômico é aumentado [47].

A contração lantanídica também faz com que os elétrons da subcamada 4f sejam blindados pelos orbitais 5s e 5p, cujas funções de onda apresentam maior extensão radial que os orbitais 4f. Essa blindagem impede que os elétrons 4f sofram grande interação com o campo ligante ao redor do íon terra rara, e, portanto a perturbação de seus níveis de energia é pequena, resultando em transições eletrônicas discretas entre os níveis 4f. Os íons divalentes são bastante semelhantes aos íons trivalentes, suas camadas incompletas também são as 4f, porém, essas são mais externas e assim sofrem interações mais intensas com o campo ligante.

A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons TR^{3+} é possível quantificar as energias dos níveis fundamentais e excitados destes íons (Figura 2.5) [48]. Desta forma, podem-se projetar complexos que apresentem elevada luminescência, levando em consideração as diferenças entre as energias dos níveis excitados dos íons TR^{3+} e dos estados excitados dos ligantes. Além dos níveis discretos da configuração $4f^n$, é sabido que bandas largas com mais alta energia também estão presentes nesses íons. As origens dessas bandas são atribuídas a dois processos [49]: excitação de um elétron $4f$ para o nível mais externo $5d$ dando origem às bandas $4f^{n-1}5d$, e transferência de um dos elétrons dos ânions vizinhos para o íon terra rara, gerando uma banda de transferência de carga. Em ambos os casos, as bandas são fortemente influenciadas pelo campo ligante ao redor do íon.

As emissões dos íons Nd^{3+} podem ser bastante intensas e por isso no início dos estudos dos espectros de íons terras raras, foram equivocadamente atribuídas a mecanismos de interação de dipolo elétrico. No entanto, já era sabido da Mecânica Quântica que, de acordo com a regra de seleção de Laporte [50], transições entre estados de mesma paridade (dentro de uma mesma configuração) são proibidas por dipolo-elétrico.

Outras regras de seleção para transições deste tipo são, $\Delta S = 0$ e $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = L + S$). Assim as transições $4f-4f$ violariam várias regras de seleção e, portanto não deveriam ocorrer por dipolo-elétrico entre estados $4f$ puros. No entanto, as transições eram observadas, e com altas intensidades. Exemplos dessas transições são a ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ do Er^{3+} ($\Delta J = 6$), a ${}^3F_4 \rightarrow {}^3H_6$ do Tm^{3+} ($\Delta J = 2$), e a ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ do Nd^{3+} ($\Delta J = 4$).

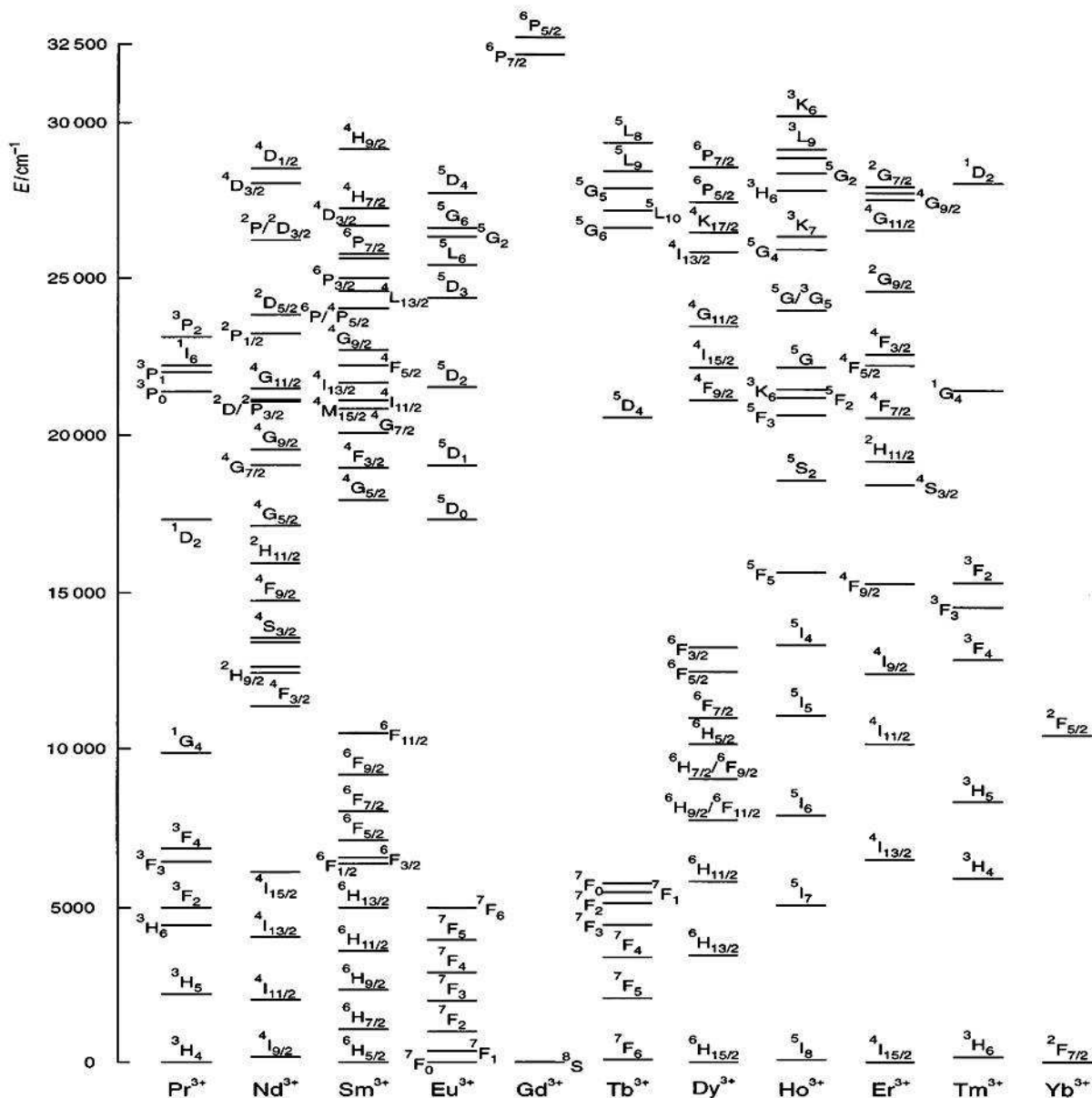


Figura 2.5 – Diagrama parcial das energias dos níveis espectroscópicos dos íons TR³⁺, tomados de monocristais de LaF₃ dopados [48].

Em 1937, com a publicação do trabalho de Van Vleck [51], iniciou-se um maior interesse em se estudar as origens das intensidades das transições eletrônicas f-f. No trabalho de Van Vleck, partia-se da premissa que as linhas intensas e finas observadas nos espectros de íons terras raras trivalentes podiam tanto ser atribuídas às transições dentro da

configuração $4f^n$, como às transições entre essa e a configuração de mais alta energia $4f^{n-1}5d$. De acordo com a regra de seleção de paridade, no último caso as transições ocorreriam por um mecanismo de dipolo elétrico permitido, mas no caso prévio, poderiam ocorrer apenas por mecanismos de dipolo elétrico forçado, dipolo magnético ou quadrupolo elétrico. Então, Van Vleck calculou as intensidades esperadas com base em cada um desses mecanismos e concluiu que, já que a intensidade esperada por mecanismo de dipolo elétrico era muito maior do que aquela observada experimentalmente (excluindo assim, a possibilidade de transições f-d), qualquer um dos outros mecanismos poderia ocorrer. Anos mais tarde, surgiram propostas bem sucedidas que consideravam que os estados $4f$ dos íons terras raras trivalentes não seriam puros, mas sim, que seriam melhor descritos como uma “mistura” de suas funções de onda com àquelas da configuração $4f^{n-1}5d$. Dessa maneira, a paridade dos estados resultantes dessa mistura não seria mais bem definida como para os estados puros, e assim, as transições poderiam ser atribuídas a um mecanismo de dipolo-elétrico forçado.

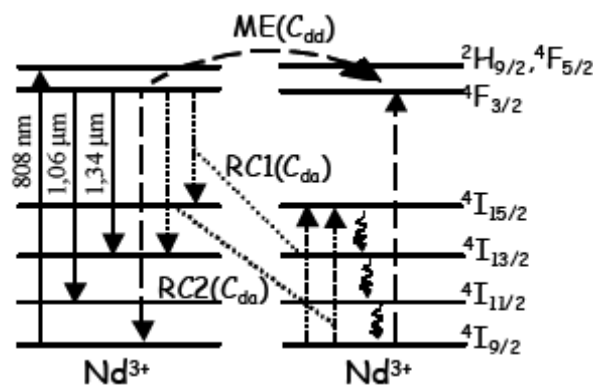


Figura 2.6 – Diagrama parcial de níveis de energia do Nd^{3+} indicando as emissões de interesse em torno de 1,06 e 1,34 μm , bem como os processos de transferência de energia ME (migração) e RC (relaxação cruzada) [52].

As emissões de maior interesse no Nd³⁺ são aquelas em torno de 1,06 (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$) e 1,34 μm (${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$) [53]. Em ambos os casos, os processos de migração e de relaxação cruzada envolvendo o nível emissor ${}^4F_{3/2}$ podem ser benéficos ou prejudiciais às ações laser. As setas tracejadas indicam a migração de energia ME (${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}, {}^4F_{3/2}$), na qual a interação entre um íon no estado excitado ${}^4F_{3/2}$ com outro íon no estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ faz com que o primeiro, ao decair para o nível fundamental de forma não radiativa, transfira sua energia para o segundo, promovendo-o ao nível ${}^4F_{3/2}$, e assim sucessivamente. A ME pode ser favorável para as emissões laser, uma vez que espalha a energia de excitação pela amostra, mas por outro lado, a energia ao migrar pode também ser perdida em defeitos estruturais e isso consistirá em um meio de perda. Note-se que, como a ME envolve o mesmo nível inicial e final, trata-se de um processo de transferência ressonante, e os modelos de Dexter [54] e de Kushida [55] podem ser utilizados para calcular a probabilidade do processo de RC através da determinação do parâmetro C_{dd} (constante de transferência de energia caracterizado pela interação de dipolo elétrico de íon doador em uma matriz).

As setas pontilhadas no diagrama da Figura 2.6 indicam os processos de relaxação cruzada RC1 (${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}, {}^4I_{15/2}$) e RC2 (${}^4F_{3/2}, {}^4I_{9/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}, {}^4I_{15/2}$) em que íons no estado excitado ${}^4F_{3/2}$ ao interagirem com outros íons no estado fundamental ${}^4I_{9/2}$, decaem não radiativamente aos níveis intermediários ${}^4I_{15/2}$ ou ${}^4I_{13/2}$ e a transferência de energia promove o íon no estado fundamental para o ${}^4I_{15/2}$ em ambos os casos. Como a diferença de energia entre os níveis 4I_j é pequena (tipicamente de alguns fônons), a maior parte da energia é transferida

para a rede de forma não radiativa, o que pode constituir um significativo meio de perda para o nível ${}^4F_{3/2}$. Os parâmetros utilizados para caracterizar estes processos são o C_{da} (constante de transferência de energia caracterizado pela interação de dipolo elétrico de íon aceitador em uma matriz). Ao contrário da ME, as RCs são processos de transferência de energia não ressonantes como se pode verificar pelas diferenças de energia no diagrama da Figura 2.6. No caso de RC1, há absorção de fônons da rede (processo anti-Stokes), e no caso de RC2 há criação de fônons na rede (processo Stokes).

As transições características de neodímio do estado fundamental ${}^4I_{9/2}$ para os estados excitados, estão indicados na Figura 2.7.

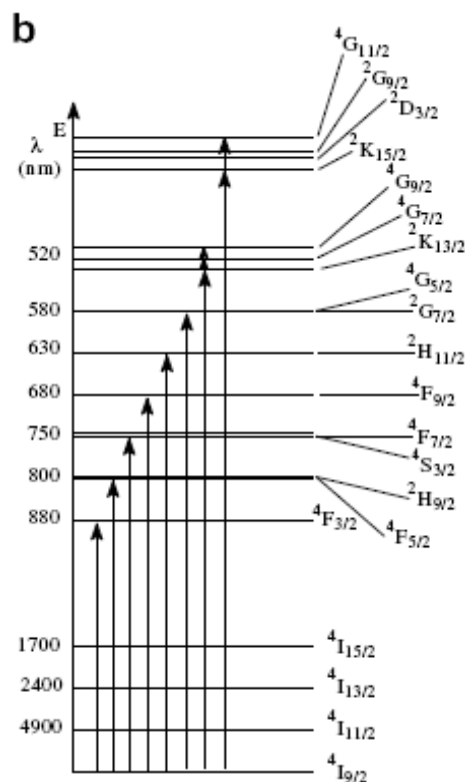


Figura 2.7 – Diagrama de transição de energia para o íon Nd^{3+} [56].

2.4– Luminescência

A ciência, ao longo dos anos, tem desvendado a estrutura da matéria, através do uso de radiação eletromagnética. O espectro de radiação (Figura 2.8) utilizado nesse estudo é bastante largo, indo desde radiações de altas energias às ondas longas. Vale notar que o espectro visível é apenas uma estreita faixa, entre 700 e 400 nm, do espectro eletromagnético [57].

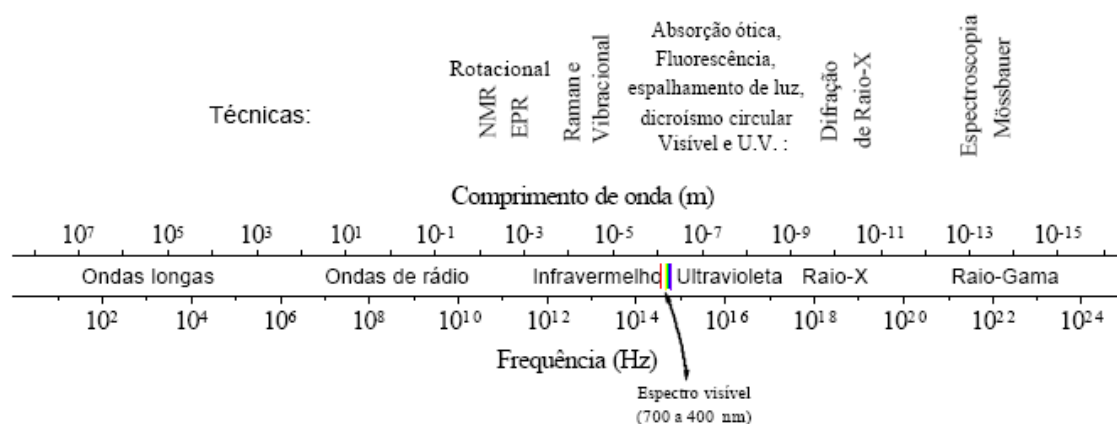


Figura 2.8 – O espectro eletromagnético e freqüências típicas utilizadas pelas técnicas espectroscópicas mais utilizadas [57].

O diagrama de Jablonski mostra os processos de absorção e relaxação de um átomo ou molécula quando submetido à radiação eletromagnética. A absorção de radiação no UV ou visível induz uma transição eletrônica do estado fundamental, S_0 , até algum nível vibracional dos estados eletrônicos excitados, S_1 ou S_2 . Este fenômeno ocorre em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-15} s. O diagrama de Jablonski ilustrado abaixo (Figura 2.9) representa os principais tipos de transições eletrônicas [58].

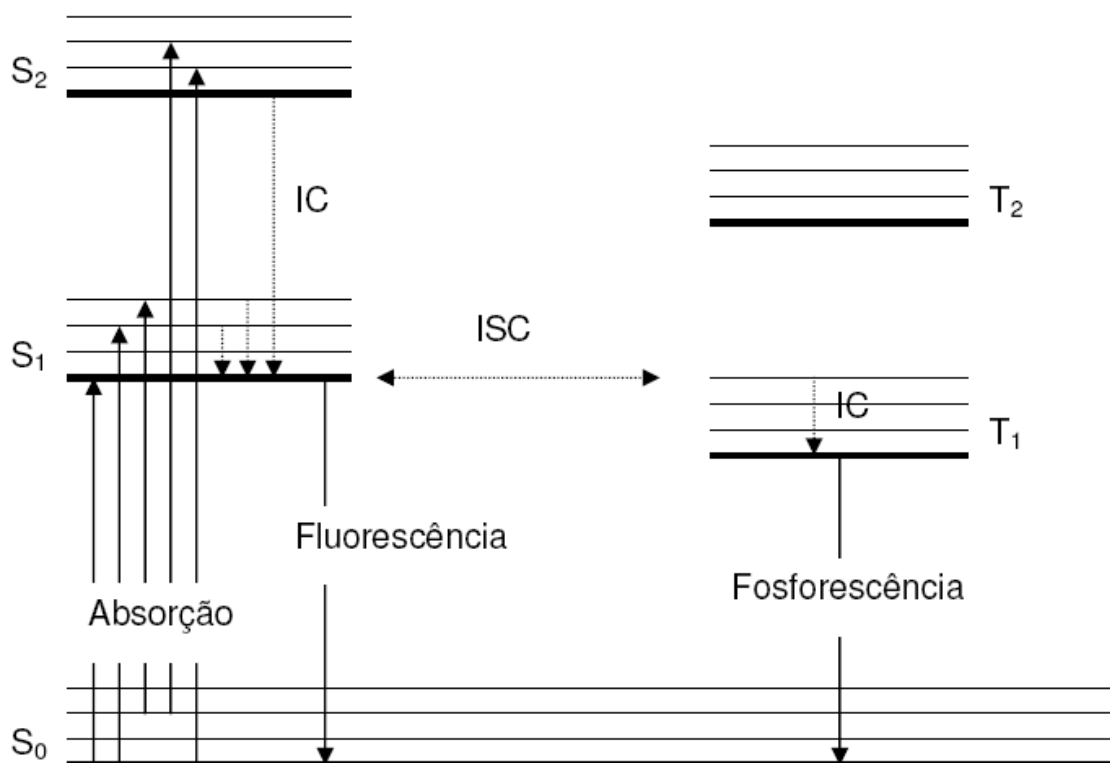
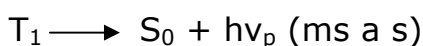
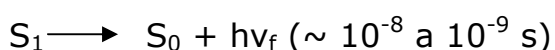


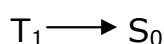
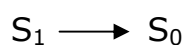
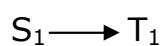
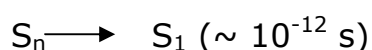
Figura 2.9 – Esquema do diagrama de Jablonski [58].

Em seguida à absorção de luz, $S_0 + h\nu_a \rightarrow S_n$, diversos processos ocorrem:

Transições radiativas



Relaxações não radiativas



Transições radiativas $S_1 \longrightarrow S_0$ são permitidas pela regra de conservação do spin - esse tipo de decaimento é chamado fluorescência; decaimentos radioativos $T \longrightarrow S_0$ são proibidos pela regra de conservação do spin - este fenômeno é chamado de fosforescência.

Quando um fóton com energia suficiente para excitar um elétron do estado fundamental (S_0) para um nível energético superior S_n é absorvido, ocorre uma transição óptica entre esses estados. Cada um desses níveis

eletrônicos possui vários níveis vibracionais para os quais as transições ópticas podem ocorrer. O fóton de menor energia absorvido pela molécula tem energia igual à diferença entre S_0 e o primeiro estado excitado (S_1). Fótons mais energéticos podem ser absorvidos resultando em transições ópticas para níveis energéticos superiores a S_1 . Como as transições ocorrem, quase que em sua totalidade, a partir do mais baixo nível vibracional S_0 (o qual é o mais densamente populado), o espectro de absorção reflete, basicamente, os níveis vibracionais do estado excitado e seu acoplamento com o estado fundamental.

Os estados excitados mais energéticos têm um tempo de vida muito curto e os elétrons excitados a esses níveis rapidamente relaxam para o nível vibracional mais baixo do S_1 , que tem um tempo de vida mais longo. Esse processo de decaimento não radiativo entre níveis de mesma multiplicidade (S-S, T-T) é conhecido como *conversão interna* (IC).

Transições ópticas a partir de S_1 podem ocorrer para um dos níveis vibracionais do estado fundamental, via decaimento radiativo, ou seja, com emissão de luz. Esse fenômeno é denominado *fluorescência*. Analogamente à absorção, a linha do espectro de fluorescência está estreitamente relacionada com os níveis vibracionais dos estados de menor energia.

Outra possibilidade, após a relaxação de um nível excitado mais energético para o primeiro nível vibracional de S_1 – por conversão interna – é a ocorrência do *cruzamento intersistema* (ISC) que dá origem a elétrons excitados no estado tripleto.

ISC é o termo utilizado para designar transições não-radiativas entre estados de diferentes multiplicidades (S – T). Em geral, o primeiro nível do tripleto está situado em uma energia mais baixa que o primeiro nível do singlete. Isso se deve ao não emparelhamento dos elétrons que formam um estado tripleto. Como eles se repelem mutuamente, é de se esperar que os mesmos tenham uma menor energia de ligação.

Como a multiplicidade do estado tripleto ($2S + 1 = 3$) é diferente da do estado fundamental ($2S + 1 = 1$), uma transição óptica direta é dita

proibida. O decaimento do elétron de um nível tripleto a um estado menos energético pode ocorrer de duas maneiras: i) Novo ISC para um nível vibracional do estado fundamental de maior energia e posterior relaxação não radiativa. ii) Decaimento radiativo de T_1 para S_0 , processo este conhecido como *fosforescência*. Como a fosforescência envolve uma transição “proibida”, o tempo do elétron excitado tripleto é bastante longo, muito superior ao de fluorescência.

Num processo de luminescência, elétrons que ganharam energia de alguma fonte excitadora e como consequência passaram de seu estado fundamental para um estado excitado, retornam após certo tempo ao seu estado inicial cedendo uma quantidade de energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvidos no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons, pelos fônons da rede ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto os demais são processos de decaimento não radiativo, pois não resultam da emissão de radiação.

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, mas o mesmo pode ocorrer em outras regiões do espectro, tais como, no ultravioleta ou no infravermelho. A luminescência é observada em todos os estados da matéria, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos [59].

A luminescência é classificada de acordo com o modo de excitação. A fotoluminescência é causada pela radiação eletromagnética, a catodoluminescência é causada por um feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos, a eletroluminescência é causada por uma diferença de potencial aplicada na substância luminescente, a termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio, a triboluminescência é causada pela excitação mecânica, a quimiluminescência é causada pela energia proveniente de uma reação. O fenômeno de luminescência em materiais inorgânicos pode ser explicado através de um centro emissor

esquemáticamente representado pela Figura 2.10. A emissão indica o retorno radiativo; e o calor, o retorno não-radiativo para o estado fundamental [60].

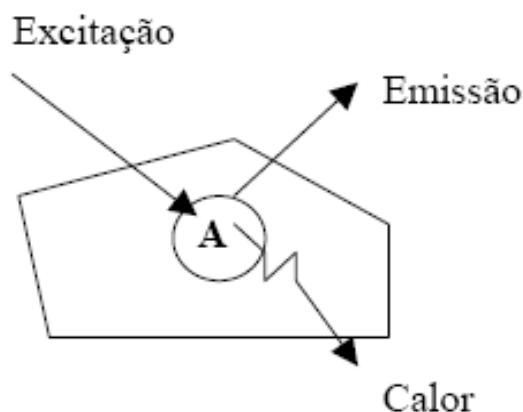


Figura 2.10 – Representação esquemática de um centro luminescente (A) [60].

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência (Figura 2.11). Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida (estado excitado tripleto, T_n). Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental (que tem caráter singleto), é permitido e ocorre muito rapidamente (tempo de vida na ordem de ns). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado [61].

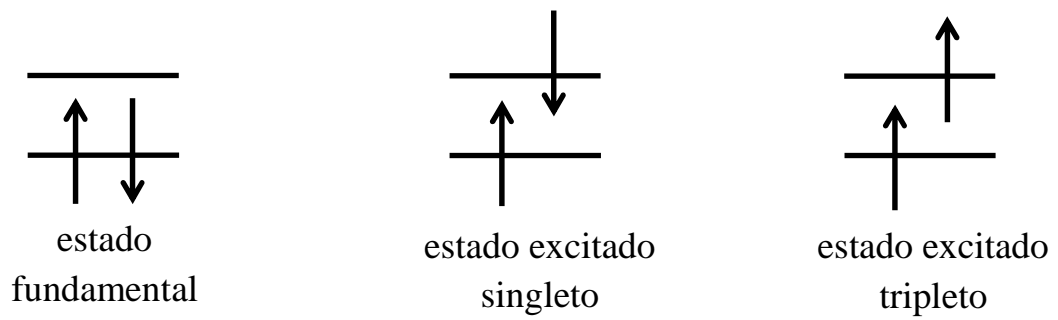


Figura 2.11 – Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto [61].

Na Tabela 2.3 estão presentes os comprimentos de onda e suas cores no espectro visível [62].

Tabela 2.3 – Cores no espectro visível [62].

Comprimento de onda de máxima absorção (nm)	Cor absorvida
380-420	Violeta
420-440	Violeta-azul
440-470	Azul
470-500	Azul-verde
500-520	Verde
520-550	Amarelo-verde
550-580	Amarelo
580-620	Laranja
620-680	Vermelho
680-780	Roxo

2.4.1 – Fotoluminescência (Histórico)

Emissões de luminescência como a aurora boreal, a fluorescência do mar, a luminosidade de animais e insetos, e as fosforescências em madeiras foram as primeiras observações espectrais, pois necessitam apenas dos olhos para poderem ser observadas a olho nu. Os primeiros registros escritos sobre fenômenos luminescentes apareceram na literatura chinesa por volta de 1500-1000 a.C., e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes.

Na Grécia antiga, Aristóteles registrou observações de emissões luminosas vindas de peixes deteriorados. A primeira observação registrada de fluorescência em um líquido foi feita por Nicolas Monardes em 1565, que observou uma luz azulada sendo emitida de um extrato de madeira conhecido como *lignum nephriticum*, quando misturado com água. A luminescência de extratos vegetais em meio aquoso foi objeto de pesquisa de muitos cientistas, como Athanasius Kircher, Robert Boyle, Isaac Newton e Robert Hooke.

A luminescência em sólidos foi descoberta acidentalmente por Bolognian Vincenzo Cescariolo, em 1603. Após aquecer uma pedra (depois identificada como Sulfato de Bário), ele observou que ela emitia uma luz avermelhada por um certo tempo depois de colocada no escuro. Já por volta de 1700, diversos tipos de luminescência tinham sido observados, e suas origens reportadas a fenômenos distintos.

O termo fluorescência foi inventado por Stokes em 1852, derivado da palavra *fluoride*. Stokes foi o primeiro a estabelecer claramente que a fluorescência era um processo de emissão, e propôs o princípio que hoje conhecemos como “Lei de Stokes”, que estabelece que o comprimento de onda de uma emissão fluorescente é sempre maior que o da excitação.

A denominação luminescência, que é uma tradução grega de Lúcifer (aquele que tem luz), foi introduzida por Eilhardt Wiedemann em 1888, para distinguir a emissão de luz termicamente excitada, da emissão por moléculas que tenham sido excitada por outros meios, sem aumentar sua energia cinética média. Assim, emissões tendo uma intensidade luminosa maior que a emissão de um corpo negro naquela frequência e à mesma temperatura, foram classificadas como luminescência por Wiedemann e o tipo de excitação foi utilizado para classificar o tipo de luminescência, classificação esta que permanece válida até hoje.

O estudo da luminescência evoluiu de instrumentos simples como o espectrômetro de Fraunhofer's (1814) para instrumentos bastante sofisticados, ganhando um forte impulso a partir de 1950, com a utilização de dispositivos de luminescência estimulada (lasers). Estes produzem feixes de ondas eletromagnética coerentes e altamente monocromáticos, com amplas aplicações tecnológicas [63].

Um típico sistema para a caracterização de semicondutores com fotoluminescência é apresentado na Figura 2.12 [63]. A amostra sob teste é excitada por uma fonte luminosa, normalmente lasers, pois permitem uma boa resolução espacial e ainda a determinação da profundidade da penetração, que depende do comprimento de onda da luz incidente.

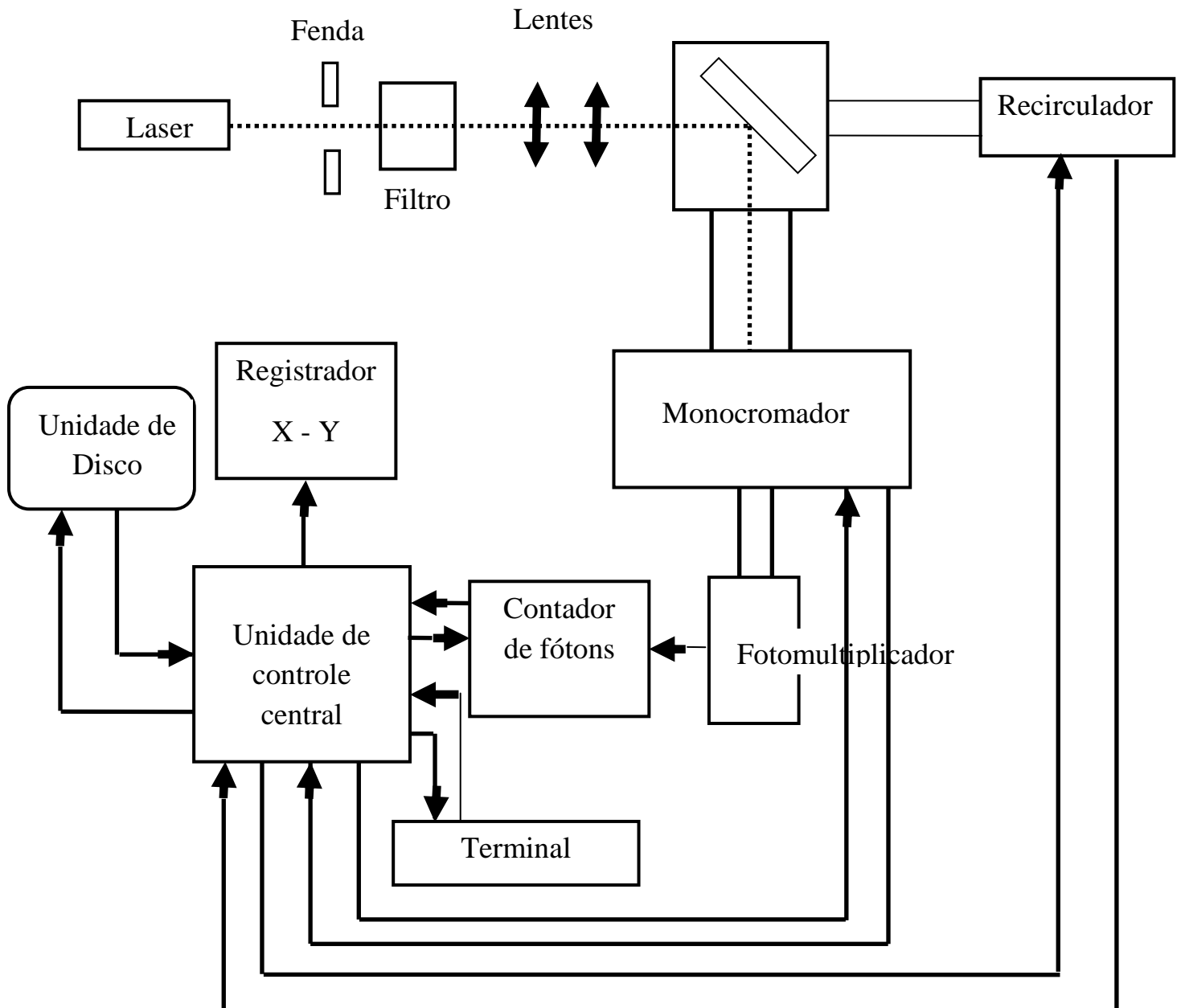


Figura 2.12 – Sistema básico para a medição de fotoluminescência [63].

A luz proveniente do laser é focalizada sobre a amostra através de um conjunto de lentes e filtros, e também de uma fenda que tem como função selecionar a parte central do feixe que é espectralmente mais pura. A radiação emitida pela amostra é coletada por um conjunto de lentes que a direciona para um monocromador, que faz a varredura do espectro ao longo da faixa de comprimento de onda de interesse.

O sinal luminoso é convertido em sinal elétrico por meio de uma fotomultiplicadora mantida sob refrigeração a fim de eliminar o ruído térmico. Após isto, o sinal elétrico vindo da fotomultiplicadora é aplicado a um contador de carga que o relaciona com os fótons recebidos. O sinal elétrico entra então na unidade central que faz os cálculos necessários e apresenta o gráfico em um registrador X-Y. A unidade central também é responsável pelo controle dos demais equipamentos do sistema, como o controle do monocromador e do recirculador de hélio.

Os resultados da análise de fotoluminescência são apresentados na forma de um gráfico da intensidade relativa contra comprimento de onda ou energia dos fótons emitidos (espectro). Estes gráficos apresentam vários picos de energia referentes às emissões de fótons gerados nas transições eletrônicas [63].

A pesquisa de materiais luminescentes tem vários aspectos. Por exemplo, há a influência da preparação de amostra e da composição química nas propriedades de luminescência.

Desenvolvimentos importantes no campo de materiais luminescentes durante a última década demonstram que o estudo de materiais luminescente ainda é um desafio, apesar de sua longa história. Alguns destes desenvolvimentos se tornaram possíveis, a partir do conhecimento das propriedades físicas que envolvem os processos luminescentes [2].

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. Essa técnica se baseia no processo de emissão radiativa espontânea dos materiais [64]. A frequência do fóton emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que o compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica. Transições eletrônicas começam no infravermelho, contudo elas ocorrem com maior probabilidade nas regiões visível e UV [4, 65]. A excitação do sistema é um pré-requisito

para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixo, a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante e é, em primeira aproximação, independente da excitação.

A fotoluminescência (FL) apresenta uma alta sensibilidade que resulta do fato de que os fótons emitidos da amostra são observáveis diretamente, e um grande número de detectores, incluindo o olho humano, pode responder a um pequeno número de fótons [63].

Nos óxidos amorfos, a fotoluminescência é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre as bandas de valência e de condução e ocorrem a partir de elétrons que, quando excitados, são transferidos da banda de valência para a banda de condução, deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida. A emissão ocorre pela recombinação buraco-elétron [63]. A estrutura de bandas é definida pelo acoplamento entre as funções de onda que definem as energias dos estados eletrônicos dos átomos de uma rede. Estes estados possuem energias muito próximas e são limitados pela banda de valência e pela banda de condução, que na teoria dos orbitais moleculares, correspondem ao estado fundamental e excitado, respectivamente [66].

Em semicondutores, a fotoluminescência tem origem em transição inter-banda ou em estados excitônicos. Em isolantes, esta emissão provém de impurezas como íons de metais de transição ou de terras raras. Há alguns casos que não se enquadram em nenhum desses mecanismos descritos, por exemplo: o caso do silício poroso, e o caso de

partículas nanométricas. Nestes casos atribui-se a luminescência à transição eletrônica a partir de estados eletrônicos provenientes de ligações químicas superficiais quebradas [67].

A fotoluminescência observada à temperatura ambiente em materiais cerâmicos desordenados com estrutura do tipo perovskita não se enquadra nas definições acima. Somente a partir de 1999 as primeiras observações da fotoluminescência desses compostos foram verificadas pelo grupo LIEC/UFSCAR [68].

As propriedades dos materiais luminescentes surgem das interações complexas entre a estrutura hospedeira, dopantes, e vários defeitos e interfaces [69], todas fortemente dependentes da composição. Na sua maioria os fenômenos da luminescência estão relacionados ao efeito de confinamento quântico, os quais foram observados por Canham [70]. No entanto, para os filmes finos e pós cerâmicos amorfos, a presença de oxigênio não ligado (NBO), como um dos principais defeitos, pode modificar a estrutura eletrônica do sistema. Dessa forma a luminescência observada para essa nova classe de materiais origina-se de uma recombinação radiativa entre os elétrons e buracos gerados pelos defeitos do tipo NBO (oxigênios não ligados). A presença de formadores de rede do tipo (*W, Zr, Mo, Ti, etc*) e a presença de modificadores de rede do tipo (*Ca, Sr, Ba, Pb, La, etc*), estão intimamente ligados aos defeitos NBO. Uma vez que esses elementos podem alterar a estrutura eletrônica do sistema amorfo [11, 71 - 79].

Às vezes, esta recombinação só é possível com o surgimento de novos níveis eletrônicos na região da zona proibida, provocada pela presença de defeitos e impurezas na estrutura cristalina (ordenada), Figura 2.13 [80].

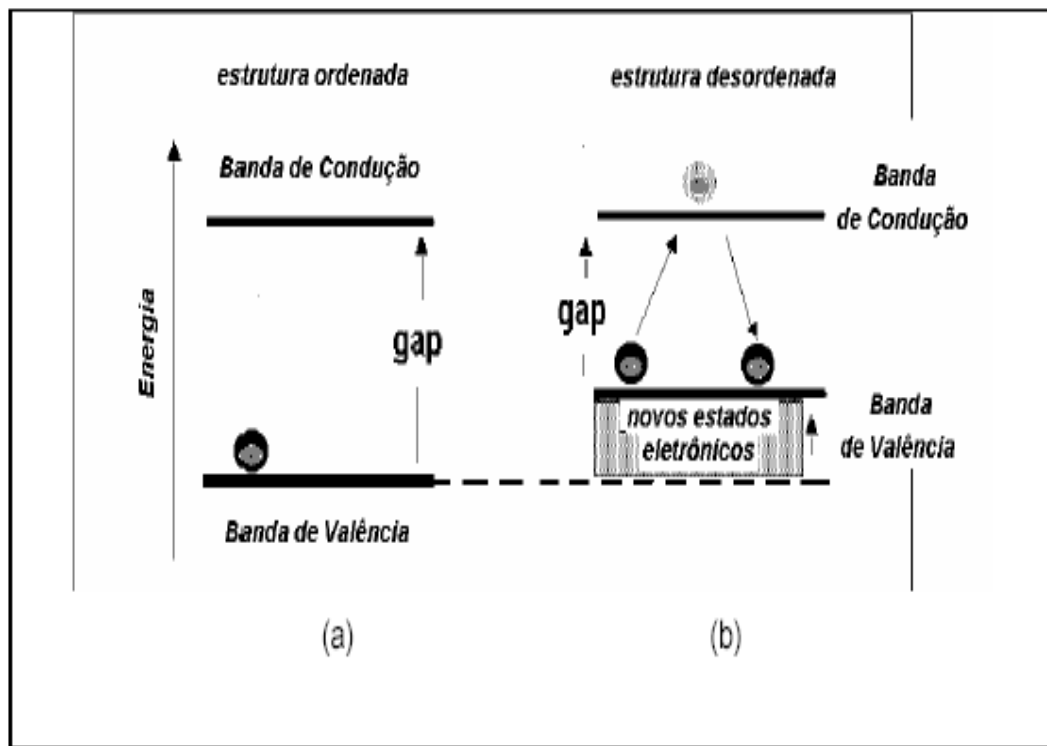


Figura 2.13 – Esquema representativo para a FL (a) sistema ordenado (b) sistema desordenado [80].

2.5 – Materiais Ordenados e Desordenados

Semicondutores amorfos podem substituir semicondutores monocristalinos em uma série de aplicações, em particular quando o fator custo é importante ou nos casos em que a dimensão do dispositivo é fator limitante [11, 66, 76, 81]. Semicondutores de banda larga (3,0-4,0 eV) do tipo $ATiO_3$, para $A = Ca, Sr, Ba, Pb$ apresentam forte FL na região do visível, quando este composto está no estado amorfo. Estudos mais detalhados destes materiais, processados quimicamente pelo método dos precursores poliméricos, mostram que existe uma relação íntima entre FL e seu estado amorfo [67].

Em função disso, materiais desordenados com alta emissão fotoluminescente na região visível têm sido avaliados, inclusive dióxido de titânio e titanatos. Além da vantagem da baixa temperatura de síntese, o uso é mais conveniente, uma vez que materiais cristalinos só são fotoluminescentes a temperaturas criogênicas, enquanto materiais desordenados exibem FL a temperatura ambiente [12, 82-83].

Em um material cristalino, os átomos estão situados em um arranjo que se repete ou que é periódico ao longo de grandes distâncias atômicas, isto é, existe ordem de longo alcance [84].

Muitas discussões têm sido geradas na comunidade científica, na definição do estado amorfo. Mesmo em estruturas amorfas, as substâncias tendem a um arranjo regular, decorrência natural da condição de equilíbrio, onde a energia interna é mínima. Porém, os arranjos ordenados dos materiais amorfos são menos regulares que os arranjos dos sólidos cristalinos. Ou seja, tais átomos ou íons são mais ou menos localizados, com um número considerável de unidades desordenadas naquela ordenação [85].

Um semicondutor amorfo, devido a pequenas mudanças nos ângulos e comprimentos das ligações, perde a ordem espacial no arranjo atômico depois de algumas ligações químicas. Apesar desta perda na periodicidade, os semicondutores amorfos conservam, em média, a coordenação em torno do cátion, com o mesmo número de primeiros vizinhos que no caso cristalino, ou seja, a ordem de curto alcance [86]. Por outro lado, apesar de a coordenação ser a mesma, pode haver variações nos comprimentos de ligações ou pequenas distorções na posição do átomo central [87].

Estas variações podem estar associadas às emissões fotoluminescentes de óxidos obtidos pelo método dos precursores poliméricos, que leva a um rígido controle estequiométrico e pode estar criando defeitos aleatórios e homogêneos, ou seja, uma ordem de defeitos

a curto alcance. A fotoluminescência (FL), na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas (conhecidas como dopantes) ou defeitos estruturais (vacâncias). Suas características dependem da natureza, estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos [2].

No sólido cristalino as funções de onda dos elétrons dos átomos no sólido se superpõem gerando as bandas de valência - BV - (estados ligantes) e de condução - BC - (antiligantes). As bandas de valência e condução são formadas por estados estendidos, onde a função de onda do elétron está estendida ao longo do material. Nos semicondutores cristalinos a superposição das funções de onda na região de energia entre a banda de valência e a banda de condução é destrutiva e, portanto não apresenta estados eletrônicos. Esta região é conhecida como gap do material ordenado. Define-se a energia de gap para os materiais desordenados (amorfo) como uma medida aproximada da separação em energia entre as bordas de mobilidade das bandas de valência e de condução [86].

2.5.1 – Defeitos Estruturais e Efeito da Impureza

Os defeitos são de diversos tipos, atômicos e/ou eletrônico e suas características dependem do estado eletrônico dos sólidos, os quais são relacionados com as bandas de valência e de condução.

O fenômeno luminescente ocorre nestes materiais quando níveis de energia são criados entre a banda de valência e a de condução, a partir do desdobramento de orbitais do átomo mantido em campo ligante [88]; e elétrons que estão na banda de valência são excitados para a banda de condução vazia.

Este processo gera buracos na banda de condução e a recombinação do par buraco-elétron gera a emissão. Isto só é possível quando ocorre a

diminuição do “gap” causada pelos defeitos ou impurezas presentes na estrutura do material e a energia de excitação tem que ser igual ou maior que a energia do “gap”.

A luminescência é resultante da recombinação radiativa, ou seja, da anulação dos vários pares de elétrons-buracos [89 - 90].

Geralmente, as combinações envolvem as impurezas encontradas na rede cristalina, que podem ser classificadas como defeitos físicos (vacância, íon intersticiais e buracos) ou químicos (elementos atômicos estranhos na rede).

Como exemplo desse processo, pode ser citado o trabalho de ZHANG e colaboradores [89], que concluíram que, mesmo em materiais ordenados, a FL está relacionada com a distribuição de defeitos: vacâncias de oxigênios. Estas vacâncias de oxigênios induzem níveis de energia intermediários na região do gap que causam uma diminuição no gap de banda, favorecendo o fenômeno da fotoluminescência. Isto ocorre por que o elétron que se encontra na região da banda de valência, quando excitado por fótons, consegue passar à região da banda de condução e ao retornar para o estado fundamental é observada a fotoluminescência.

Em relação ao uso de dopantes, merece destaque a adição de terras-raras a diferentes matrizes, como meio de se promover a fotoluminescência. Esses elementos de terras-raras têm típica característica de relaxação [91] e os seus íons são freqüentemente usados como ativadores para emitir luz dos materiais [92].

Na literatura, é observado que materiais com terras-raras têm atraído interesse [93]. A fotoluminescência é observada em filmes finos de diversos óxidos dopados com terras-raras, como térbio, cério e európio, que emitem nas cores verde, azul e vermelha, respectivamente. Assim como o tempo, a variação da concentração de dopante e a influência da

temperatura também podem levar à diminuição da intensidade de luminescência.

Como exemplo de centros emissores em terras-raras, pode ser citado o térbio, que emite a luz verde [94]. Por sua vez, o Eu^{3+} foi um candidato promissor devido às propriedades luminescentes melhoradas no sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$ [95]. Materiais luminescentes dopados com Eu^{3+} são de importância particular em imagens de cor vermelha nos monitores de CRT, televisão e outros dispositivos eletrônicos relacionados [27]. O Eu^{3+} foi usado para dopar nanocristais de SrSnO_3 [96]. O Eu^{3+} foi usado para dopar o sistema MSnO_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ e Ba) com finalidade luminescente pela rota hidrotermal [25]. O Pr^{3+} aumentou a intensidade da FL do sistema CaTiO_3 , pela eliminação de defeitos e compensação de carga [97]. O Sm favoreceu uma intensa FL no visível no titanato de cálcio amorfo [12]. Os RE^{3+} tem sido usados como fósforo em televisão.

No início da década de 70 foi mostrado para que a combinação de três fósforos, com linhas de emissão estreitas, centradas ao redor de 450, 550, e 610 nm, resultam em lâmpadas luminescentes e que tais materiais luminescentes podem ser obtidos usando íons de metal terra-rara como os íons luminescentes.

O advento da lâmpada luminescente conduziu ao desenvolvimento de uma classe nova de materiais luminescentes, como esses baseados em combinações de gadolínio. Houve muito interesse em migração de energia em Gd^{3+} , porque este fenômeno abre possibilidades interessantes para novos materiais luminescentes [2].

2.6 – Síntese do $SrSnO_3$

Os trabalhos publicados basearam-se em cinco métodos distintos para a obtenção do meta-estanoato de estrôncio ($SrSnO_3$) puro e dopado com terras-raras. Os métodos são: mistura de óxidos (ou reação do estado sólido, SSR) [7, 28-29, 98 - 102], SHS (reação auto-propagante, que usa o próprio calor da reação a partir do $Sn_{(l)}$) [103], combustão [96], coprecipitação [96], hidrotermal [25,104] e complexo polimerizado [5, 105]. O método dos precursores poliméricos é uma opção viável para a obtenção de materiais cerâmicos tipo-perovskita.

Azad et al [103] sintetizaram o $SrSnO_3$, usando a reação no estado sólido, a partir do óxido de estanho e do nitrato de estrôncio. Os resultados das caracterizações dos pós obtidos pela reação do estado sólido indicam a formação do composto pretendido, $SrSnO_3$ monofásico. A ausência dos picos de difração dos materiais precursores ou de fases secundárias no sistema M-Sn-O, mostrou que o pó obtido é de alta qualidade. Por outro lado, a difração de raios-X revelou a presença de uma segunda fase (ortoestanoato de estrôncio, Sr_2SnO_4) para as amostras obtidas através do método SHS.

A formação do composto na técnica de SHS se inicia a, aproximadamente, 800 °C. Os difratogramas mostraram uma mistura dos picos que correspondem à fase Sr_2SnO_4 , além daqueles que pertencem ao $SrSnO_3$. Os testes padrões de DRX das amostras calcinadas em 1200 °C concordaram com aqueles relatados para $SrSnO_3$ puro e foram idênticos àqueles obtidos derivados do estado sólido.

De acordo com os autores, seguindo-se a técnica da reação do estado sólido, obtém-se partículas geralmente maiores devido ao uso da alta temperatura e às diversas repetições de aquecimento nas etapas de mistura. Esse processo apresentou uma redução na temperatura quando comparado ao uso de carbonato como precursor. O uso do nitrato de metais propicia melhores condições de síntese, pois ele tem uma cinética

de decomposição mais favorável comparado aos carbonatos correspondentes. Isto leva a uma redução na temperatura de calcinação, que é geralmente de 1200 °C/4h e vai para 1000 °C/4 h.

Pelo método hidrotermal, o SrSnO_3 foi obtido com a estrutura tetragonal a 1100 °C por 6 horas [104] e cúbico calcinado a 800 °C por 3 horas [25].

Zhang et al. [106] sugeriram um mecanismo de fotoluminescência, resumido na Figura 2.14. Existem três tipos de níveis adicionais de energia na região proibida da perovskita ABO_3 : nível livre de éxciton, níveis STE (éxcitons auto aprisionados) e níveis de defeitos ou impurezas.

Como a emissão por éxcitons livres apresenta bandas estreitas, a luminescência observada não ocorre por recombinação de éxcitons livres. Além disso, a emissão visível não pode ser associada com qualquer defeito atômico porque quase nenhuma emissão foi observada com energias de excitação menores que o gap, de 4,1 eV. Então, a emissão observada é intrínseca, causada pela absorção banda-a-banda, diferente da absorção devido a defeitos ou impurezas.

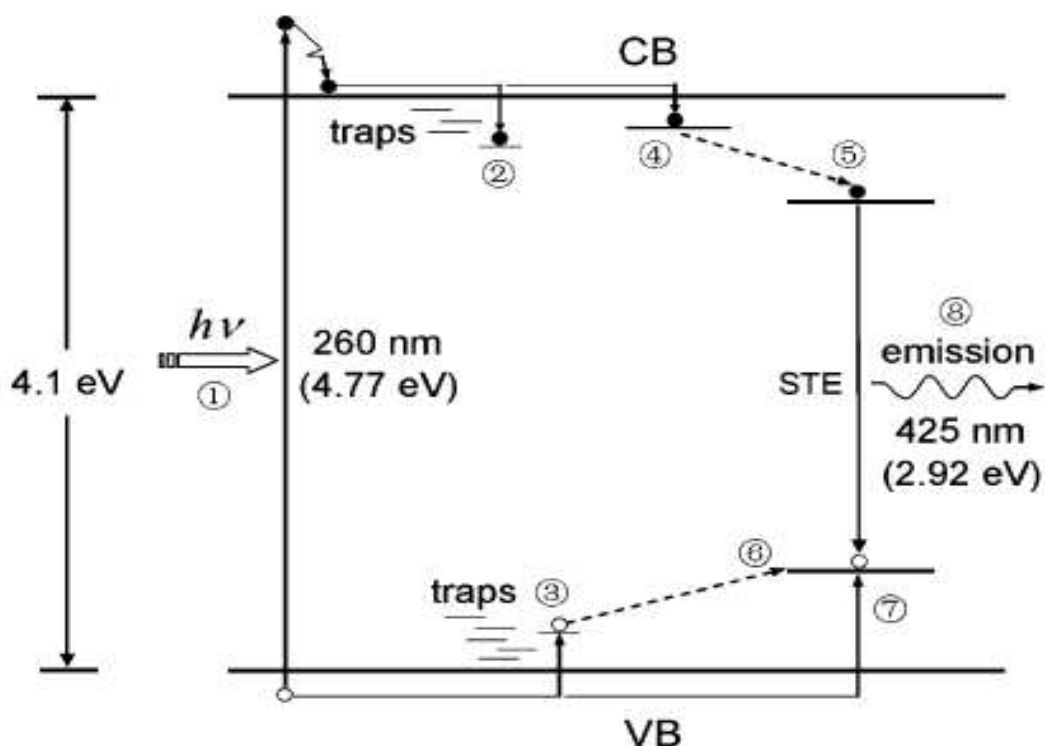


Figura 2.14 – Esquema dos processos luminescente em SrSnO₃. 1- absorção do fóton; 2- captura de elétron; 3- captura de buraco; 4- formação de pequenos polarons; 5 e 6-, formação retardada de um STE; 5 e 7, formação direta, de um STE; 8, recombinação de STE [106].

Alguns elétrons são promovidos para a banda de condução, pela absorção de um fóton, formando pequenos polarons (processo 4). Os polarons podem interagir tanto com buracos na banda de valência ou com buracos originados de defeitos ou impurezas (processo 3), formando um estado intermediário: O STE (nos processos 5 e 6 ou 5 e 7). A recombinação no STE's promove a luminescência. À temperatura ambiente é difícil observar a luminescência do STE, devido a sua fraca energia de ligação e vida radiativa curta [106].

De acordo com Zhang e colaboradores, o mecanismo de migração de cargas do interior para a superfície do semiconductor é bastante complicado, porque estes são dominados por vários fatores, tais como:

estrutura do cristal e cristalinidade, modos vibracionais da rede, estrutura eletrônica, tempo de vida foto-gerado, efeito do contorno de grão e assim por diante [106].

2.6.1 – Método dos Precursores Poliméricos

Baseando-se na química de soluções, pode-se preparar uma variedade muito grande de materiais, com grande homogeneidade e a temperaturas relativamente baixas [107].

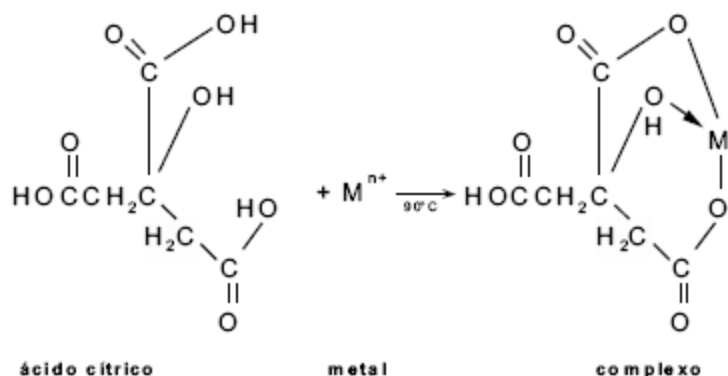
O chamado “Processo Sol-Gel” descreve uma rota química para a preparação de materiais sólidos a partir de hidrólise e condensação de precursores líquidos e tem se tornado cada vez mais importante devido à diversidade de produtos que podem ser preparados como filmes, fibras ópticas, pós cerâmicos, etc.

Dois tipos principais de precursores metálicos podem ser utilizados: precursores alcóxidos e precursores inorgânicos (sais como cloretos, nitratos, etc.). Graças à versatilidade e disponibilidade de reagentes com alto grau de pureza e a preços cada vez mais baratos, a preparação envolvendo alcóxidos é a que tem sido mais utilizada.

O método dos precursores poliméricos, derivado do Método Pechini [108 - 113], é uma variação do processo sol-gel. Este método é baseado na capacidade de certos ácidos fracos (o ácido α -hidroxicarboxílico como por exemplo, ácido cítrico) para a formação de quelatos com vários cátions. E esses quelatos podem sofrer reação de poliesterificação quando submetidos a aquecimento em álcool polihidroxílico (etilenoglicol, por exemplo) para formar uma resina polimérica que tem os cátions uniformemente distribuídos – Figura 2.15.

Os complexos de citratos de íons metálicos tendem a ser estáveis devido à forte coordenação do íon citrato com o íon metálico, envolvendo dois grupos carboxílicos e um hidroxílico. Os íons metálicos desejados são fornecidos por vários sais inorgânicos e a adição do etilenoglicol à solução leva à formação de um éster que ao ser aquecido, sofre a reação de polimerização, formando uma resina orgânica, que se caracteriza por possuir memória química, ou seja, os poliedros de coordenação definidos. Assim, a resina retém estes cátions distribuídos de maneira homogênea ao longo da cadeia polimérica mesmo durante a queima. Por haver uma grande proximidade dos íons e a reação ser altamente exotérmica, o polímero pode ser tratado a temperaturas relativamente baixas (300-350 °C) com a formação de fases cristalinas com composição química homogênea e com alta reatividade superficial para os pós. Este método permite a redução de custos, reprodutibilidade, controle estequiométrico da composição, quando comparado com os métodos físicos [114].

Reação de complexação do metal com ácido cítrico:



Reação de esterificação entre citrato e etileno glicol:

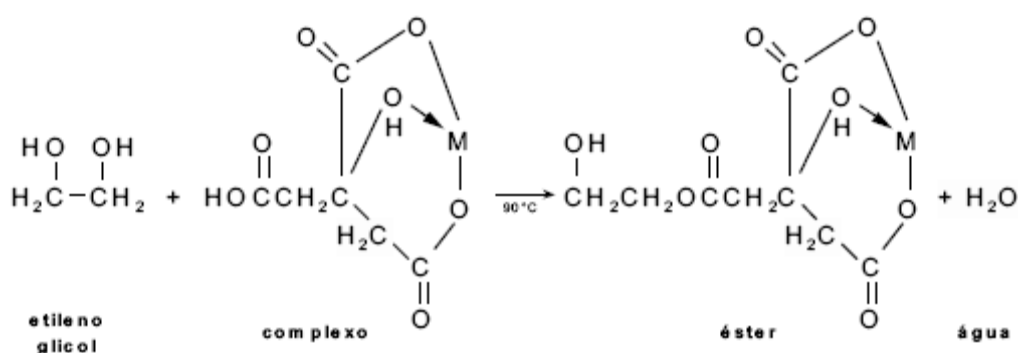


Figura 2.15 – Esquema representativo das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos.

A patente original do método Pechini descreve a formação de um poliéster entre o complexo metal-citrato, usando ácidos α -hidroxicarboxílicos e um polihidroxiálcool. Ácido cítrico (AC) e etileno glicol (EG) são muito usados no processo Pechini por apresentarem certas características peculiares, como as citadas abaixo:

- A maioria dos íons metálicos forma complexo do tipo quelato estáveis com AC (metal-AC);
- O complexo metal-AC formado pode ser estabilizado em EG que possui dois grupos funcionais hidroxi-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;

- Como o AC contém três grupos carboxílicos (-COOH) e o EG contém dois grupos hidroxilas (-OH), reações sucessivas de esterificação entre o AC e o EG podem ocorrer para a formação de um poliéster.

Com o aquecimento da resina polimérica a aproximadamente 300 °C ocorre a degradação do polímero. Apesar da termoplasticidade do polímero, acredita-se que a degradação menos pronunciada de vários cátions ocorra durante o tratamento térmico, por causa da baixa mobilidade dos cátions nos polímeros ramificados.

CAPÍTULO III

OBJETIVOS

3.0 – OBJETIVOS

+ Geral

O objetivo do trabalho é sintetizar, pelo método dos precursores poliméricos, pós cerâmicos da perovskita de SrSnO_3 puro e dopado com neodímio a 0,1; 0,2; 0,5 e 1,0 % em mol substituindo o Sr^{2+} ou Sn^{4+} e estudar as suas propriedades estruturais e ópticas.

+ Específicos

- ✓ Sintetizar o sistema com estrutura perovskita, SrSnO_3 , utilizando o método de precursores poliméricos;
- ✓ Fazer as dopagens do neodímio substituindo o modificador (Sr^{2+}) ou o formador (Sn^{4+}) de rede;
- ✓ Caracterizar a estabilidade térmica dos precursores sintetizados através da análise térmica (TG e DTA);
- ✓ Caracterizar estruturalmente, por difração de raios-X de alta temperatura (DRXAT) e por difração de raios-X (DRX), verificando a periodicidade a longa distância, bem como calcular a largura a meia altura, parâmetro de rede e tamanho de cristalito;
- ✓ Através da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR) e espectroscopia Raman verificar as vibrações dos poliedros de coordenação referentes ao sistema, avaliando sua desordem a curto alcance;
- ✓ Caracterizar o material opticamente por medidas de Espectroscopia de UV-VIS, estimando também o gap pelo método de Tauc e avaliando a desordem a curto alcance através da cauda de Urbach;

- ✓ Estudar a propriedade fotoluminescente através da dopagem do Nd^{3+} tanto pelo Sr^{2+} quanto do Sn^{4+} , como também da temperatura de calcinação.

CAPÍTULO IV
MATERIAIS E MÉTODOS

4.0 – MATERIAIS E MÉTODOS

A Tabela 4.1 apresenta todos os precursores usados nas sínteses do SrSnO_3 puro e dos dopados com Nd^{3+} , tanto no modificador (Sr^{2+}) quanto no formador (Sn^{4+}), nas dopagens de 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 % em mol.

Tabela 4.1 – Precursores utilizados nas sínteses dos compostos de $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$.

Precursor	Fórmula Química	Pureza (%)	Fabricante
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	J.T.Backer
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Óxido de Neodímio (III)	Nd_2O_3	-	Merck
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	P.A	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Dinâmica
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,5	Vetec

Os pós cerâmicos foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos através de duas etapas, síntese do citrato de estanho e preparação dos pós cerâmicos, as quais serão apresentadas a seguir.

4.1 – Preparação do Citrato de Estanho

Colocou-se em um béquer contendo água destilada, sob agitação constante e aquecimento entre as temperaturas de 60 e 70 °C, uma quantidade estequiométrica de ácido cítrico previamente calculada para ser dissolvida. Em seguida, adiciona-se a massa de cloreto de estanho dihidratado calculada e espera-se que ocorra a completa dissolução.

A reação entre o ácido cítrico e o cloreto de estanho dihidratado produz citrato de estanho (sólido). A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido. Ajusta-se o pH da solução com a adição de hidróxido de amônio estequiometricamente calculada como sendo a relação de 1 mol do cloreto: 1 mol do hidróxido. Dá-se um choque térmico nesse béquer, colocando-o parcialmente imerso em um recipiente que contém água gelada e bastante gelo. Para adicionar lentamente o hidróxido de amônio (NH₄OH) é usada uma bureta. Fez-se um controle rigoroso do pH, para que seja menor ou igual a 3, evitando a formação de Sn(OH)₄ ou Sn metálico. Com a formação do precipitado branco, citrato de estanho, o béquer é armazenado na geladeira.

Para eliminar o cloreto presente no citrato, foram feitas várias “lavagens com água destilada” sempre trocando a água sobrenadante. Para ter a certeza da ausência de cloreto, utilizou-se o chamado Teste do Cloreto, utilizando-se AgNO₃. Com a certeza da não presença de cloreto, procede-se à filtração a vácuo e por último coloca-se todo o filtrado em uma estufa em torno de 70 °C por um dia, que em seguida é macerado e armazenado em recipientes de plástico na geladeira, para posterior padronização por gravimetria [117].

Para esta padronização, pesa-se, em triplicata, os cadinhos de alumina vazios e em seguida os cadinhos contendo o citrato. Nas duas vezes os cadinhos são levados ao forno a 1000 °C por 2 horas e então se pesa cada cadinho mais o pó resultante desta calcinação, SnO₂. Sabendo-

se a massa de SnO_2 resultante após a calcinação, o peso molecular do SnO_2 , calcula-se a quantidade de estanho (em grama e mol) por grama de citrato de estanho.

Todo processo é descrito na Figura 4.1.



Figura 4.1 – Esquema da preparação de citrato de estanho.

4.2 – Preparação dos Pós Cerâmicos

Foi utilizado o método dos precursores poliméricos para sintetizar os pós cerâmicos.

Primeiramente, abre-se o citrato de estanho com algumas gotas de ácido nítrico, em seguida adiciona-se o ácido cítrico e após a completa dissolução adiciona-se o óxido de neodímio III (Nd_2O_3), o nitrato de estrôncio, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ e por fim o etileno glicol. Todo o processo ocorre sob agitação em temperatura em torno de 70 °C. Após a adição de todos os reagentes, a solução é aquecida a uma temperatura de aproximadamente 110 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico chamado de resina, que permanece na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade para garantir a saída de todo NO_x presente na solução.

Após a mistura das soluções acima, mede-se o pH, o qual apresenta-se bastante ácido, próximo de zero, em todas as resinas sintetizadas. O pH foi novamente medido a fim de confirmar que houve a polimerização, apresentando pH próximo de 3.

O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 4 h. Esta calcinação decompõe o polímero dando origem a uma resina expandida, que é constituída por um material semi-carbonizado, denominado precursor. O aquecimento para a calcinação primária foi realizado de forma gradativa como mostra a Figura 4.2.

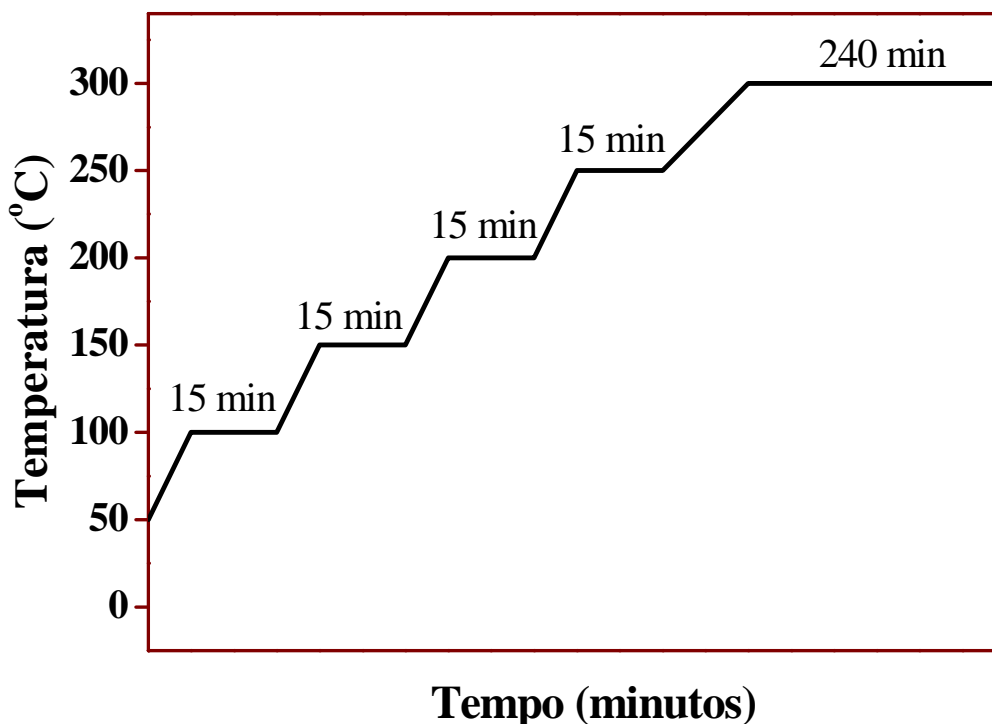


Figura 4.2 – Curva da calcinação primária ou de formação do precursor.

O precursor foi desagregado com o auxílio de um almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh, sendo então, moído em meio alcoólico por 4 horas em moinho do tipo atritor. Após o processo de moagem todos os materiais sintetizados foram tratados a 250 °C por um período 24 h em atmosfera de oxigênio, de forma gradativa e consecutiva (100 °C por 60 minutos, 150 °C por 60 minutos, 200 °C por 120 minutos e 250 °C por 1200 minutos). Foram realizadas as análises térmicas com essas amostras antes e após a calcinação em atmosfera oxidante. Em seguida, o material foi calcinado nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700 °C por 2 horas, em um forno tipo mufla em atmosfera de ar [115]. Após calcinação, foi submetido às análises estruturais e ópticas. Todo o procedimento está esquematizado na Figura 4.3.

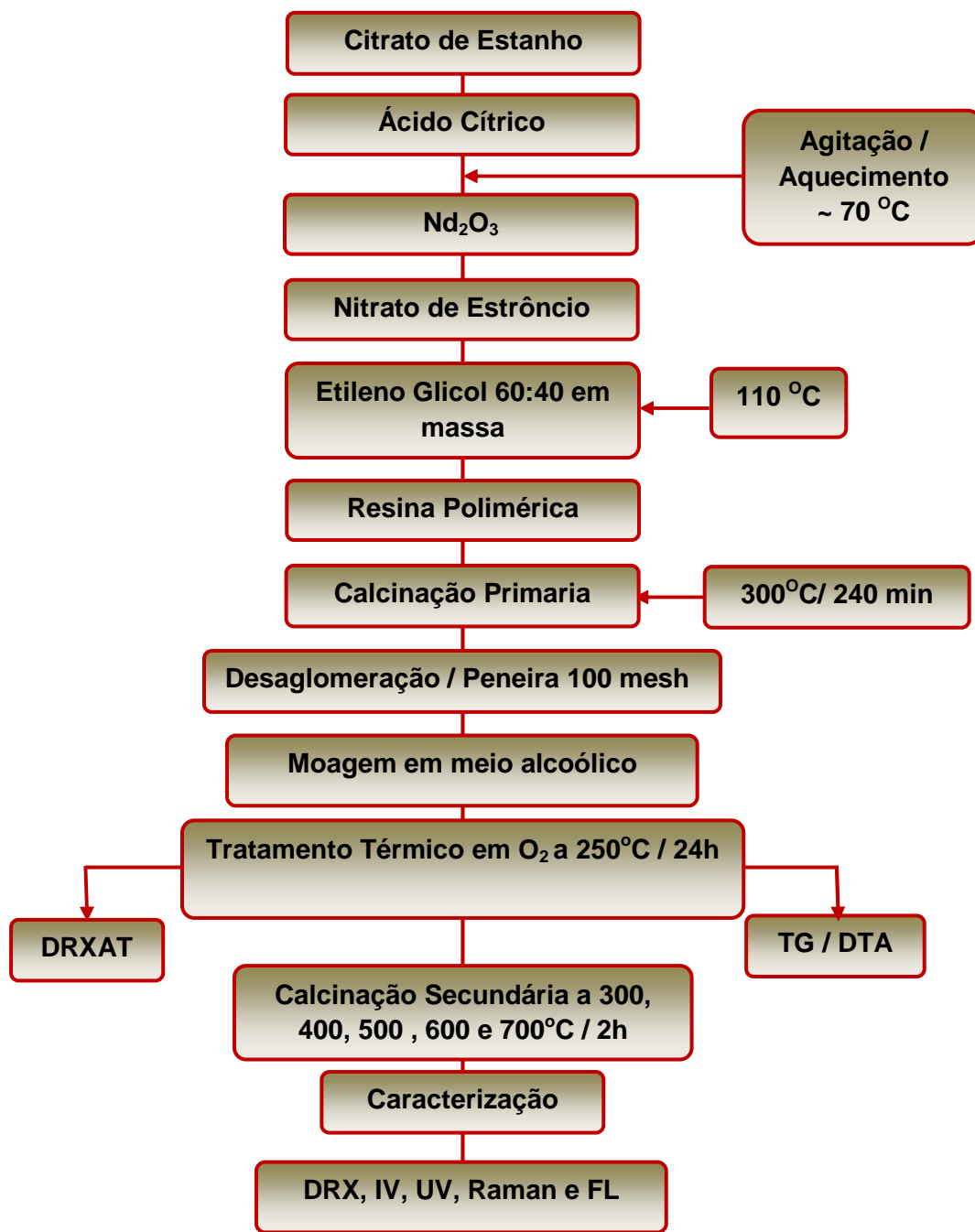


Figura 4.3 – Fluxograma da síntese do SrSnO₃:Nd³⁺ pelo Método dos Precursores Poliméricos.

4.3 – Técnicas de Caracterização

4.3.1 – Termogravimetria

É a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperaturas. O registro é a curva termogravimétrica ou curva TG, que permitem tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, dos intermediários e sobre a composição dos resíduos [116].

4.3.2 – Análise Térmica Diferencial (DTA)

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre a substância analisada e o material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma taxa constante de aquecimento até uma dada temperatura.

O registro é a curva térmica diferencial ou DTA; as diferenças de temperatura devem ser colocadas em ordenadas; as reações endotérmicas tem suas curvas voltadas para baixo e as exotérmicas, para cima do ponto zero para a diferença de temperatura; a temperatura deve ser colocada na abcissa com valores crescentes da esquerda para a direita [116].

As curvas TG/DTG e DTA foram obtidas em uma termobalança SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA da TA Instruments. Dessa forma, pesou-se massas de aproximadamente 10 mg dos pós precursores de SrSnO_3 e $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}$, previamente tratados a 250°C por 24 horas em atmosfera oxidante. Para análises térmicas foi utilizada atmosfera de ar sintético sob fluxo de $110 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, em cadinho de alumina, com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e rampa de temperatura entre a ambiente e

850°C. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

4.3.3 – Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

A radiação infravermelha promove transições na molécula, entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Numa molécula diatômica tem-se apenas vibração de estiramento e quando a molécula possui mais de dois átomos, tem-se $3n$ graus de liberdade, sendo: 3 rotacionais, 3 translacionais e $3n - 6$ vibracionais. Cada grau tem uma banda de frequência fundamental característica e os graus de liberdade vibracionais divide-se em dois tipos distintos: vibrações e deformações.

Para os sólidos, essa técnica permite analisar a ordem a curta distância entre os átomos. É possível observar a decomposição ou formação de cadeias orgânicas ou compostos inorgânicos através das bandas de vibrações características.

Neste trabalho, os pós foram analisados por espectroscopia no infravermelho após as calcinações, a fim de se observar a presença de resíduos orgânicos, carbonatos, ligação Me-O, hidroxilas e poliedros inorgânicos [117].

Os espectros de absorção na região do infravermelho, para os sistemas de estanato puro e os dopados com neodímio, foram obtidos com o auxílio de pastilhas de KBr, prensadas sob vácuo. O equipamento utilizado foi um Espectrofotômetro, marca BOMEM, modelo MB. Os espectros foram registrados na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

4.3.4 – Difractometria de raios X (DRX)

A difração de raios X consiste na incidência de um feixe de raios X sobre uma amostra sólida segundo um ângulo θ , sendo que o feixe difratado pelos átomos da estrutura, localizados nos planos cristalográficos d_{hkl} , deve satisfazer a Lei de Bragg (Eq. 2)

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Eq. 2})$$

A difração ocorre quando o comprimento de onda da radiação é comparável aos espaçamentos da rede cristalina do material que causa difração. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado por comparação com padrões de uma base de dados. Com efeito, a difração de raios X do pó fornece uma impressão digital da amostra. Essa técnica também pode ser usada para identificar o tamanho e o tipo da célula unitária, medindo-se o espaçamento das linhas no padrão de difração. Estas análises foram feitas para o acompanhamento da formação de fases.

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, na faixa de $2\theta = 5 - 85^\circ$, com um passo de $0,02^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática, incidência normal, à temperatura ambiente. Todas as análises de raios X foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.

4.3.4.1 – Cálculo da Largura a meia altura (FWHM) e Tamanho de cristalito (TC)

O cálculo da largura a meia altura (FWHM) foi realizado com o programa Peak Fit, a partir de gaussianas, considerando os planos (200) para a fase perovskita. Os tamanhos médios de cristalitos desses planos foram calculados utilizando a Equação de Scherrer [111], equação 3. Para a eliminação do alargamento dos picos, causado pelo próprio equipamento, foi necessário a obtenção de um difratograma do padrão de SiO₂.

$$D = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde:

D = tamanho médio do cristalito;

λ = comprimento de onda da radiação eletromagnética aplicada (**CuK α**) igual a 1,54060 Å;

θ = ângulo de difração de Bragg;

β = relação da largura à meia altura do pico mais intenso, a qual é corrigida pela equação (4):

$$\beta^2 = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 4})$$

em que **B** é a largura à meia altura do pico difratado da amostra, com intensidade 100% e **b** é a largura à meia altura de um padrão, no caso padrão de SiO₂. Devido a não idealidade do equipamento, se faz necessária essa correção, sendo que neste caso, utilizou-se um padrão externo de quartzo. O tamanho médio de cristalito foi determinado a

partir do pico de difração do plano (2 0 0) da fase perovskita de SrSnO_3 (2θ com valor aproximado de $31,15^\circ$).

4.3.4.2 – Parâmetro de Rede (Å)

Os parâmetros de rede da célula unitária ortorrômbica da estrutura perovskita do SrSnO_3 foram determinados a partir das reflexões dos planos (1 1 0), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 2) e (4 0 0). As posições 2θ e os índices (h k l) foram dados de entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp/Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados [118]. Este cálculo fornece uma visão de como a célula unitária se comporta com a adição do dopante (Nd^{3+}) na rede cristalina.

4.3.5 – Difractometria de Raios X de Alta Temperatura (DRXAT)

As medidas foram obtidas utilizando um Difratorômetro, marca Siemens, modelo D – 5000, com radiação de Cu-K e filtro de níquel equipado com um controlador Edmund Buehler de alta temperatura com câmara termostática. A unidade de aquecimento consiste de uma câmara de aquecimento de vácuo com um aquecedor de Pt, controlador de temperatura para uma precisão de ± 1 K e termopar Pt-PtRh 10% para monitorar a temperatura da amostra durante as medidas. Os ciclos de aquecimento foram executados sob atmosfera ambiente a uma taxa de aquecimento constante de 40K/min até as temperaturas de 500, 600 e 700 °C.

4.3.6 – Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Visível

Esta técnica foi utilizada para constatar a presença de níveis eletrônicos deslocalizados, os quais geralmente estão presentes em materiais desordenados, com a intenção de verificar as mudanças na ordem-desordem estrutural (curta e média distância) no material estudado. Essa técnica permite avaliar os estados de oxidação dos íons dentro da estrutura cristalina e calcular o gap pelo método de Tauc.

A partir das curvas de absorbância foram calculadas as energias dos “gaps”, utilizando o método de TAUC [93], equação (5).

$$(Eg)^n = E - Eg \quad (\text{Eq. 5})$$

Segundo Wood e Tauc [119], a curva de energia do fóton pode ser dividida em três regiões: *A*, *B* e *C* respectivamente alta, média e baixa energias do fóton. Na região de alta energia, o produto da absorbância (em cm^{-1}), e a energia do fóton (em eV) elevado à potência *n* a ser determinada, varia linearmente com a energia do fóton. Nos casos de amostras em pó, cujo caminho ótico não pode ser determinado, a absorbância é comumente expressa em unidades arbitrárias e é calculada

como $-\log\left(\frac{R}{100}\right)$ (onde *R* é a reflectância em porcentagem). Os valores normalmente utilizados para *n* são $\frac{1}{2}$, 2, $\frac{1}{3}$ e 3. O “gap” óptico pode ser obtido pela extrapolação da reta ajustada ao eixo das abscissas. Conforme descrito no método é levantado o valor do “Gap” Ótico. Somente a partir de dados da Região *A* [120], por se tratar de semicondutores.

As análises de UV-visível foram feitas em um espectrofotômetro UV-visível de marca SHIMADZU, modelo UV-2550, modo reflectância, na região entre 190 e 900 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de

Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química/CCEN na UFPB.

4.3.7 – Espectroscopia Raman

O efeito Raman permite identificar a presença de grupamentos atômicos na estrutura com base nos modos vibracionais.

As análises de espectroscopia micro-Raman foram realizadas utilizando-se um espectrofotômetro FT-Raman Bruker, modelo RFS/100/S, usando um laser de Nd: YAG, com potência de 60 mW e comprimento de onda de 1064 nm, com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 10 – 1200 cm^{-1} . As análises foram realizadas no LIEC no Departamento de Física da UFSCar.

4.3.8 – Espectroscopia de Fotoluminescência

A fotoluminescência tem sido utilizada como uma técnica eficaz de caracterização de materiais. Ela fornece informação simultânea de defeitos e da formação de novos estados na região do “gap” em níveis superficiais e profundos de muitos semicondutores. Estes podem também apresentar defeitos intrínsecos que influenciam as propriedades eletrônicas e ópticas [121].

Experimentalmente, os espectros de fotoluminescência com comprimento de excitação em 488 nm foram obtidos a temperatura ambiente, no espectrofotômetro JOBIN-IVON U1000, com monocromador duplo, fotomultiplicadora de GaAs refrigerado, um sistema convencional de contagem de fótons e laser de argônio, com máxima potência de saída de 20 mW e essas análises foram realizadas no LIEC no Departamento de Física da UFSCar. E os espectros de fotoluminescência com excitação em

350,7 nm foram obtidos à temperatura ambiente, no espectrofotômetro Thermal Jarrel-Ash Monospec 27, monocromador com fotomultiplicador Hamamatsu R446 e laser multi-linhas de criptônio Coherent Innova, com máxima potência de saída do laser de 250 mW, fenda de 50 μm , sendo realizadas no Departamento de Física da USP em São Carlos / SP.

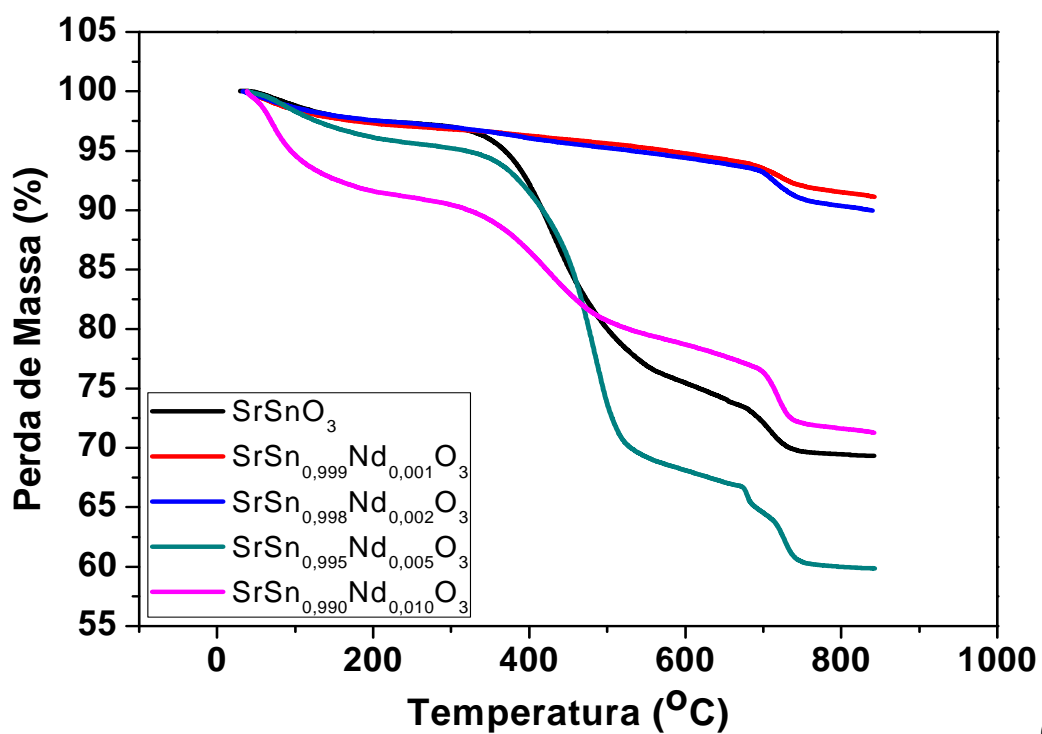
CAPÍTULO V
RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

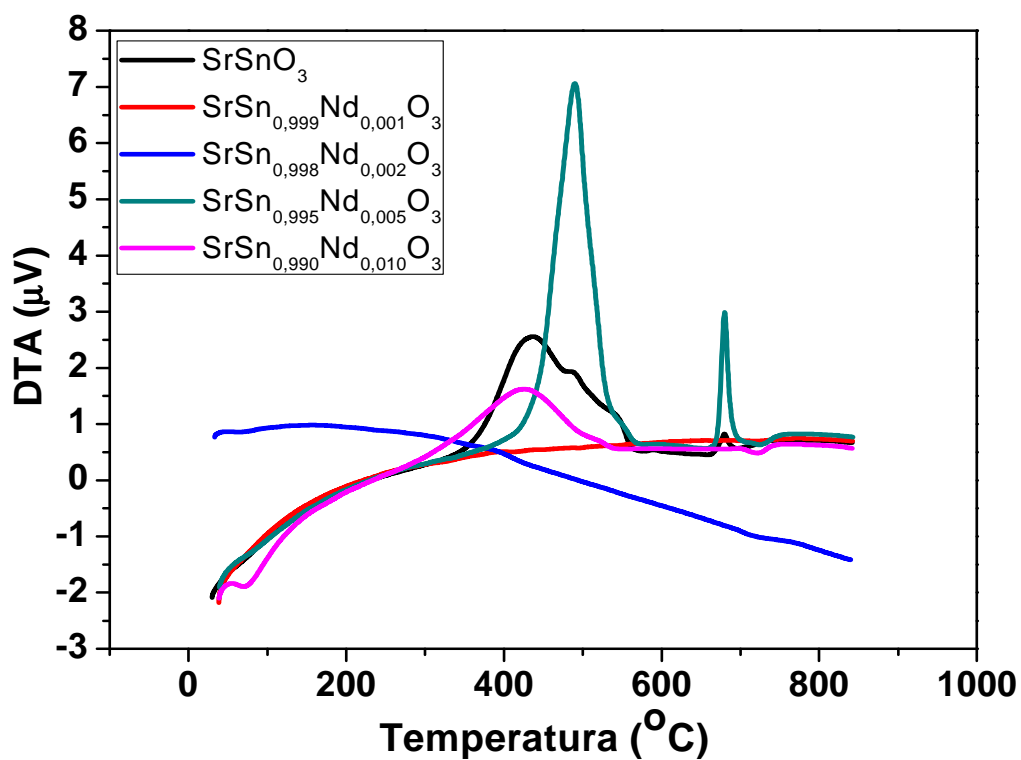
5.1 - Análises térmicas (TG e DTA)

Com intuito de avaliar a perda de massa do material em função do aumento da temperatura foram realizadas análises térmicas.

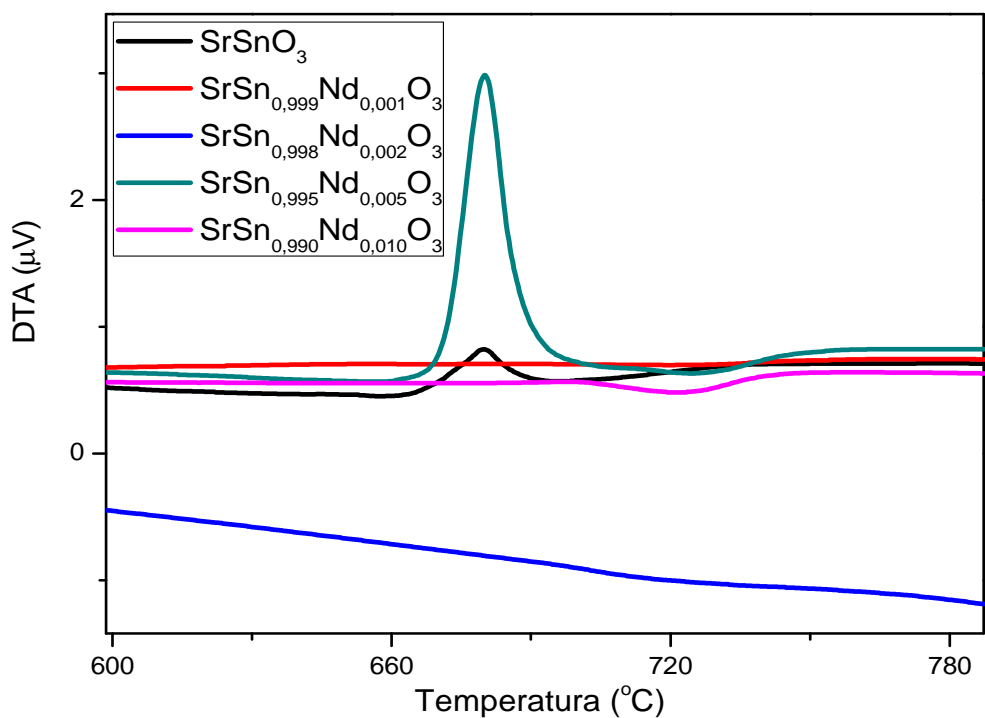
A Figura 5.1 ilustra as curvas TG (a), DTA (b) e DTA ampliado (c) para amostras do precursor de SrSnO_3 puro e dopado com Nd substituindo o Sn. As amostras de $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$; SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$; e $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ apresentaram duas, três e quatro etapas de decomposição térmica, respectivamente. A primeira etapa é referente à desidratação do material e eliminação de gases adsorvidos na superfície do material [122], com um pico endotérmico na curva de DTA em torno de 70 °C. As outras etapas são devido à combustão da matéria orgânica, com a eliminação de CO , CO_2 e H_2O até aproximadamente 680 °C. A perda de massa a partir de 700 °C é atribuída à decomposição do carbonato com pico endotérmico no DTA [122]. Acima de 750 °C não se observa variação de massa para nenhum dos precursores. Os dados da análise térmica estão presentes na Tabela 5.1.



(a)



(b)



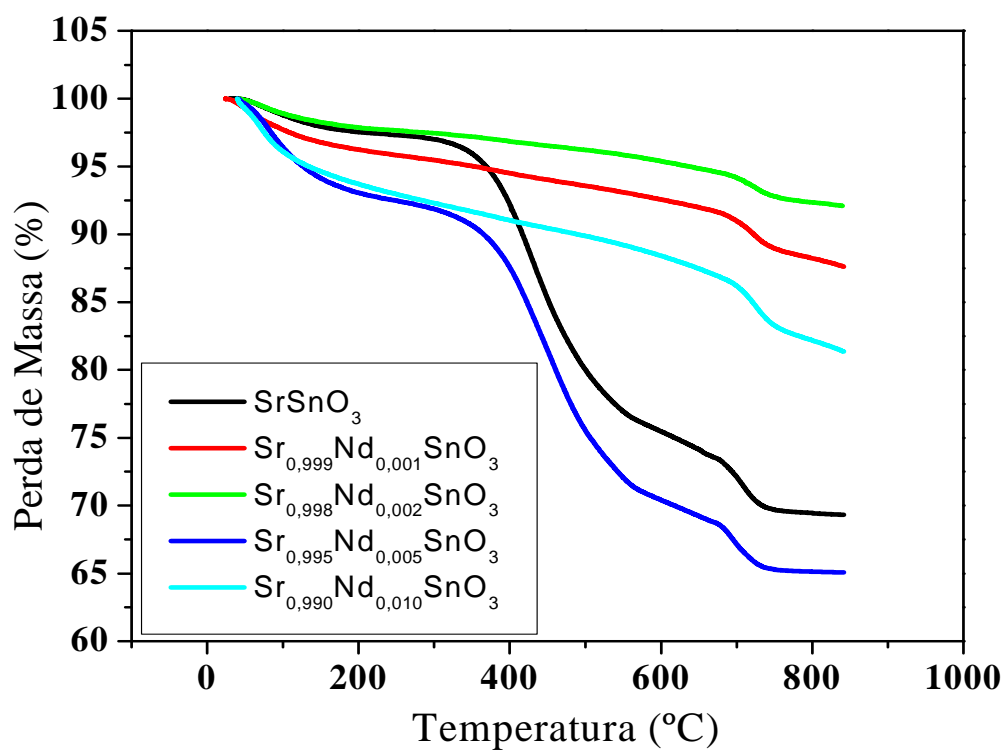
(c)

Figura 5.1 – TG (a), DTA (b) e ampliação DTA (c) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$.

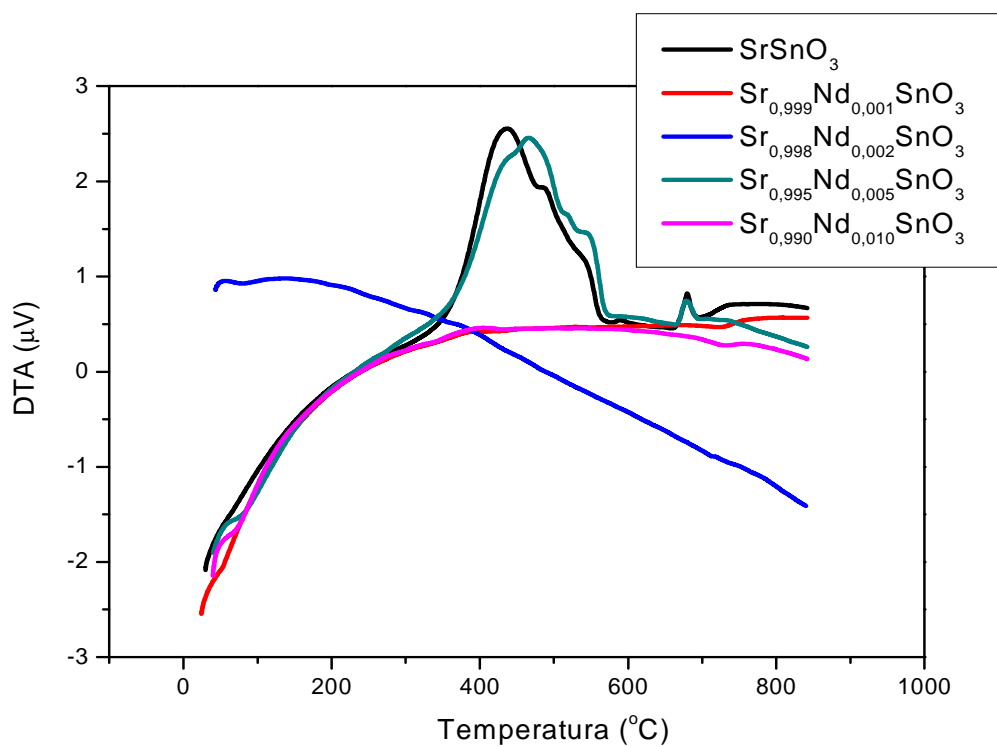
Tabela 5.1 – Dados das curvas de análise térmica do SrSnO_3 , $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$, $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ e $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$.

Amostra	Etapas	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura dos picos de DTA (°C)
SrSnO_3	1	48 - 262	2,8	Não observado
	2	298 - 661	23,5	435, 489, 535 (exo)
	3	661 - 746	3,8	658 (endo), 680 (exo), 698 (endo),
$\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$	1	42 - 255	3,0	Não observado
	2	348 - 830	8,7	398 (exo), 411 (endo), 437 (exo), 488 (exo)
$\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$	1	42 - 229	2,6	47 (exo), 67 (endo)
	2	382 - 809	9,7	383 (exo), 716 (endo)
$\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$	1	66 - 257	4,1	Não observado
	2	338 - 600	27,0	490 (exo), 553 (exo)
	3	668 - 706	2,6	680 (exo)
	4	706 - 757	4,2	713 (exo), 726 (endo)
$\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$	1	40 - 220	8,9	70 (endo)
	2	290 - 578	11,5	425 (exo)
	3	682 - 752	3,8	723 (endo)

A Figura 5.2 apresenta as curvas TG (a) e DTA (b) para precursor de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$. Todas amostras apresentaram três etapas de decomposição térmica. A primeira etapa é referente à desidratação do material e eliminação de gases adsorvidos na superfície do material [122], com um pico endotérmico na curva de DTA entre 53 e 80 °C. As outras etapas são devidas à combustão da matéria orgânica, com a eliminação de CO , CO_2 e H_2O até aproximadamente 750 °C. A perda de massa a partir de 700°C é atribuída à decomposição do carbonato [122]. Para o precursor $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{SnO}_3$ observa-se ainda um pico exotérmico a 757 °C, possivelmente devido à eliminação de CO_2 do SrCO_3 . Os dados da análise térmica estão presentes na Tabela 5.2.



(a)



(b)

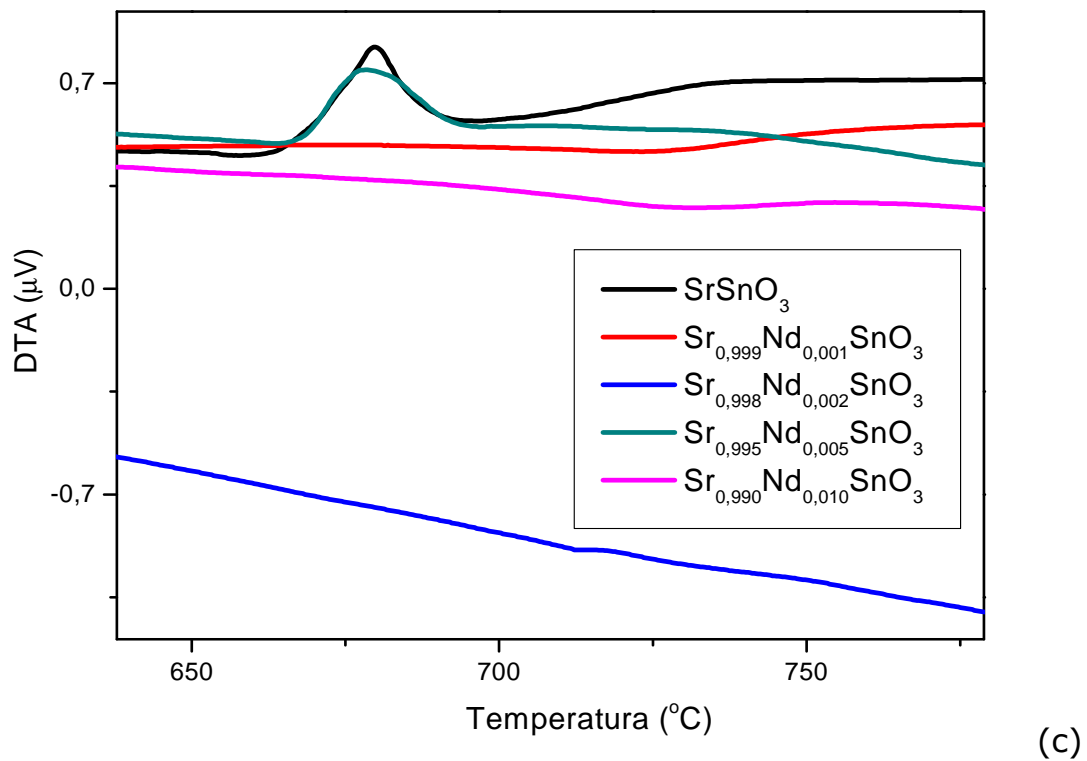


Figura 5.2 – TG (a), DTA (b) e ampliação DTA (c) dos precursores de SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$.

Tabela 5.2 – Dados das curvas de análise térmica do SrSnO_3 , $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$, $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$.

Amostra	Etapas	Temperatura (°C)	Perda de Massa (%)	Temperatura dos picos de DTA (°C)
SrSnO_3	1	48 - 262	2,8	Não observado
	2	298 - 661	23,5	435, 489, 535 (exo)
	3	661 - 746	3,8	658 (endo), 680 (exo), 698 (endo),
$\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$	1	30 - 324	4,7	53 (endo)
	2	356 - 646	3,0	391 (exo), 408 (endo)
	3	646 - 813	4,0	Não observado
$\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$	1	48 - 227	2,2	52 (exo), 80 (endo)
	2	219 - 668	3,0	324 (exo), 344 (endo)
	3	668 - 817	2,5	715 (exo)
$\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$	1	42 - 223	7,2	59 (exo), 74 (endo)
	2	334 - 642	21,4	433 (exo), 465 (exo), 518 (exo), 545 (exo)
	3	676 - 744	3,3	Não observado
$\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$	1	40 - 100	5,5	70 (endo)
	2	100 - 687	6,8	393 (exo), 429 (endo)
	3	687 - 792	3,4	731 (endo), 757 (exo)

5.2 – Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV)

Os produtos de decomposição térmica também foram avaliadas por espectroscopia na região do infravermelho, depois da calcinação a temperaturas diferentes (Figuras 5.3 a 5.7).

Nos espectros de infravermelho para a amostra SrSnO_3 (Figura 5.3), as bandas na região de 1600 a 1400 cm^{-1} , relacionadas com estiramentos COO^- atuando como ligante [123 - 124], são observadas entre 250 e $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

As bandas em torno de 863 , 1080 e 1460 cm^{-1} referem-se à presença de carbonatos [101, 125 - 126]. Observa-se a presença de bandas de absorção mais intensas nas regiões de 863 e 1460 cm^{-1} nas temperaturas entre 400 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, só diminuindo a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma maior eliminação de carbonato de estrôncio, SrCO_3 . Esses resultados sugerem que os carbonatos não são formados abaixo de $400 \text{ }^\circ\text{C}$.

As bandas em torno de 580 e 660 cm^{-1} são referentes ao estiramento Sn-O e a vibração torcional do Sn-O_3 , respectivamente [127]. Essas bandas estão presentes em todos os espectros de IV analisados e mais bem definidas quando o Nd^{3+} substitui o Sr^{2+} .

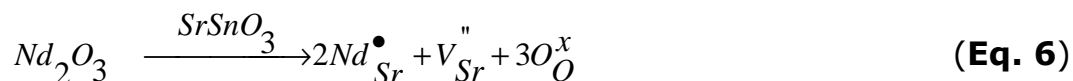
As bandas referentes à fase perovskita foram detectadas depois de calcinação a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ para o SrSnO_3 sem dopagem. Uma alta ordem de curto alcance foi observada, como sugerido pela alta definição do Me-O na região de 660 cm^{-1} e abaixo de 500 cm^{-1} [128]. A $600 \text{ }^\circ\text{C}$, a intensidade da banda a 660 cm^{-1} começa a aumentar.

A avaliação dos defeitos gerados foi feita utilizando a notação de Kroger-Vink [129].

É necessária uma compensação de cargas quando se substitui o íon divalente Sr^{2+} pelos íons trivalentes do Nd^{3+} na estrutura do SrSnO_3 .

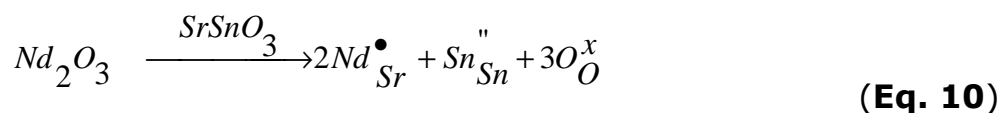
Vacâncias de oxigênio no SrSnO₃:Nd podem ocorrer nas seguintes formas: V_O^x , que é neutra; V_O^\bullet , que tem carga positiva e $V_O^{\bullet\bullet}$, duplamente carregada positivamente.

Portanto, quando Nd³⁺ substitui Sr²⁺ na matriz de SrSnO₃, temos uma compensação de carga por intermédio das vacâncias de Sr de acordo com as seguintes equações (Eq. de 6 a 9):

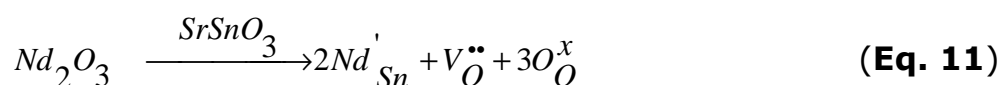


Vacâncias de estrôncio, descritas na equação (6), iriam compensar a carga de dois íons neodímio. Isto é possível porque os íons neodímio têm uma carga maior que o estrôncio causando mais defeitos (vacâncias) no material.

Pode-se ter também a redução do Sn⁴⁺ para Sn²⁺, como se observa pela Equação 10. É mais provável que aconteça a redução do estanho 4+ para 2+ do que a criação de vacância de estrôncio como visto na equação 6.



Por outro lado, quando Nd³⁺ substitui Sn⁴⁺ na matriz de SrSnO₃, observa-se a criação das vacâncias de oxigênio, de acordo com a equação 11:



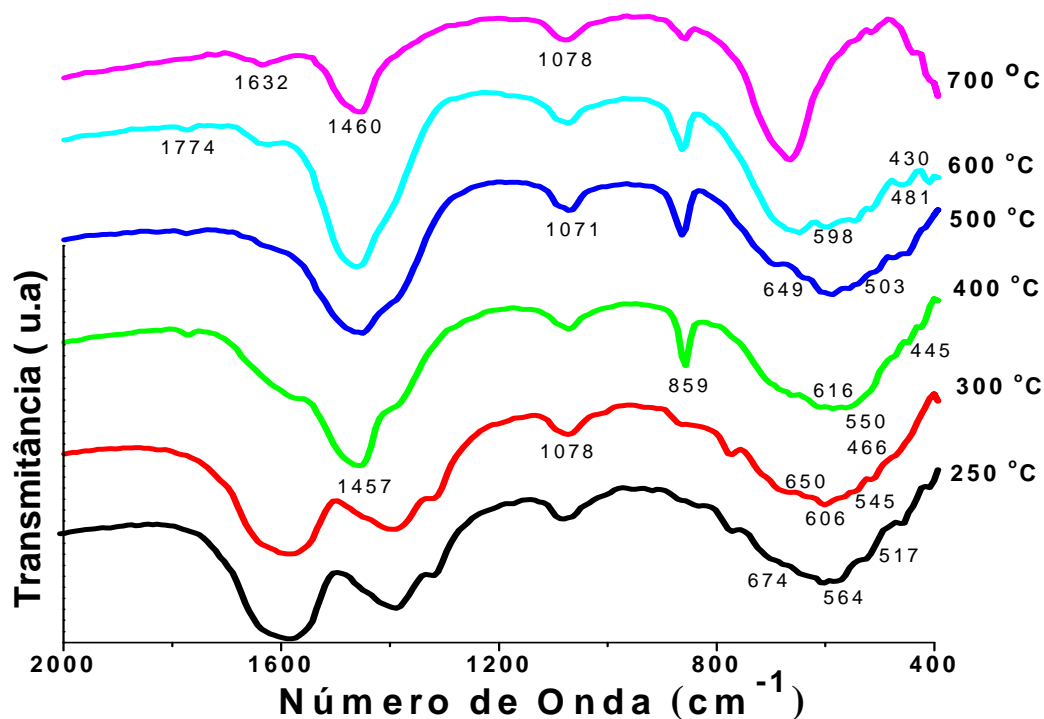


Figura 5.3 – Infravermelho do SrSnO₃ nas temperaturas de 250 a 700 °C.

A adição de neodímio no sistema de SrSnO₃ confere uma maior definição das bandas em toda a região do espectro, sendo mais evidenciado quando se tem a substituição do modificador de rede, estrôncio, (Figuras 5.4 a 5.7).

A partir de 250 °C as bandas já estão bem definidas na região de carbonatos, independentemente da substituição do cátion. O aumento na temperatura diminui a intensidade das bandas, favorecendo a eliminação de SrCO₃. Ao substituir o Sn ou o Sr em 0,1% (Figura 5.4), observa-se comportamento similar para as duas substituições sendo que o sistema Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO₃ apresenta também maior definição na região da ligação metal-oxigênio (Me-O), entre 450 e 675 cm⁻¹.

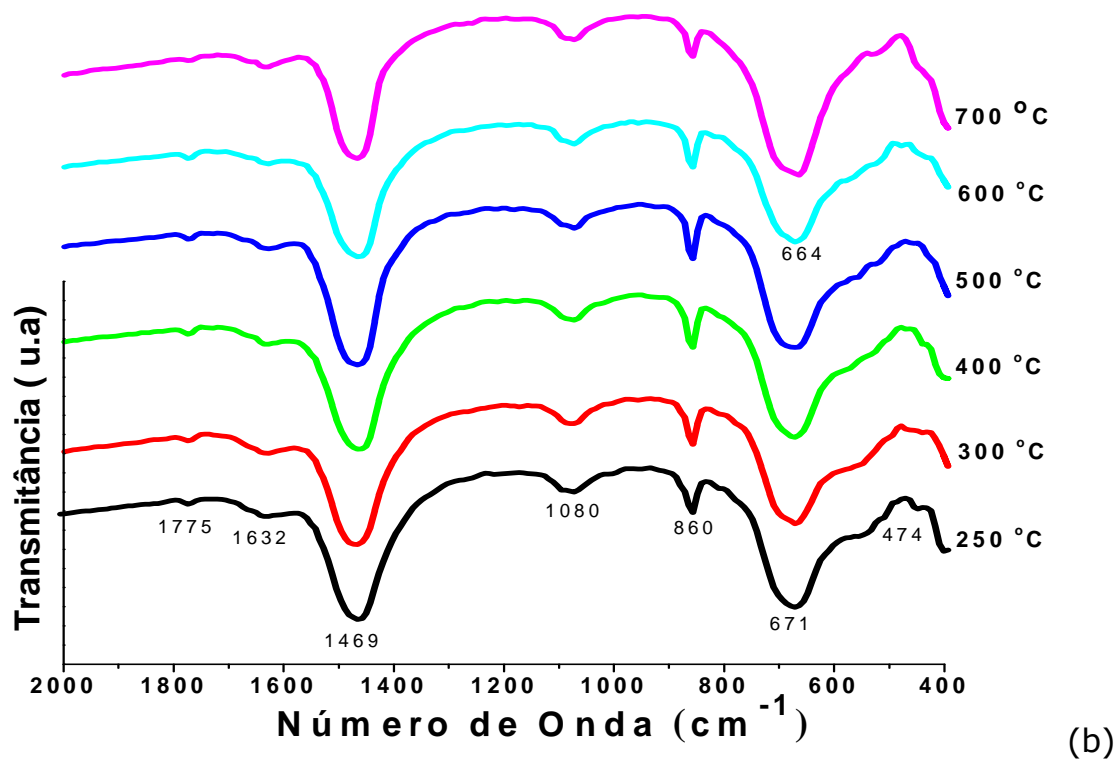
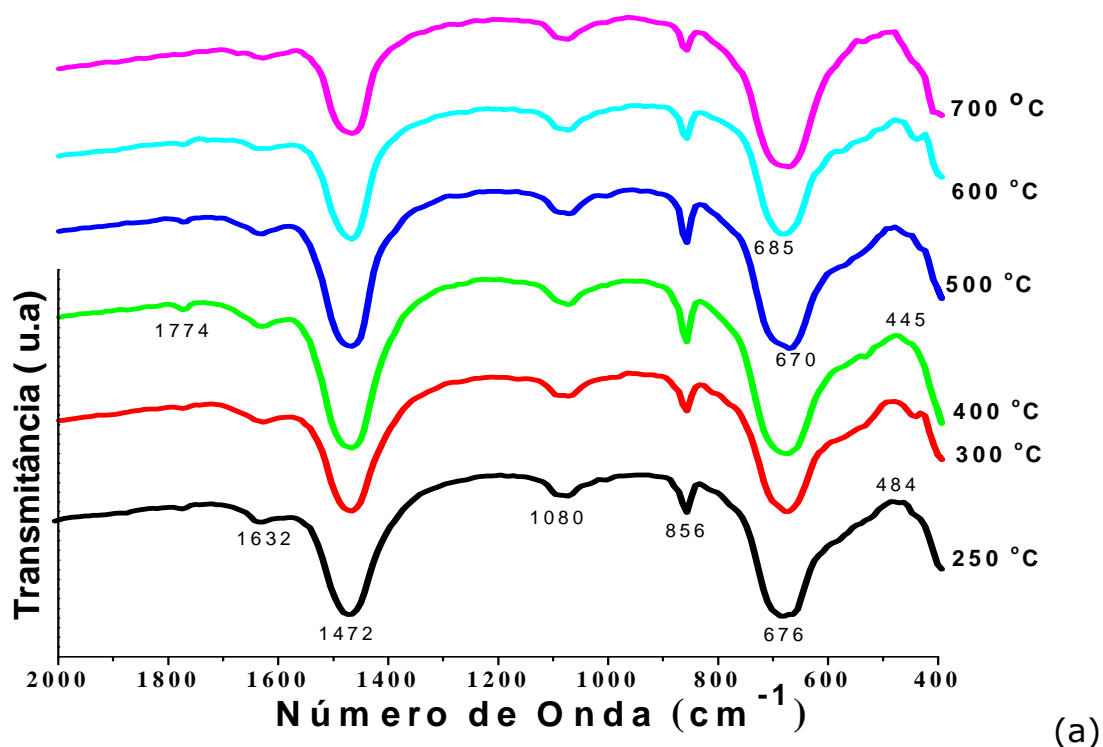
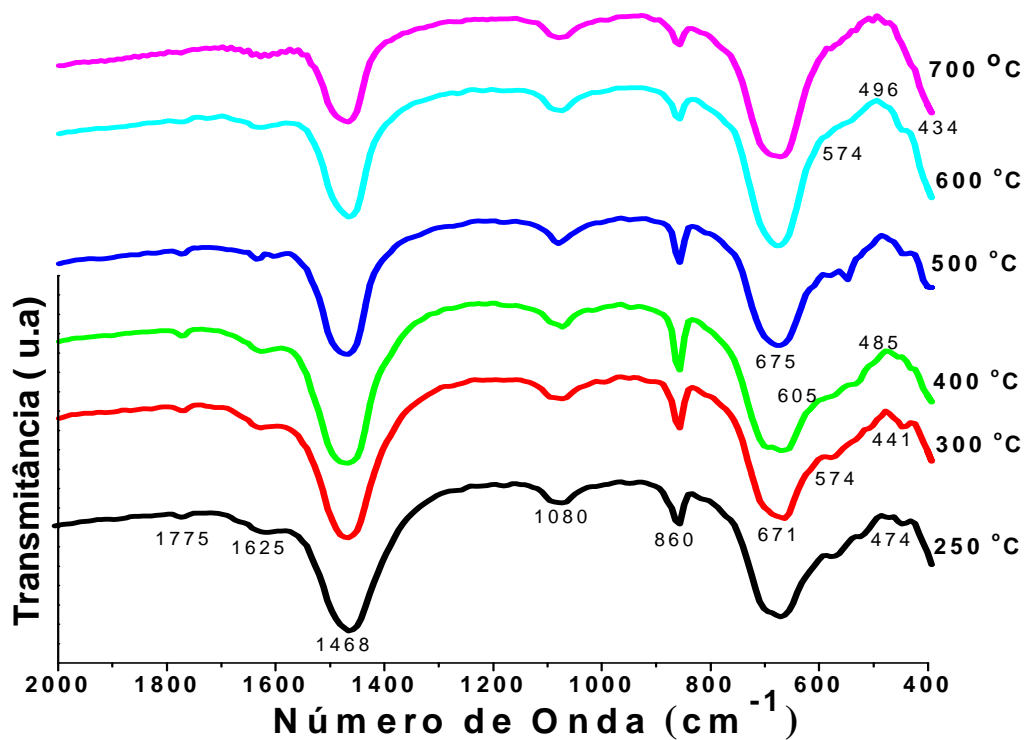


Figura 5.4 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

O aumento da adição de neodímio para 0,2 % no sistema SrSnO_3 (Figura 5.5) não mudou o perfil das curvas, só ocorrendo um pequeno deslocamento das bandas, devido à maior quantidade de neodímio. Observam-se bandas mais definidas para $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$, indicando um sistema mais organizado a curto alcance.



(a)

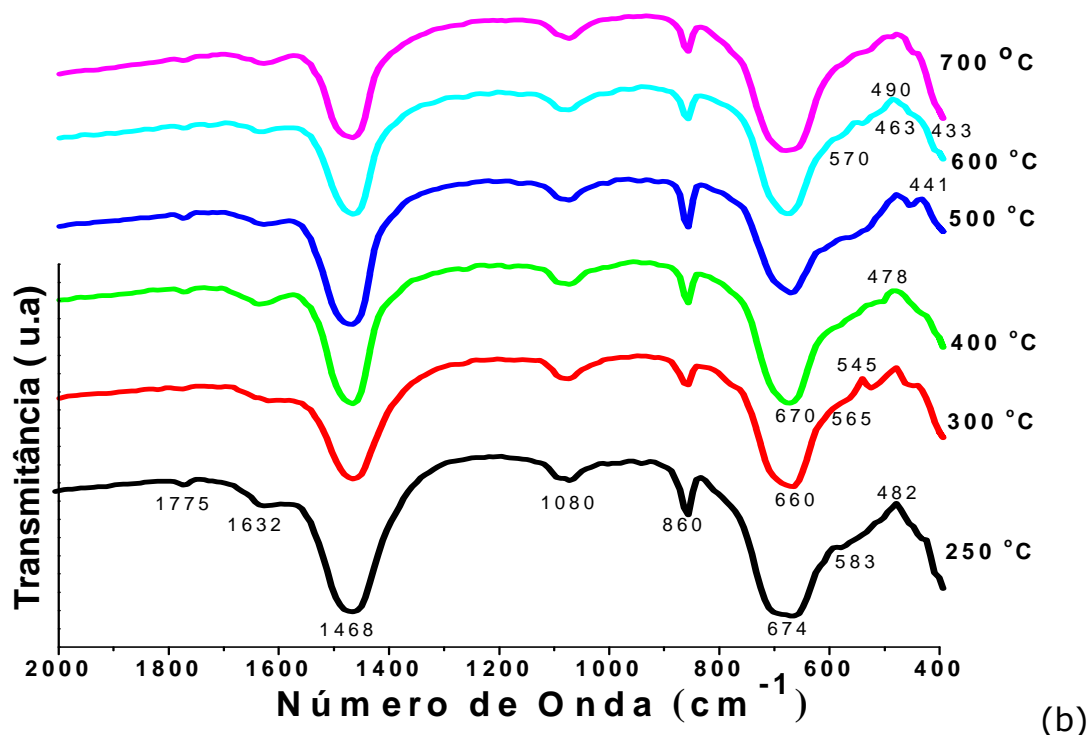
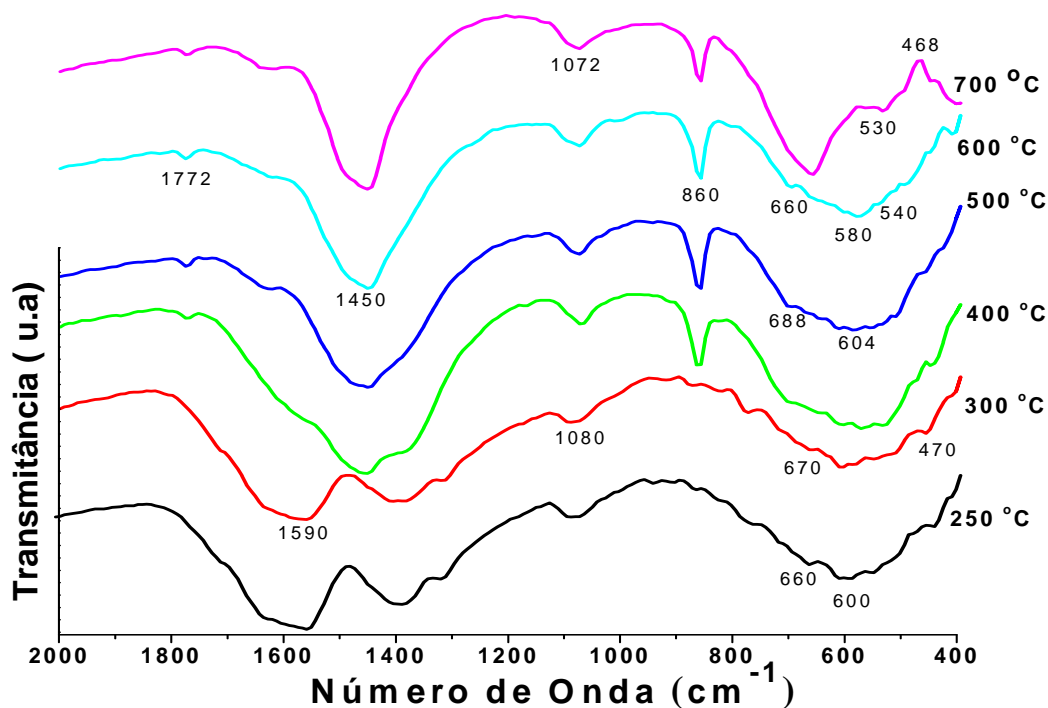
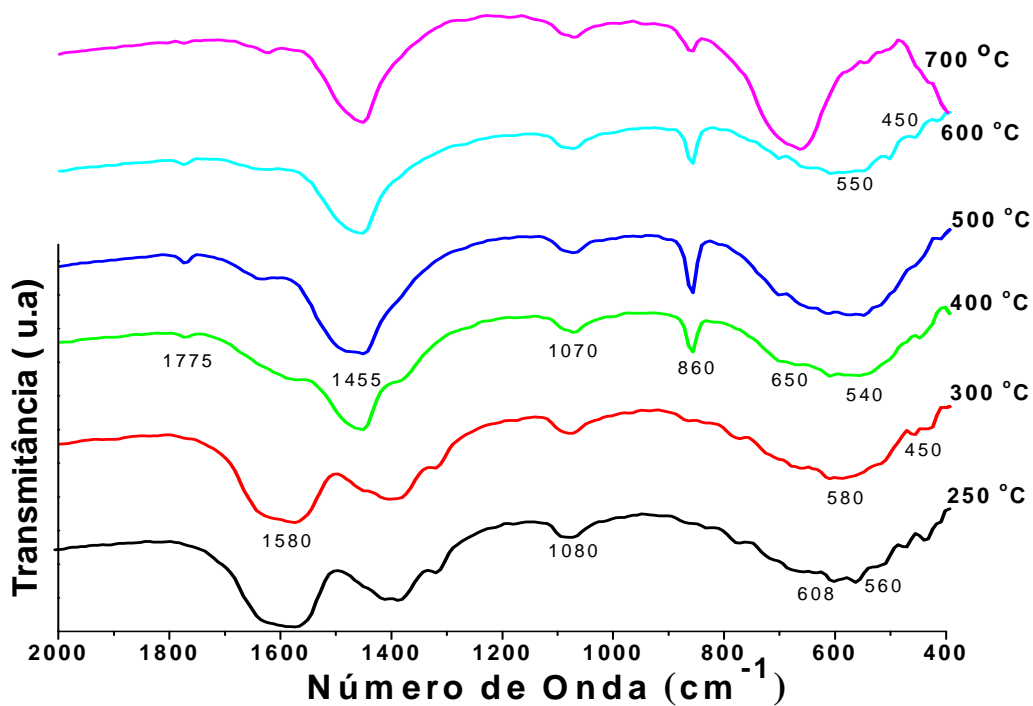


Figura 5.5 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

Quando o sistema está dopado com 0,5 % em mol de neodímio para ambos os cátions, as bandas estão mais alargadas e pouco intensas, notadamente para a substituição pelo estanho. Ocorre uma melhor definição nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C para $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$; nas temperaturas de 250 e 700 °C apresentam os mesmos perfis em todo o espectro. A organização do sistema $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ já é observado a partir de 250 °C, tendo pouca presença das bandas de carbonato e maior definição da banda Me-O a 600 °C, Figura 5.6.



(a)

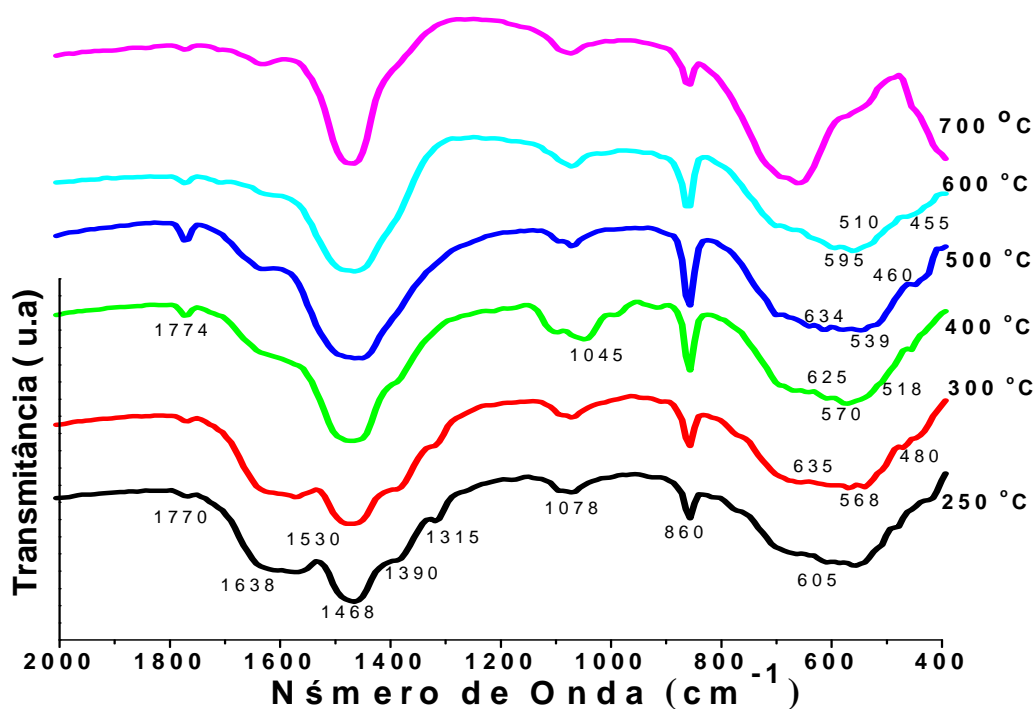


(b)

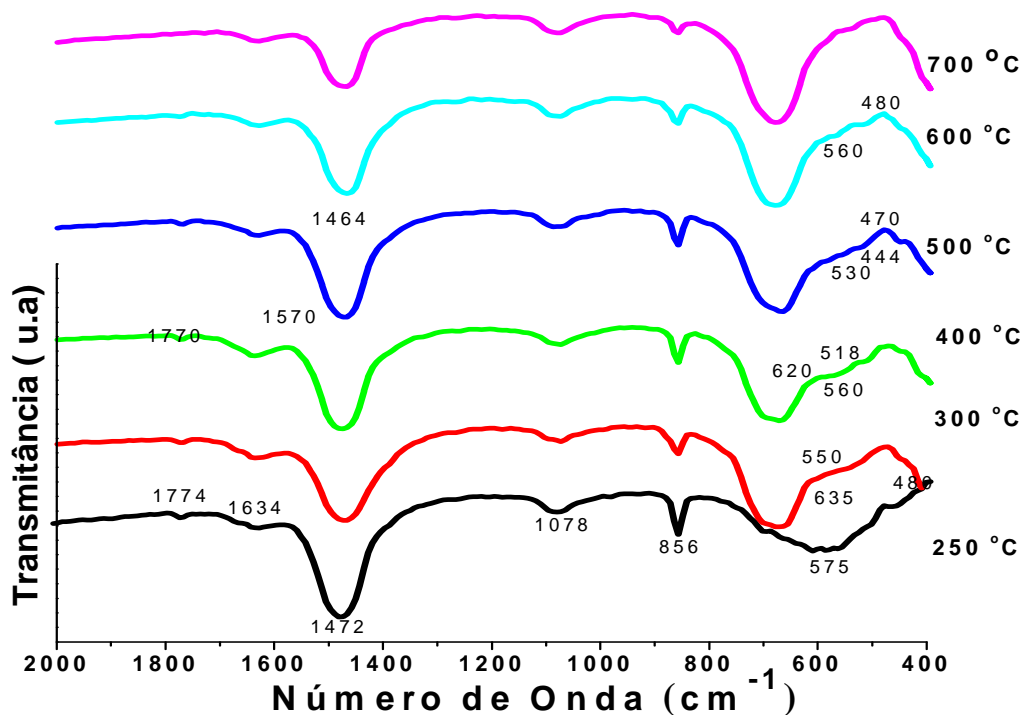
Figura 5.6 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

Na dopagem com 1%, já se observa a formação das bandas a 250 °C para o sistema $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$, Figura 5.7. Uma grande quantidade de carbonato foi observado a 500 e 600 °C, sendo eliminado a temperatura mais alta, de acordo com os dados de TG/DTA. Estas bandas ainda são observadas depois de calcinação a 700 °C, pois a estabilidade térmica só é alcançada acima de 750°C. Para $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,01}\text{SnO}_3$, foram observadas bandas de éster com mínima intensidade não apresentando o pico de combustão na curva de DTA.

Quando Nd substituiu Sr (o modificador de rede), uma definição mais alta da banda do Me - O (ao redor 650 cm^{-1}) foi observado até mesmo depois de calcinação a 300 °C. Este resultado indicou que esta substituição conduziu a uma maior ordem a curto alcance na perovskita. O mesmo comportamento não foi observado para $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ que apresentou o mesmo perfil do puro SrSnO_3 em relação a banda Me-O.



(a)



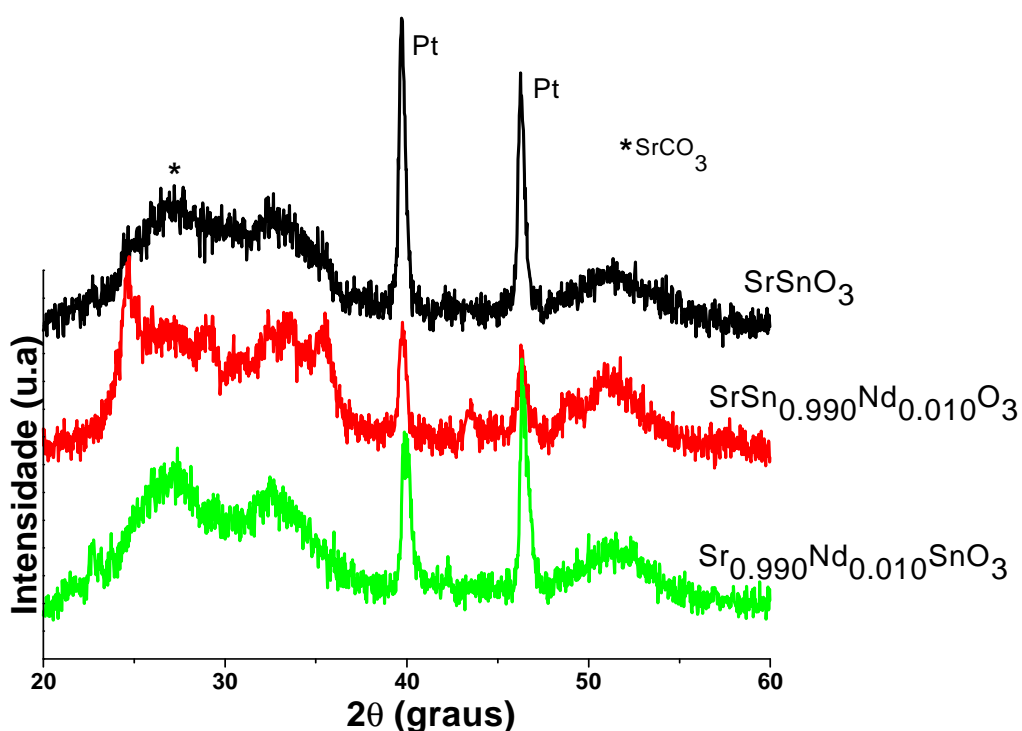
(b)

Figura 5.7 – Infravermelho dos sistemas $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,01}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

5.3 – DRX de Alta Temperatura (DRXAT)

Os difratogramas de DRXAT estão presentes na Figura 5.8. Todas as amostras estão amorfas a 500 e 600 °C, com a cristalização da perovskita a 700 °C. Em relação às fases secundárias, foram observados comportamentos diferentes de acordo com a dopagem de neodímio. Carbonato de estrôncio foi observado no $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ em todas as temperaturas, com decomposição a 700 °C. Estes resultados indicaram que o pico endotérmico a 723 °C na curva de DTA foi referente à decomposição de carbonato.

Para $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ ocorre a precipitação de SnO_2 a 600 °C, indicando que Sr^{2+} também podem estar substituindo Sn^{4+} na rede.



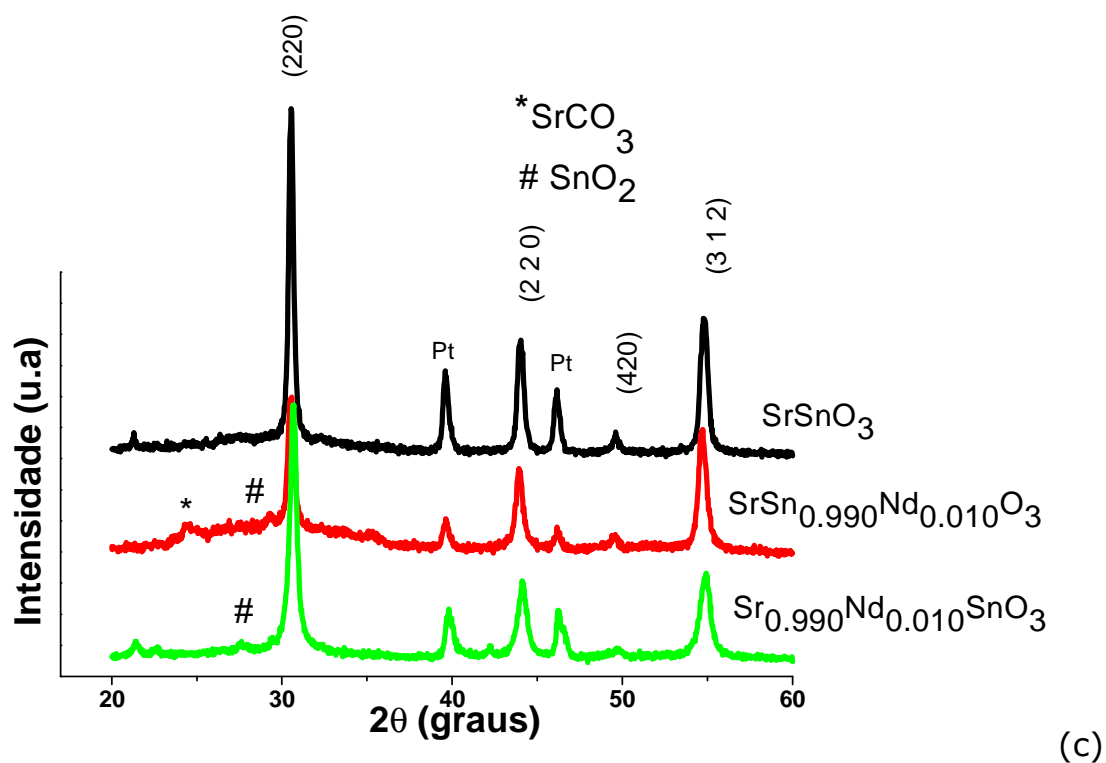
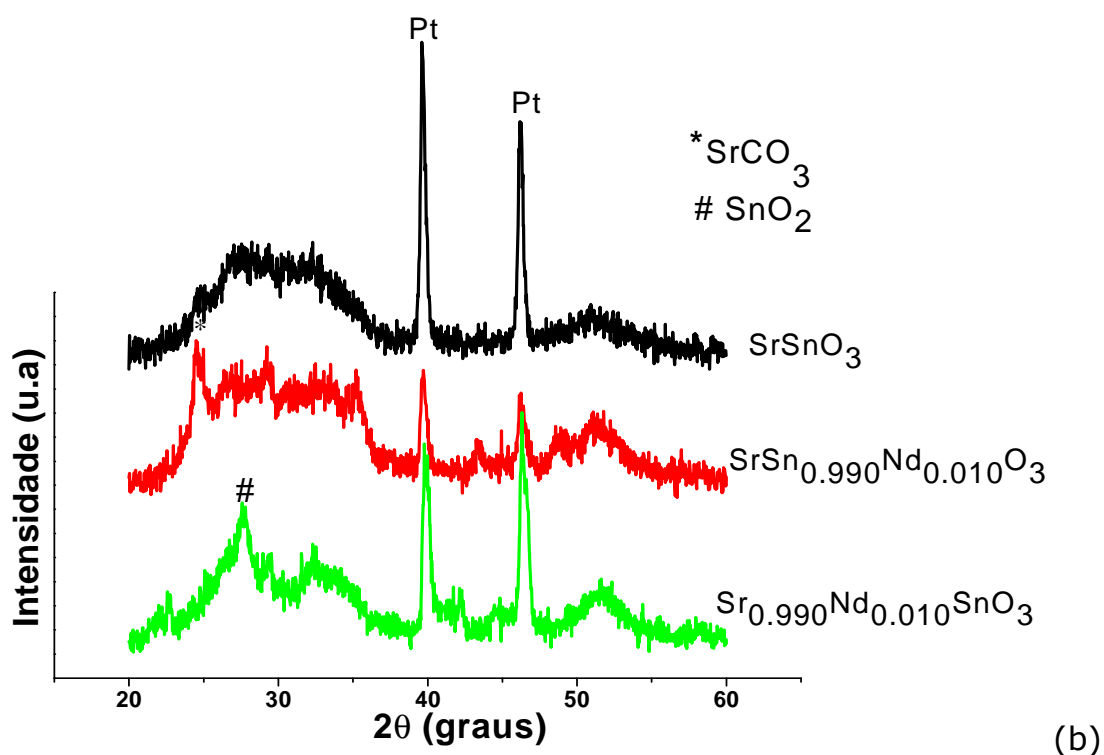


Figura 5.8 – Difractogramas de DRXAT do SrSnO₃, SrSn_{0.990}Nd_{0.010}O₃ e Sr_{0.990}Nd_{0.010}SnO₃ submetidos as temperaturas de 500 °C (a), 600 °C (b) and 700 °C (c).

5.4 – Difração de Raios X (DRX)

A técnica de DRX não fornece resultados em relação à organização do material a curta distância, mas somente em relação à periodicidade do sistema a longa distância.

Para o SrSnO_3 sem dopagem ocorrem transições de fase, de ortorrômbico-tetragonal-cúbico, em função da substituição do modificador de rede, como apresentado na Equação (12) [130].

$$Pbnm(a^+ b^- b^-) \rightarrow Imma(a^0 b^- b^-) \rightarrow 14 / mcm(a^0 a^0 c^-) \rightarrow \bar{P}m3m(a^0 a^0 a^0)$$

(Eq. 12)

No presente caso (Figura 5.9), todos os picos de difração podem ser indexados como uma perovskita ortorrômbica com grupo espacial $Pbnn$, ficha JCPDS 77-1798.

Para o sistema SrSnO_3 sem dopagem, observa-se que o aumento da temperatura favorece o processo de cristalização da perovskita, a partir de 600 °C (Figura 5.9). Abaixo dessa temperatura o material é amorfo e a fase perovskita não foi cristalizada a longo alcance, corroborando com os resultados dos espectros de infravermelho, que indicam uma elevada desordem a curto alcance abaixo de 600 °C. As bandas largas observadas em temperaturas entre 250 e 500 °C estão centradas em 25,3; 36,3; 44,0 e 50,0 graus, são devido à presença do carbonato de estrôncio. Estes resultados estão de acordo com os resultados prévios, que mostraram um pico exotérmico de cristalização na curva de DTA a 680 °C, além de um aumento na ordem a curto e longo alcance, de acordo com espectros de IR.

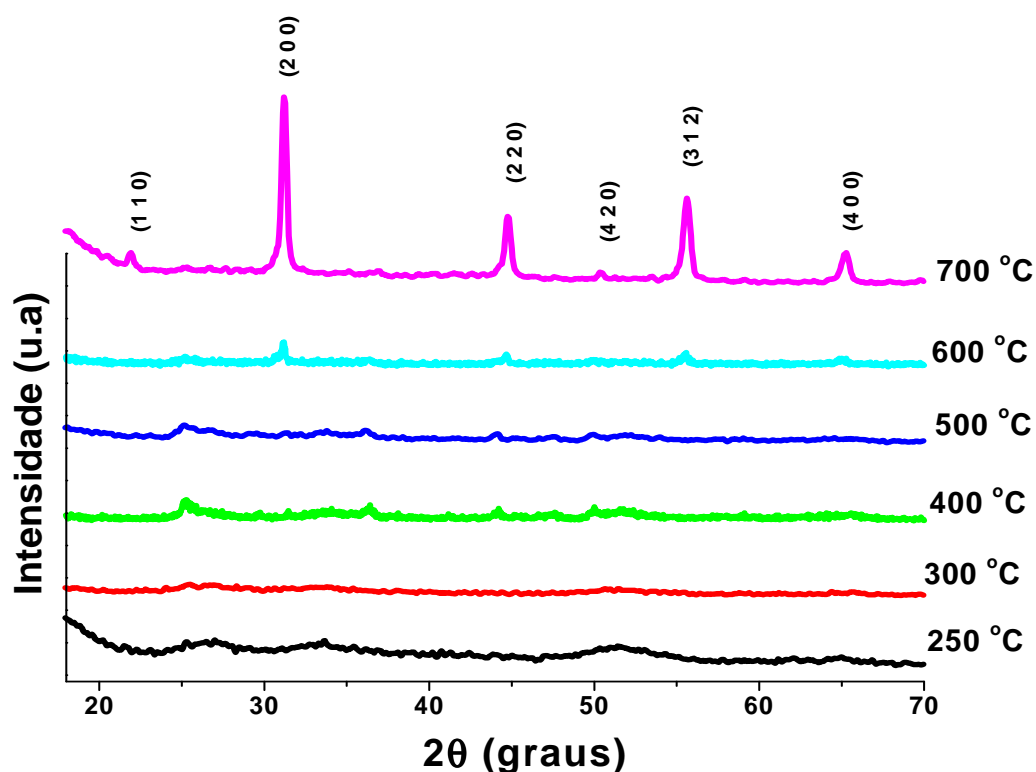


Figura 5.9 – Difratoogramas de Raios-X dos sistemas SrSnO₃ sem dopagem nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

A adição de neodímio, aliado ao aumento de temperatura, favorece a cristalização da fase perovskita a partir de 250 °C, para os sistemas substituídos a 0,1 (Figura 5.10) e 0,2 % (Figura 5.11) para ambos os cátions, Sr²⁺ e Sn⁴⁺. A presença de carbonatos é observada em torno de 25,5° bem como de SnO₂ em 26,6°. O aumento da temperatura favorece a cristalização da fase. O sistema Sr_{0,998}Nd_{0,002}SnO₃ a 250 °C apresenta uma cristalinidade muito acentuada e com pouca presença de carbonato de estrôncio, SrCO₃. Este comportamento é evidenciado pela ausência do pico no DTA e pelos espectros de IV, que apresentam bandas pouco intensas referentes ao SrCO₃.

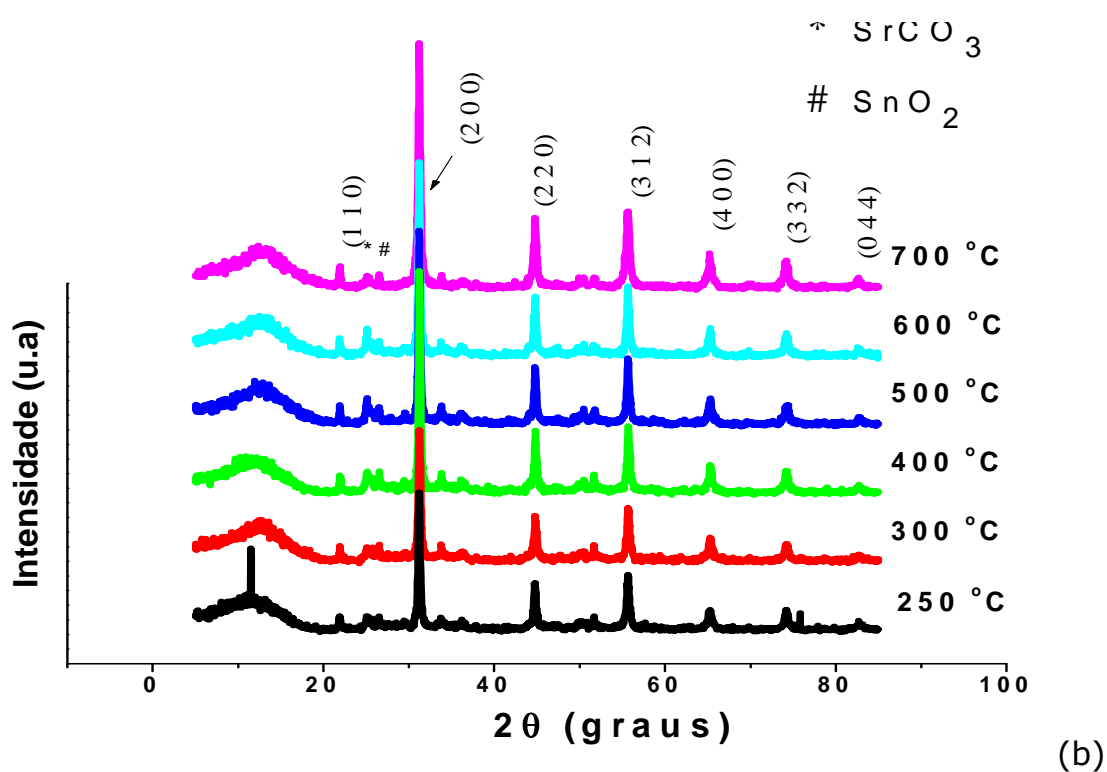
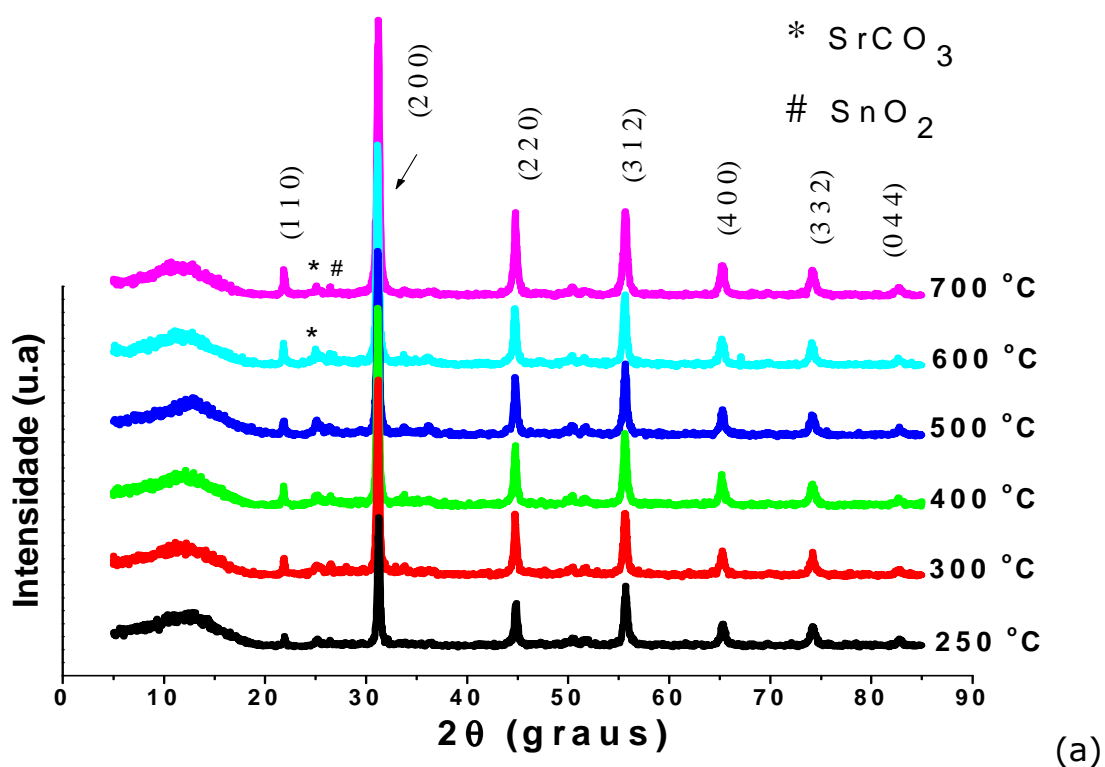


Figura 5.10 – Difrátogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

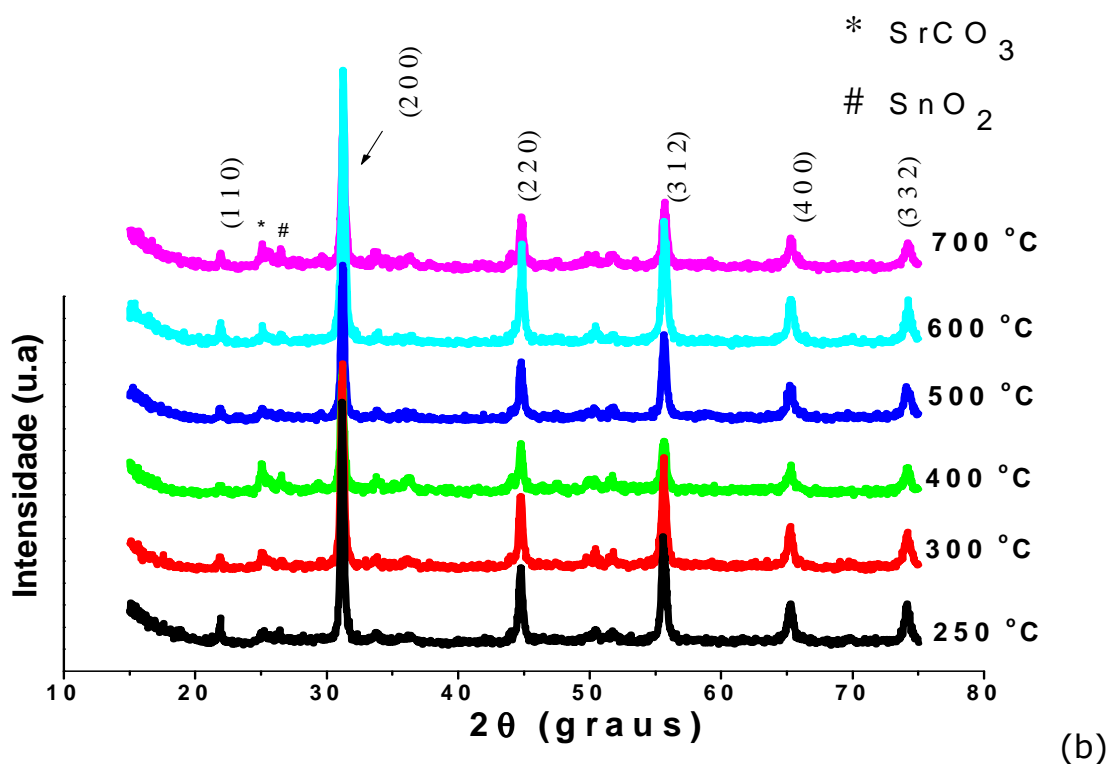
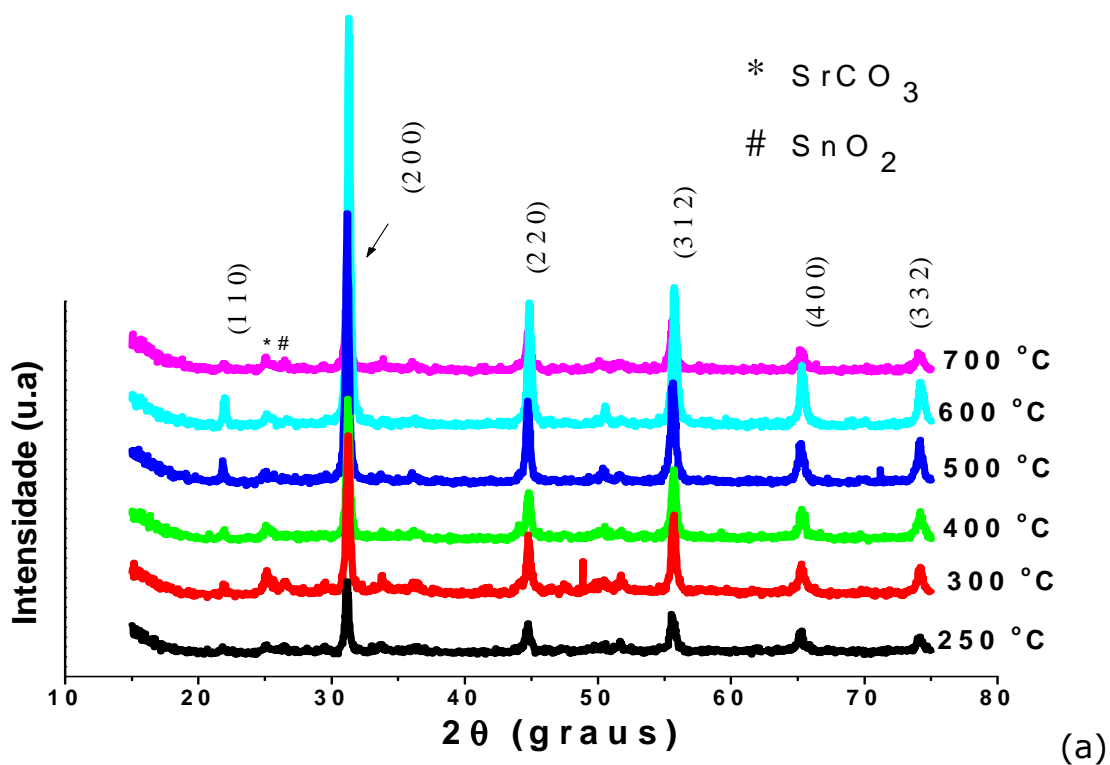
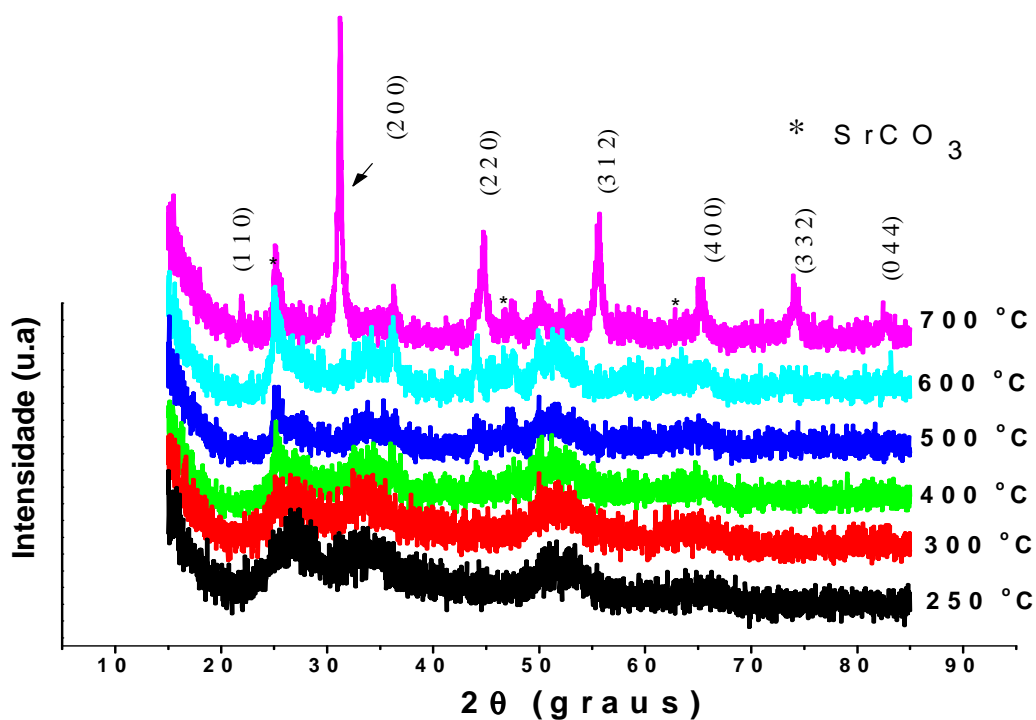


Figura 5.11 – Difratoogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

A adição de neodímio na concentração de 0,5 % leva a sistemas com bastante desorganização principalmente na substituição no sítio do formador de rede, sendo formado a fase perovskita apenas a 700 °C para esse sistema. O sistema $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ apresenta uma estrutura com os picos referentes à fase perovskita se definindo já a partir de 250 °C, que se intensificam e melhor se definem na temperatura de 700 °C, fato este evidenciado pelos espectros de infravermelho para esse sistema, Figura 5.12. Não são observados picos de SnO_2 , exceto na amostra calcinada a 400 °C, com substituição de Sr^{2+} .



(a)

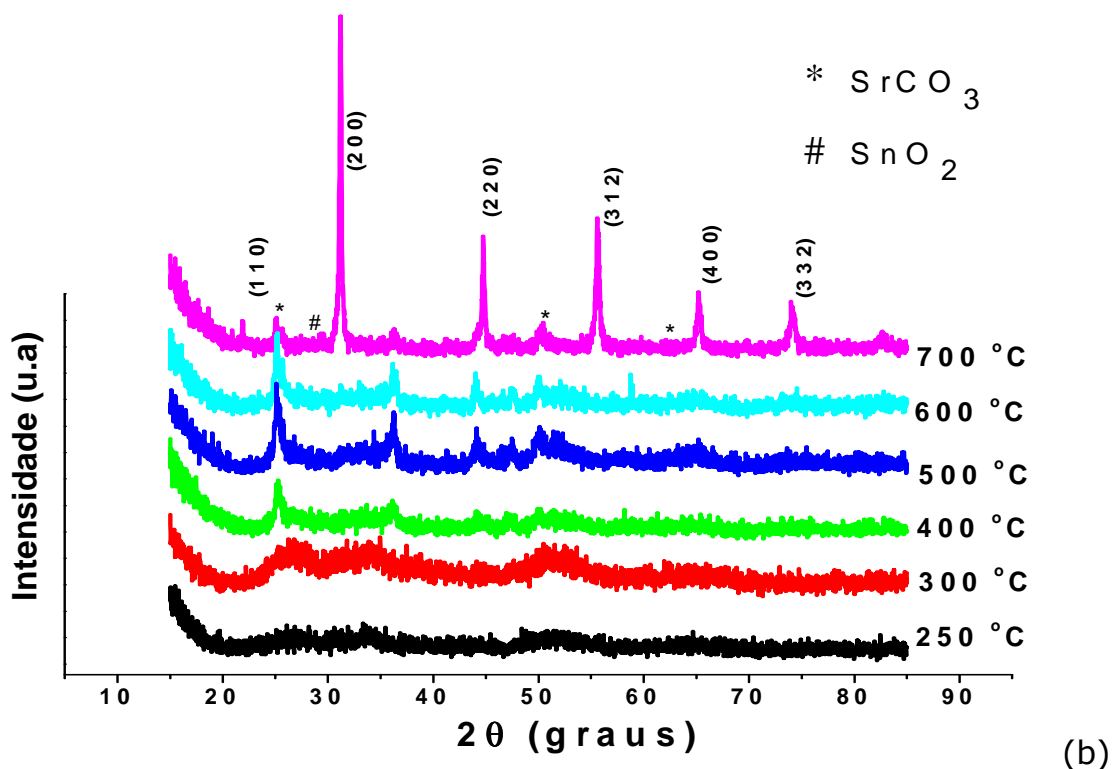
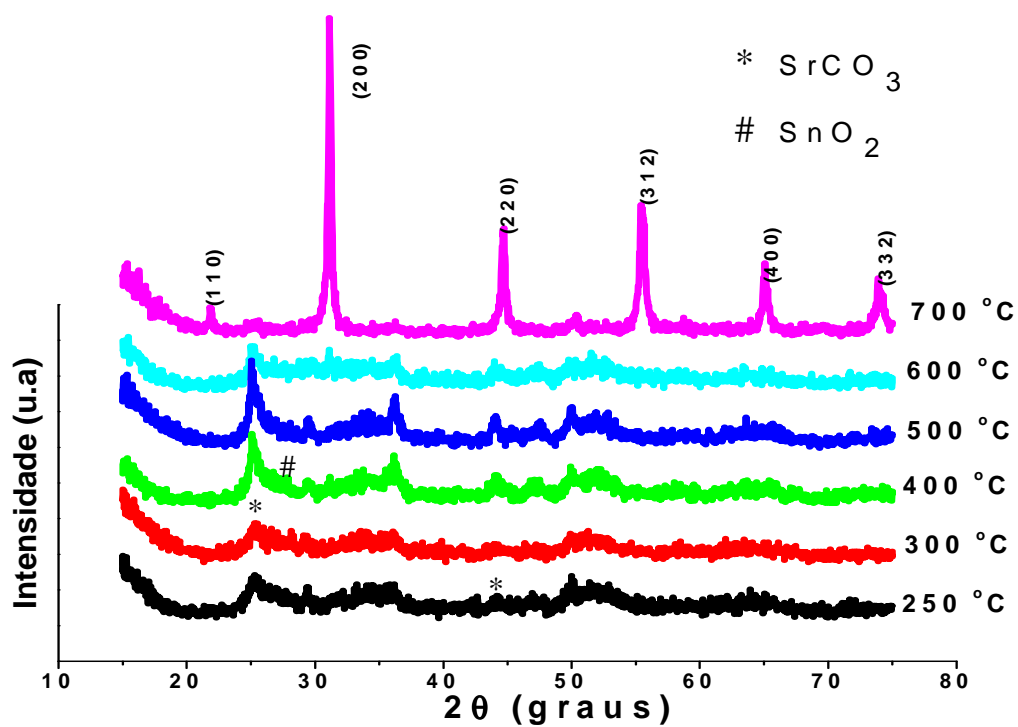


Figura 5.12 – Difrátogramas de Raios-X dos sistemas $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

Para o $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ (Figura 5.13 (a)), a cristalização ocorre a 700 °C, também de acordo com os espectros de infravermelho. Para estas amostras, carbonato de estrôncio se faz presente em quantidades altas, e a precipitação de SnO ocorre, desaparecendo depois da calcinação a 700 °C. Este resultado indica a redução de Sn^{4+} para Sn^{2+} .

A Figura 5.13 (b) mostra que o sistema $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ apresenta comportamento diferente. Foram observados picos bem definidos referentes à perovskita depois da calcinação a 250 °C. Este resultado está de acordo com os espectros de IV que já mostraram uma alta ordem a curto alcance depois de calcinação a esta temperatura. Para esta amostra, pode ser observado também que a intensidade dos picos referentes a carbonato de estrôncio decresce após a calcinação a 700 °C. Comparação

com padrões de DRXHT mostrou que o fator cinético possui um papel importante na cristalização da perovskita. A análise de DRXAT foi obtida sob condições dinâmicas, enquanto que espectros obtidos de IR e padrões de DRX foram obtidos depois da calcinação às temperaturas indicadas, por 2 h.



(a)

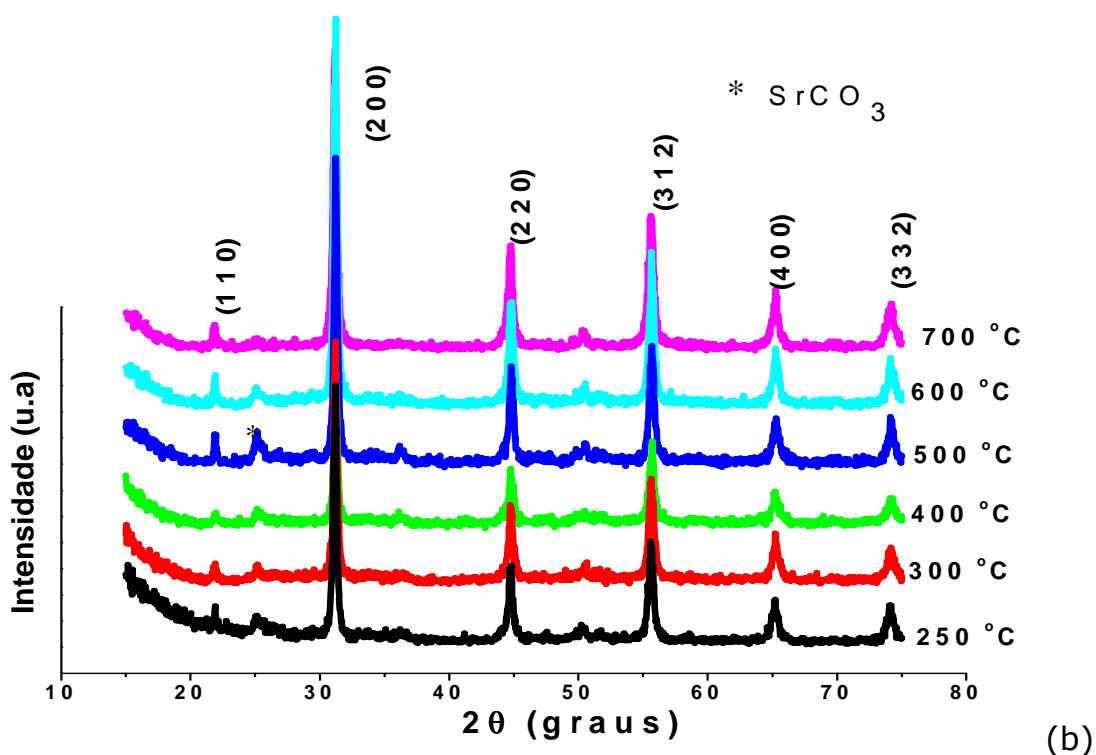


Figura 5.13 – Difrátogramas de Raios-X dos sistemas SrSn_{0,990}Nd_{0,010}O₃ (a) e Sr_{0,990}Nd_{0,010}SnO₃ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C.

5.4.1 – Largura à Meia Altura (FWHM)

Com a finalidade de avaliar a ordem-desordem dos sistemas a longo alcance, foram calculados os valores da largura à meia altura - FWHM (Figuras 5.14 – 5.15). As amostras SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O₃ e Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO₃ (Figura 5.14) têm comportamento aleatório.

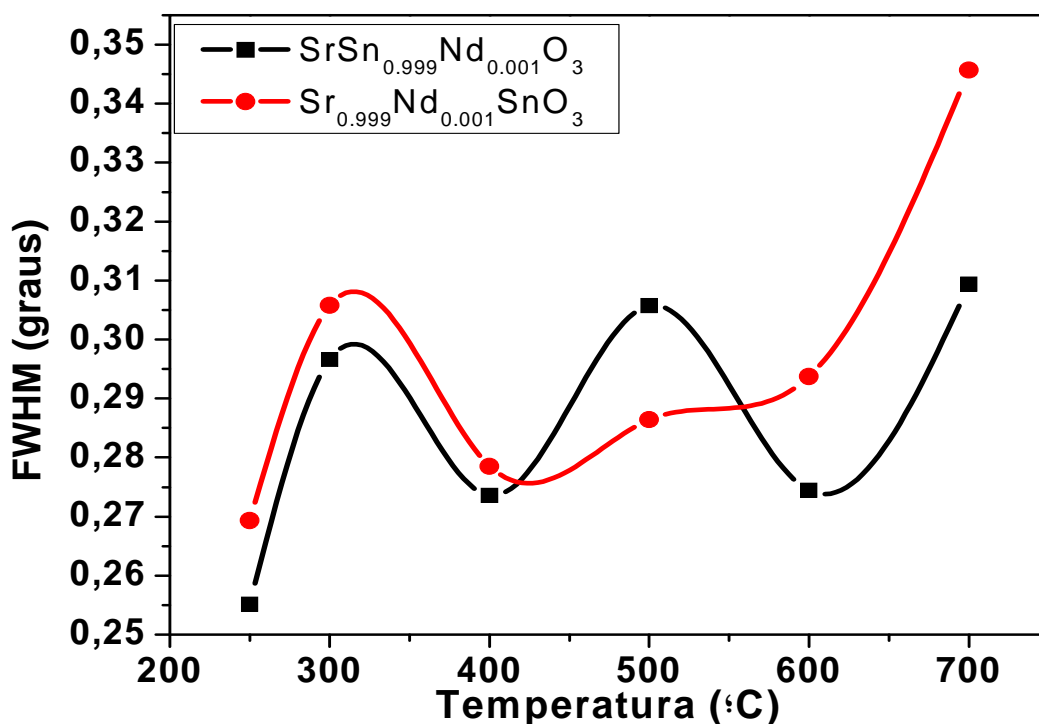


Figura 5.14 – Valores de FWHM do SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O₃ e Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO₃ em função da temperatura de 250 a 700 °C.

O aumento da concentração de Nd³⁺ no sistema SrSnO₃ leva a diminuição gradativa na desordem a longo alcance, quando substituídos até 0,5 % em mol para ambos os cátions Sr²⁺ e Sn⁴⁺ a 700 °C por 2h (Figura 5.15), em consequência da melhor simetria da estrutura ortorrômbica do SrSnO₃. Com o aumento da dopagem para valores acima de 0,5 % ocorre um aumento na desorganização a longo alcance, principalmente para o sistema Sr_{0,990}Nd_{0,010}SnO₃, provavelmente devido à maior tensão na rede.

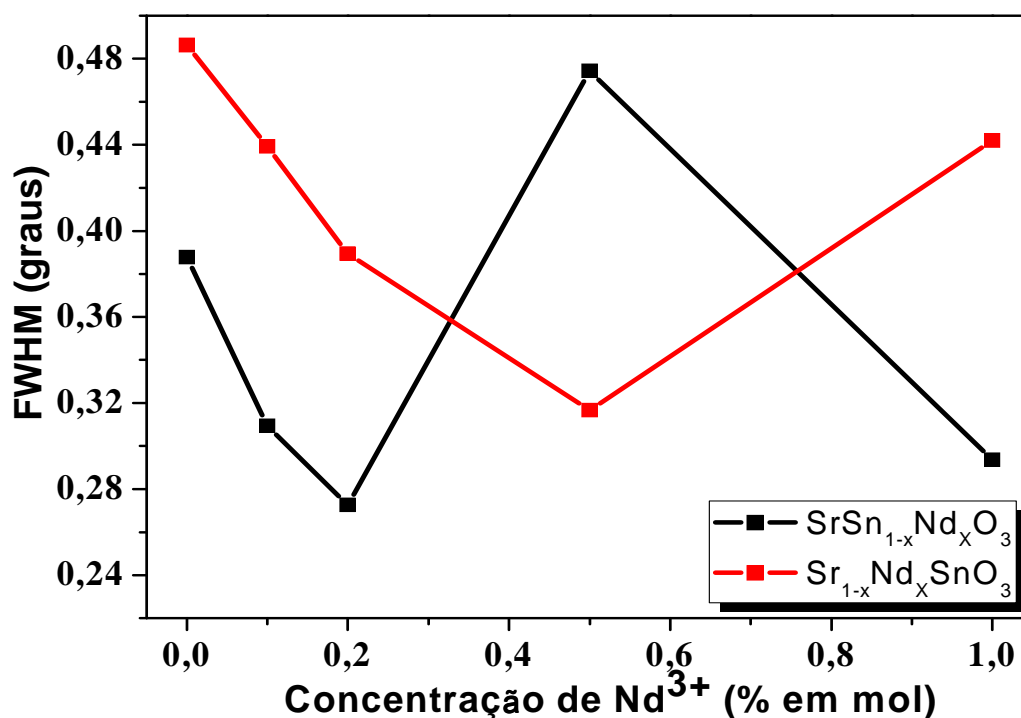


Figura 5.15 – Valores de FWHM do SrSn_{1-x}Nd_xO₃ e Sr_{1-x}Nd_xSnO₃ em função da concentração de Nd³⁺, calcinados a 700 °C por 2h.

5.4.2 – Parâmetro de Rede (Å)

Observa-se na Figura 5.16 o volume da célula unitária com estrutura ortorrômbica da perovskita SrSnO₃ sem dopagem e dopada de acordo com a estequiometria, SrSn_{1-x}Nd_xO₃ e Sr_{1-x}Nd_xSnO₃ na temperatura de 700 °C por 2 horas. Observa-se um comportamento aleatório e valores superiores aos valores teóricos, devido a uma certa desorganização dos sistemas a longo alcance. Esse aumento é proporcionado pelo alongamento no eixo b, como pode ser observado na Tabela 5.3.

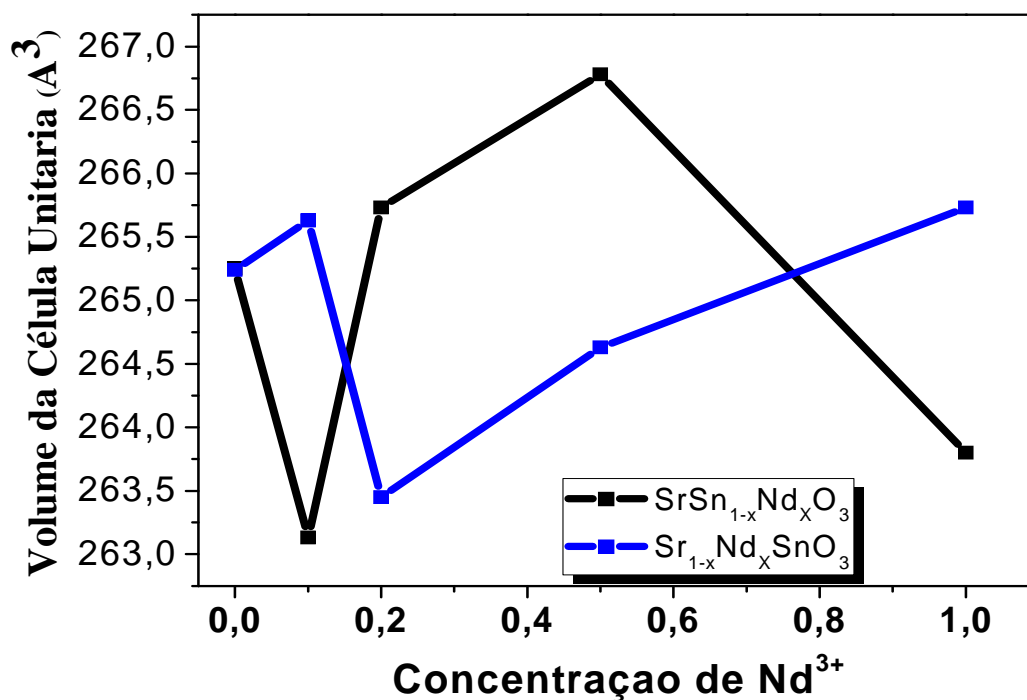


Figura 5.16 – Volume da célula unitária dos sistemas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , com amostras calcinadas a 700 °C por 2h.

Os resultados dos parâmetros de rede foram calculados para a temperatura de 700 °C, utilizando os valores extraídos da ficha JCPDS 77-1798, (ortorrômbico, *Pbmn*). A Tabela 5.3 apresenta os valores dos parâmetros de rede da célula unitária e o fator de tetragonalidade das amostras calcinadas a 700 °C por duas horas para o SrSnO_3 puro e dopado com Nd^{3+} , bem como os valores teóricos. Observa-se valores para o fator de tetragonalidade bastante próximos do valor teórico, exceto para os sistemas SrSnO_3 e $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$. O sistema $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ apresenta uma diminuição do volume da célula unitária, associado à redução do fator de tetragonalidade, indicando que essa célula unitária possui maior simetria a longo alcance quando comparado ao sistema SrSnO_3 . A partir da dopagem de 0,5% de Nd^{3+} pelo formador de rede, Sn^{4+} verifica-se uma diminuição no volume da célula unitária, modificando

mais a célula unitária possivelmente devido à vacância de oxigênio, $V_{\ddot{O}}$, como observada na equação 11. O ligeiro aumento a partir da dopagem de 0,2% de Nd^{3+} quando se substitui o Sr^{2+} , pode-se ser atribuída à redução do Sr^{4+} para Sr^{2+} (Sr_{Sr}''), como visto na equação 10, essa redução leva a uma célula unitária mais simétrica ou à precipitação de SnO_2 formando V_{Sn}''' .

Tabela 5.3 – Parâmetro de rede da célula unitária do $SrSn_{1-x}Nd_xO_3$ e $Sr_{1-x}Nd_xSnO_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , calcinados a 700 °C por 2h.

Sistema	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	Fator de Tetragonalidade
SrSnO₃	5,72	5,71	8,12	265,3	1,42
SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O₃	5,72	5,73	8,04	263,1	1,41
SrSn_{0,998}Nd_{0,002}O₃	5,72	5,74	8,10	265,7	1,42
SrSn_{0,995}Nd_{0,005}O₃	5,71	5,73	8,21	268,6	1,44
SrSn_{0,990}Nd_{0,010}O₃	5,73	5,76	7,99	263,8	1,40
Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO₃	5,72	5,74	8,10	265,6	1,42
Sr_{0,998}Nd_{0,002}SnO₃	5,71	5,71	8,08	263,5	1,42
Sr_{0,995}Nd_{0,005}SnO₃	5,71	5,74	8,18	268,1	1,431
Sr_{0,990}Nd_{0,010}SnO₃	5,72	5,74	8,10	265,7	1,42
VALOR TEÓRICO – SrSnO₃	5,71	5,71	8,06	262,6	1,41

5.4.3 – Tamanho de Cristalito (TC)

A Figura 5.17 apresenta o tamanho de cristalito, calculado pela equação de Scherrer [111] para os sistemas SrSnO_3 sem dopagem, $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ na temperatura de 700 °C por 2 horas. Ocorre um aumento significativo no tamanho de cristalito até a concentração de 0,5 % de Nd^{3+} para a substituição de ambos os cátions, principalmente para o sistema $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ devido a uma certa mobilidade dos átomos na rede, proporcionando o crescimento dos cristais.

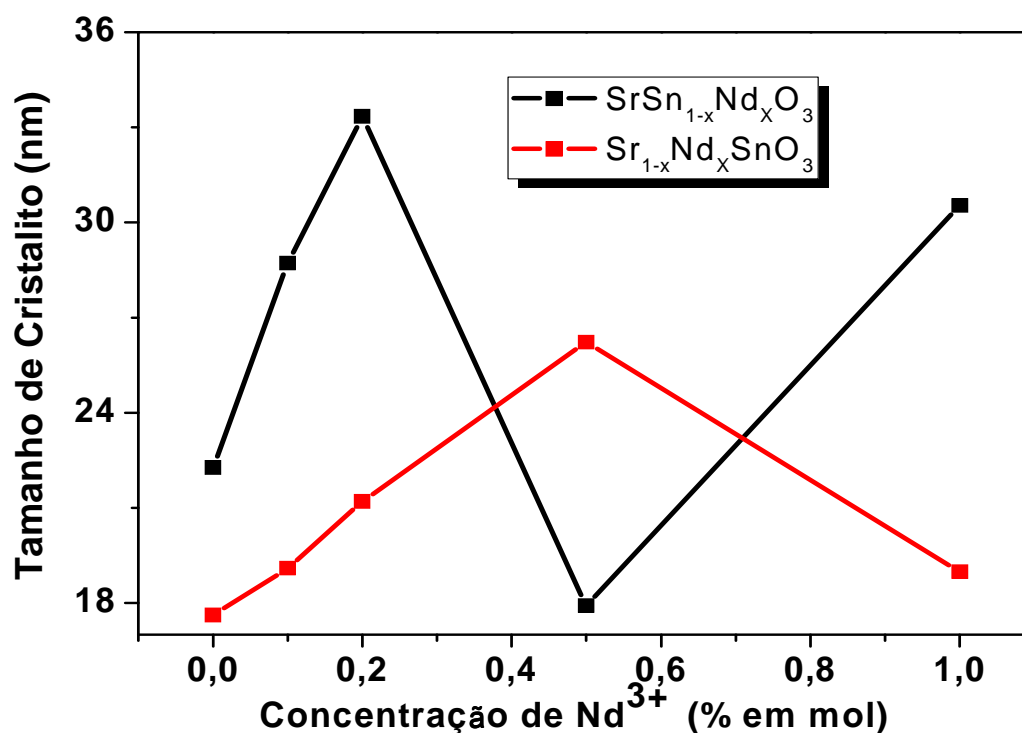


Figura 5.17 – Tamanho de cristalito do $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ em função da concentração de Nd^{3+} , calcinados a 700 °C por 2h.

5.5 – Espectroscopia na região do UV-vísivel (UV-Vis)

As curvas de absorvância do SrSnO_3 , calcinados nas temperaturas de 250 a 700 °C, na região do UV-visível, são apresentadas na Figura 5.19.

As curvas das amostras desordenadas apresentam uma dependência espectral caracterizada por um perfil tipo decaimento exponencial para o início da absorção e uma cauda alongada para menores energias, típica da dependência espectral apresentada por semicondutores amorfos tal como o silício poroso (Si). A origem desta forma exponencial e da cauda não é clara, mas há indicações de que pode estar associada a defeitos existentes no estado desordenado do material amorfo [131] e caracterizado apenas por um deslocamento positivo (blue shift) do espectro de absorção [132]. A conhecida cauda de Urbach (cauda de absorção) está relacionada ao grau de desordem do material e o aumento dessa cauda implica num aumento da probabilidade de ocupação de estados mais profundos dentro da região do gap. O desaparecimento dessa cauda caracteriza sistemas ordenados, como pode ser visto com o aumento da temperatura acima de 500 °C, como observa-se na Figura 5.19.

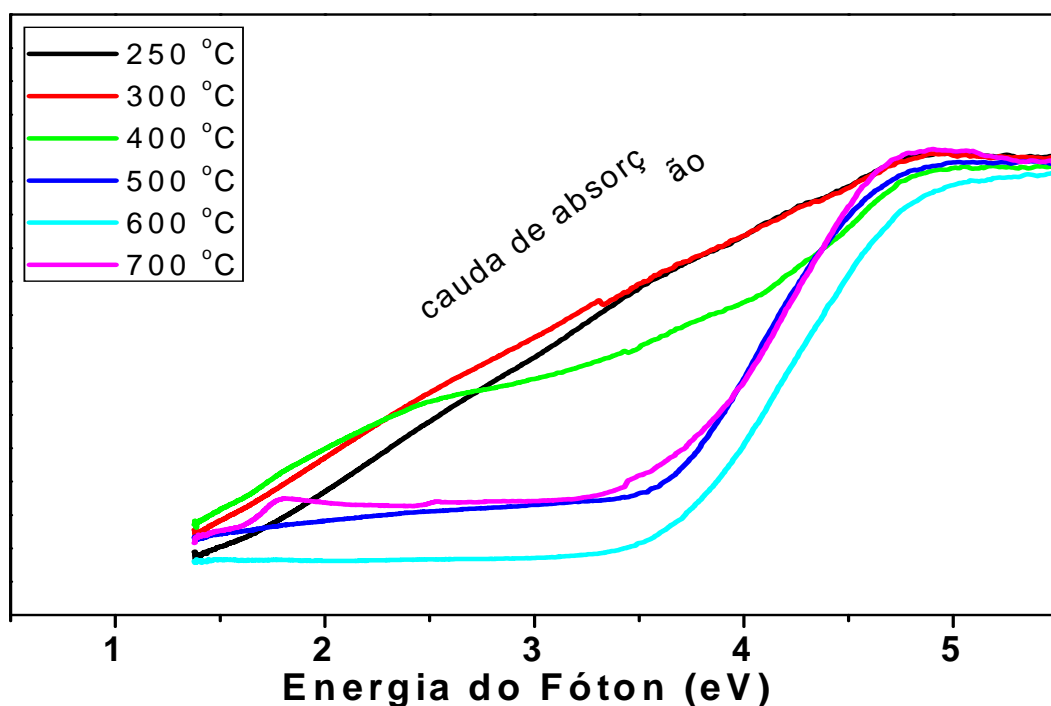


Figura 5.18 – Curvas de absorção para o sistema SrSnO₃ calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C.

Curvas de absorção na região do visível para os sistemas SrSn_{0,999}Nd_{0,001}O₃ (a) e Sr_{0,999}Nd_{0,001}SnO₃ (b) nas temperaturas entre 250 e 700 °C são apresentadas na Figura 5.20 em acordo com dados de DRX que mostra ordenamento do material para todas as temperaturas estudadas. Observa-se um comportamento bastante semelhante para as duas substituições nessa dopagem de 0,1 % de Nd³⁺, com sistemas mais organizadas, não apresentando a cauda de Urbach.

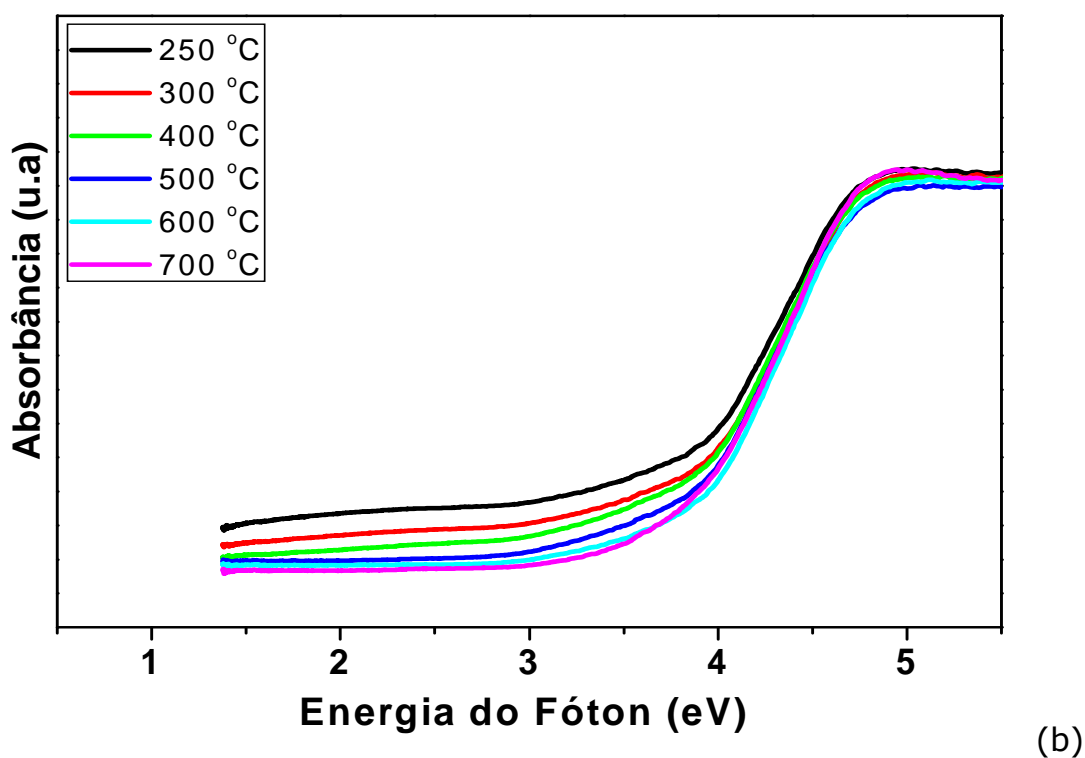
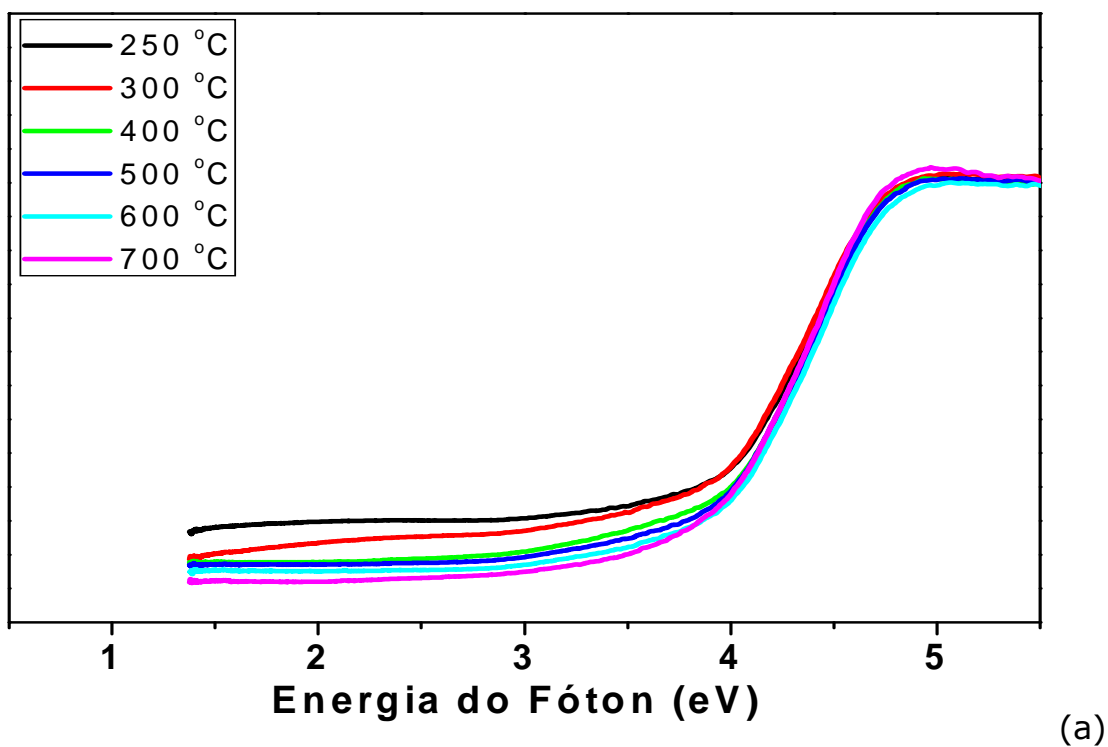
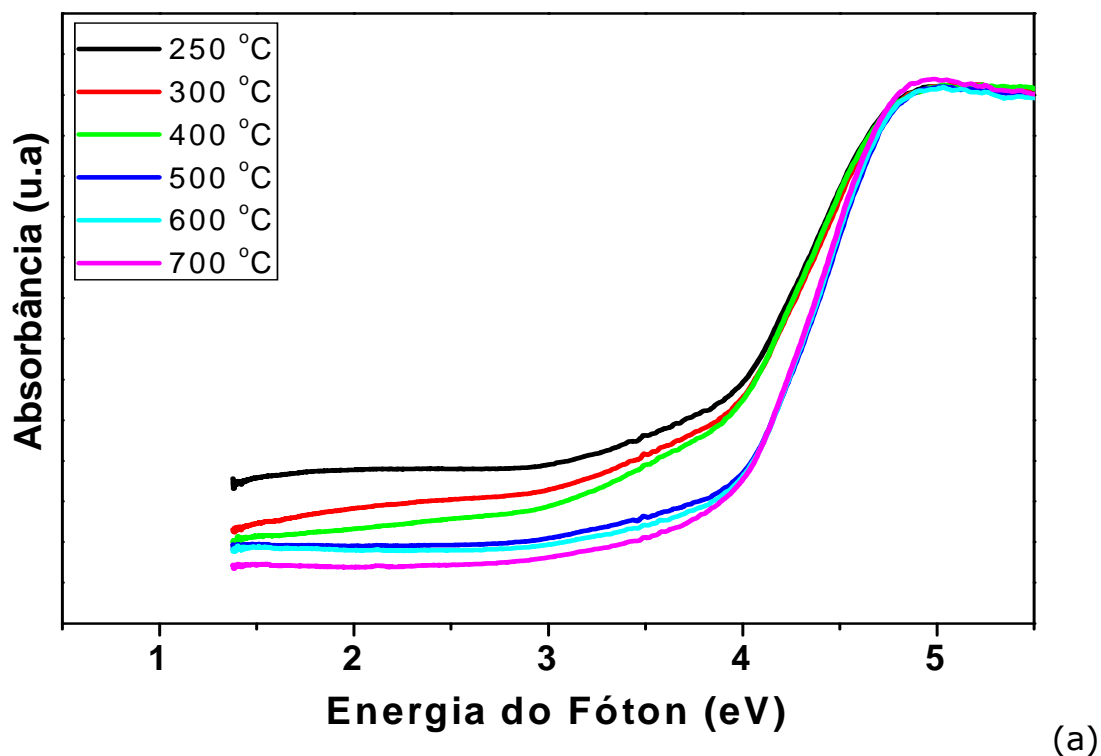


Figura 5.19 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,999}\text{Nd}_{0,001}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C.

Na Figura 5.21 estão presentes as curvas de absorção na região do visível para os sistemas $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b). Observa-se perfis muito parecidos, porém a perovskita $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ apresenta uma suave cauda de Urbach entre as temperaturas de 250 e 400 °C.



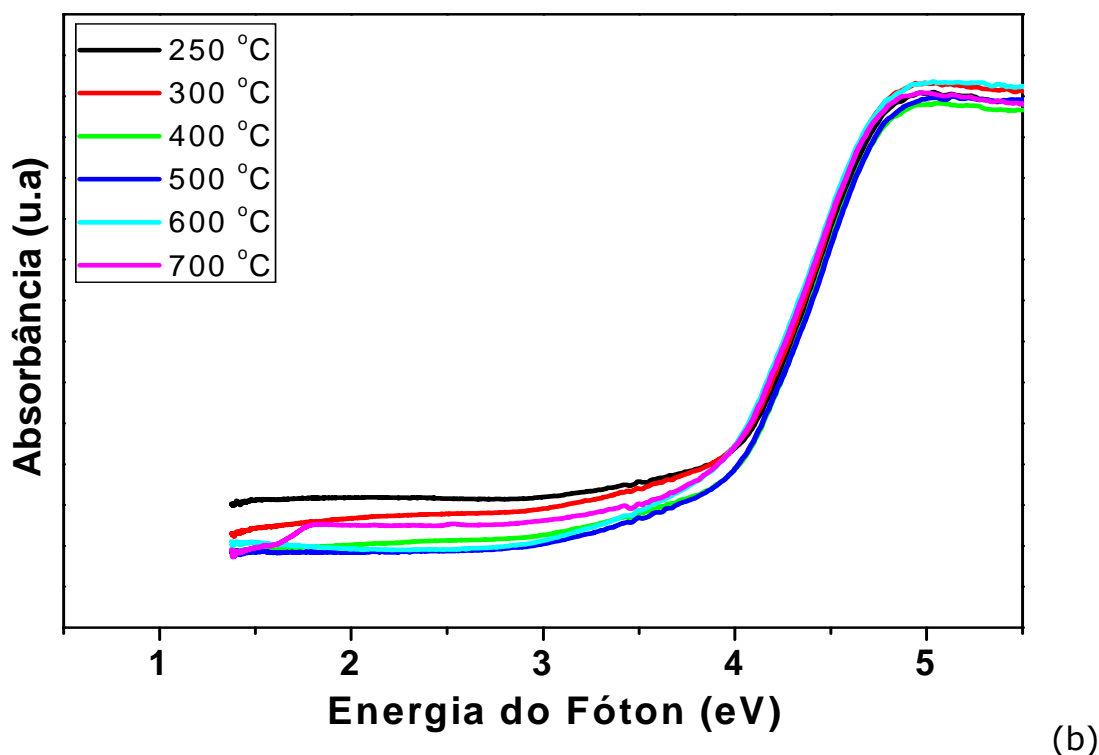


Figura 5.20 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C.

A Figura 5.22 apresenta as curvas de absorção na região do visível para os sistemas $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b). As duas perovskitas apresentam a cauda de Urbach entre 250 e 400 °C, que está associado com material desordenado e ocupação de estados mais profundos dentro do gap. O desaparecimento dessa cauda caracteriza o ordenamento dos sistemas, como pode ser observado com o aumento da temperatura acima de 500 °C, para os dois sistemas. Este comportamento também foi observado com o sistema SrSnO_3 apresentado na Figura 5.19.

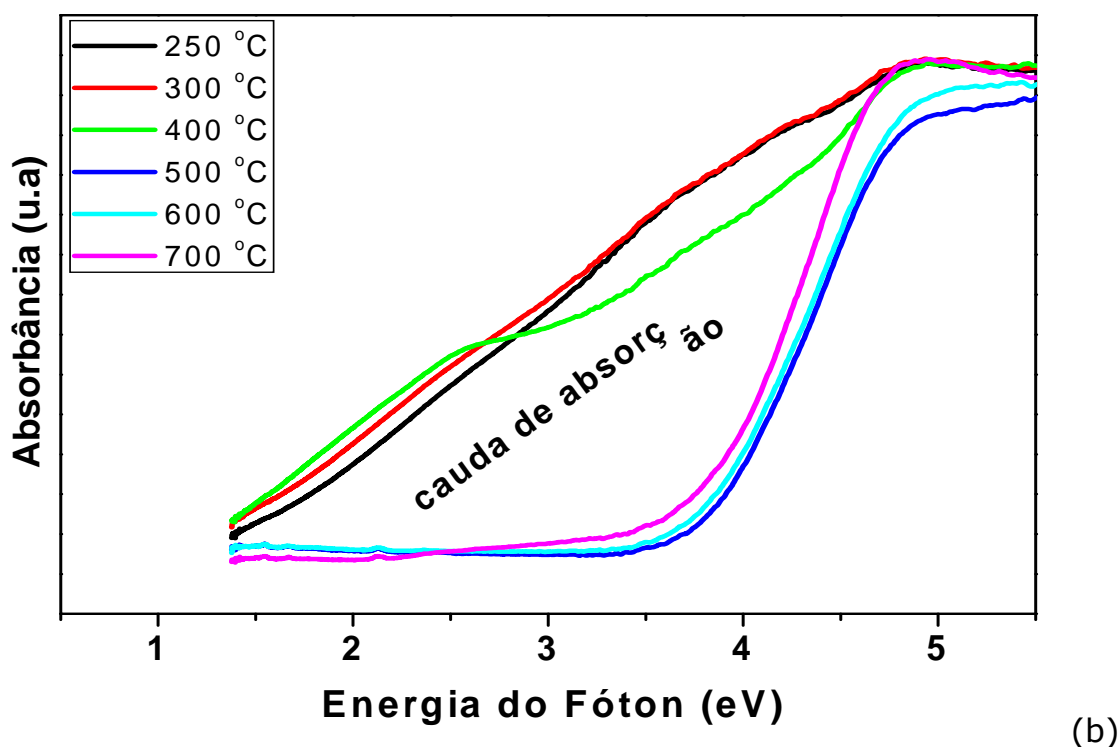
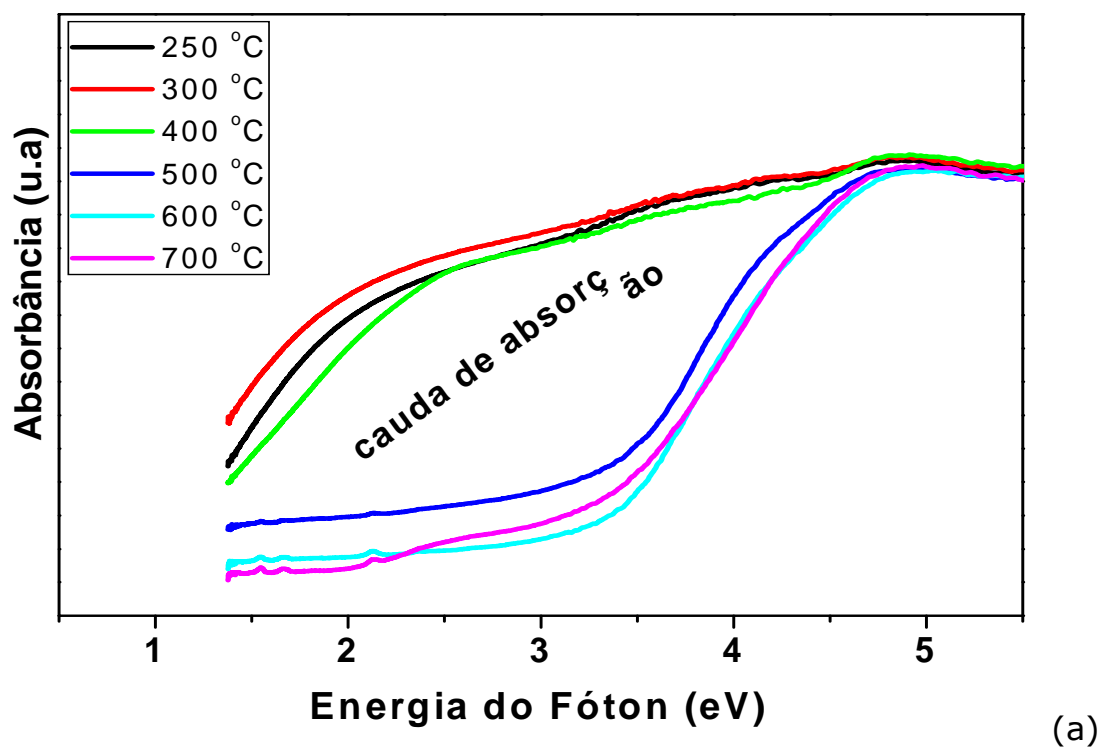
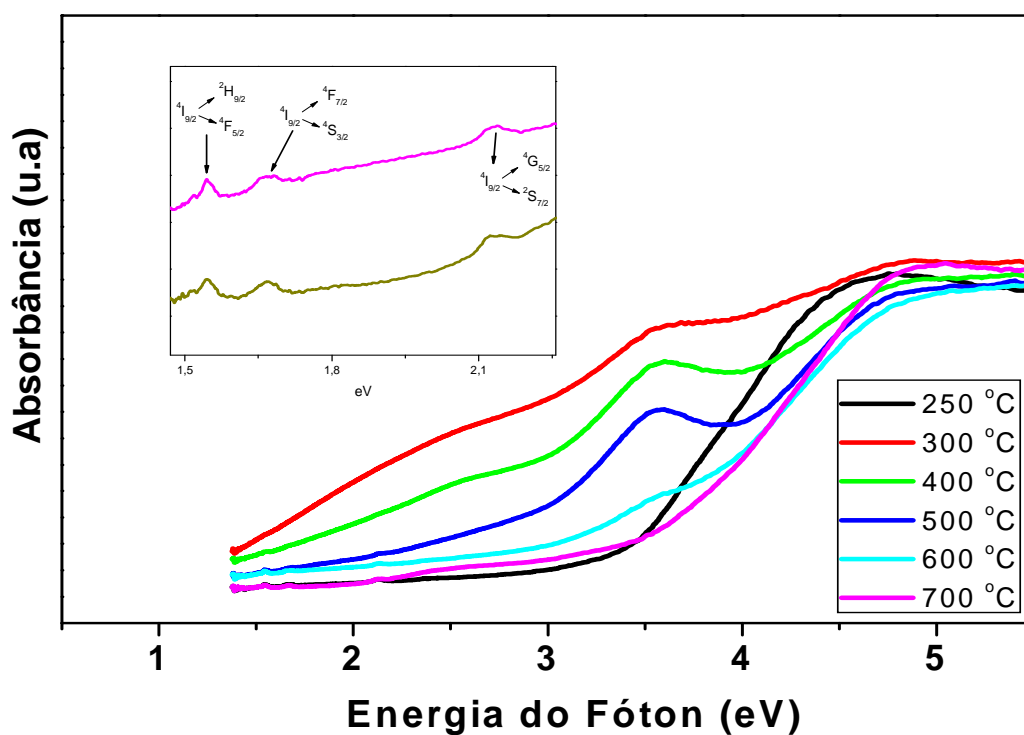


Figura 5.21 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C.

As curvas de absorção na região do visível e os inserts que mostram as transições eletrônicas do Nd^{3+} para os sistemas $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,10}\text{SnO}_3$ (b) nas temperaturas de 250 a 700 °C. são apresentadas na Figura 5.23. Observa-se perfis de curvas para o sistema mais desordenados na perovskita $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$, que pode ser atribuído ao sistema mais desordenado por se ter uma grande de carbonatos presentes. Já para o sistema $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ se apresenta de maneira mais ordenada, mesmo porque esse sistema tem a formação da fase já a partir de 250 °C e com melhor definição nas bandas de Me-O, como visto nos resultados na região do infravermelho, tendo assim uma maior ordem a curto alcance. As transições eletrônicas do Nd^{3+} foram possíveis de serem visualizadas pelo UV-Vis em 1,54, 1,66 e 2,12 eV, que correspondem as transições do estado $^4\text{I}_{9/2}$ para: ($^2\text{H}_{9/2}$ e $^4\text{F}_{5/2}$), ($^4\text{F}_{7/2}$.e $^4\text{S}_{3/2}$) e ($^4\text{G}_{5/2}$.e $^2\text{S}_{7/2}$), respectivamente.



(a)

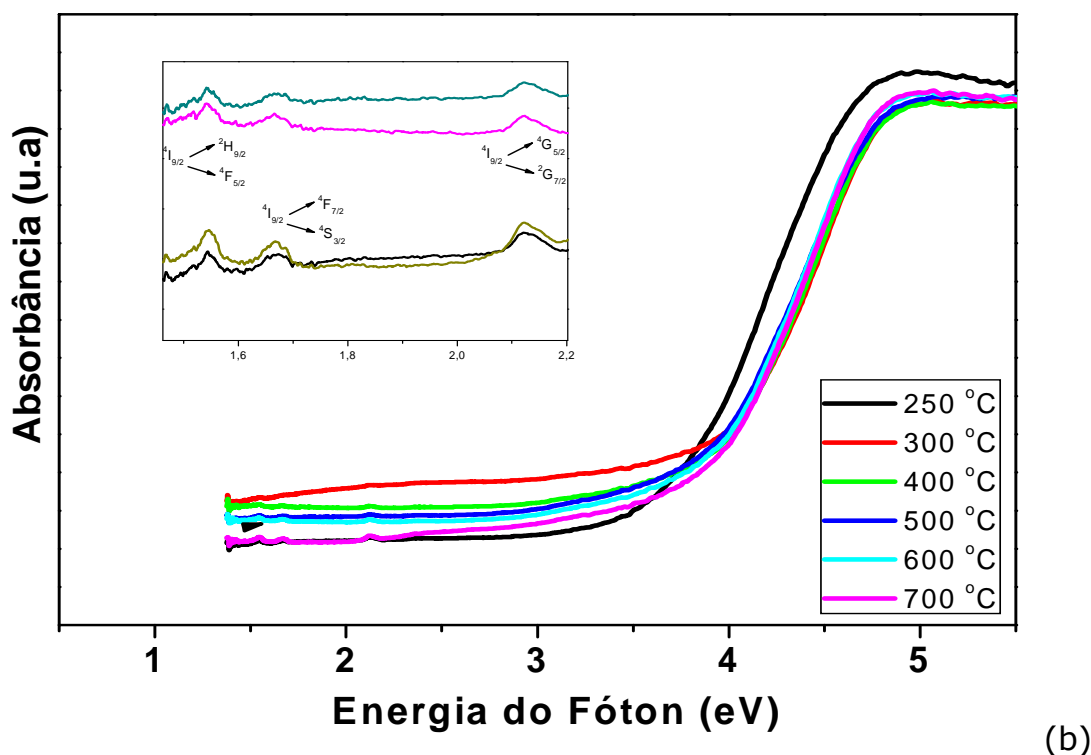


Figura 5.22 – Curvas de absorção para o sistema $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ (a) e $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ (b) calcinado entre as temperaturas de 250 e 700 °C. Insert mostra as transições eletrônicas do Nd^{3+} .

5.5.1 – Estimativa do “band gap” experimental

A partir das curvas de absorbância, apresentadas nas Figuras 5.19 a 5.23, foram calculadas as energias dos “gaps”, utilizando o método de TAUC [122].

A Figura 5.24 apresenta os valores de “gap” para os sistemas SrSnO_3 puro e $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$, nas temperaturas de 250 e 700 °C. Os sistemas SrSnO_3 puro e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ são apresentados na Figura 5.25 com a evolução da temperatura.

Observa-se que o aumento da temperatura influenciou o SrSnO_3 puro e os dopados com 0,5 % de Nd^{3+} , organizando o sistema com o aumento de temperatura. Os sistemas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ com x

= 0,001 e 0,002, apresentam organização a curta distância bastante semelhante conforme as análises de infravermelho, já a partir de 250 °C de calcinação, por isso os valores de gap permanecem praticamente o mesmo até 700 °C, bem como o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ com $x = 0,010$.

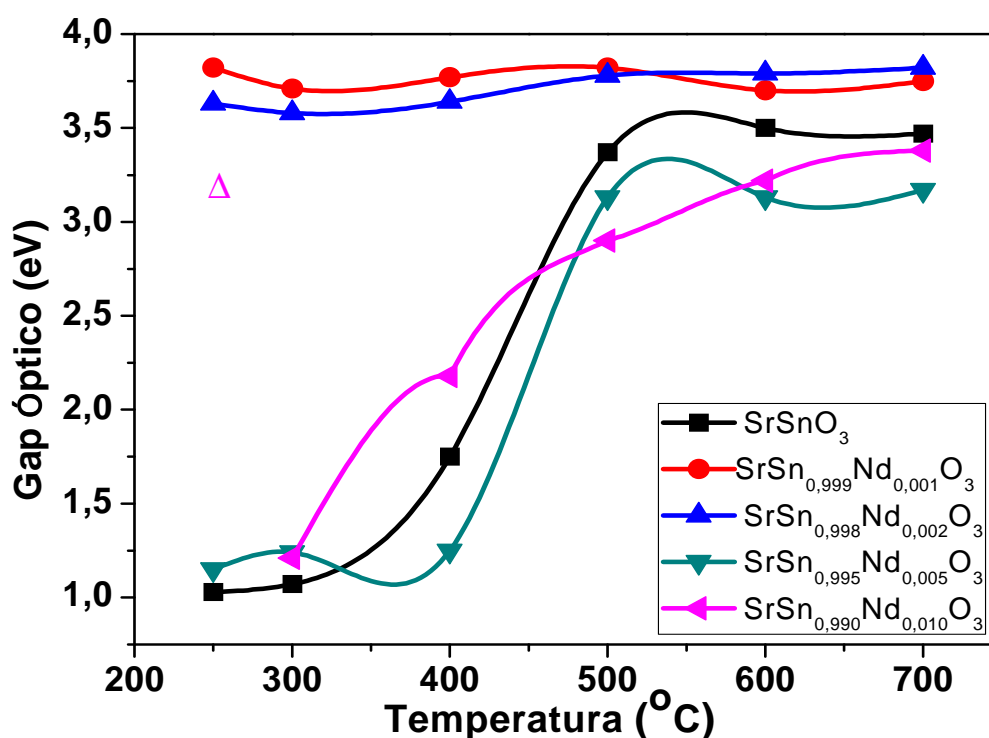


Figura 5.23 – Gap óptico para o sistema SrSnO_3 puro e $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ em função da temperatura de calcinação.

Para os sistemas $\text{SrSn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{SnO}_3$ com $x = 0,005$ e $0,010$ observa-se que o aumento da temperatura é muito importante para a formação do material organizado a curto alcance. Isso revela que com o aumento da temperatura de calcinação ocorre um aumento do “gap” óptico para as amostras analisadas. Dois fatores devem ser ponderados. Primeiro, o fato de uma maior temperatura de calcinação implica em menor teor de matéria orgânica residual e carbonato, que têm uma contribuição nos valores dos “gap” ópticos calculados. Segundo, o

aumento da temperatura de calcinação implica em um maior ordenamento da estrutura e conseqüentemente um "gap" maior.

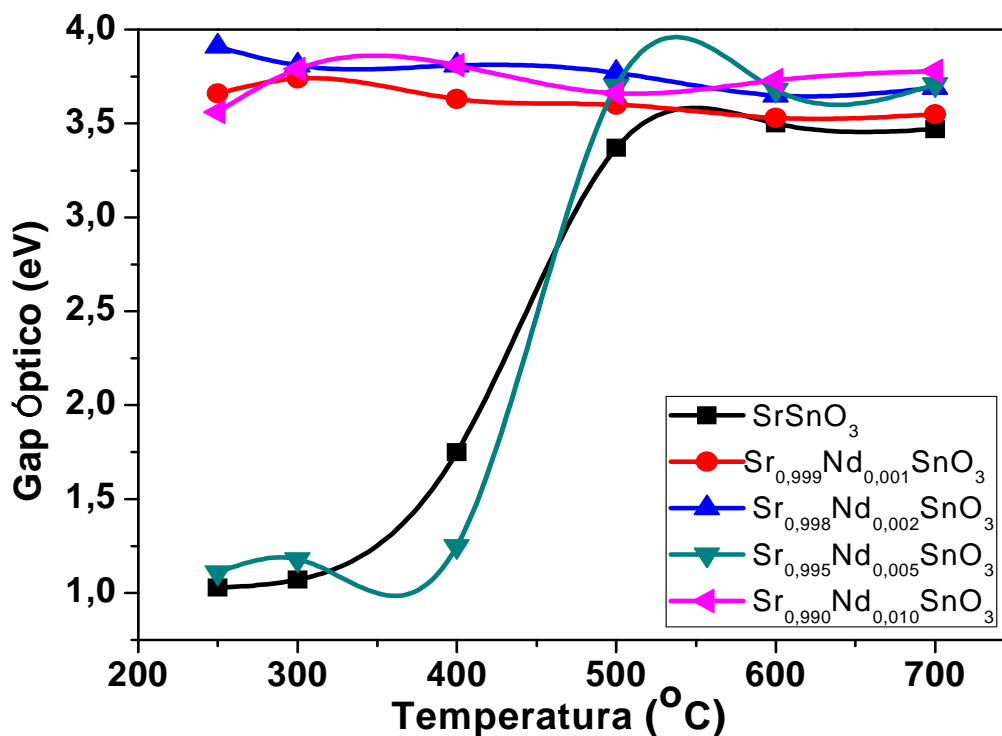


Figura 5.24 – Gap óptico para o sistema SrSnO₃ puro e Sr_{1-x}Nd_xSnO₃ em função da temperatura de calcinação.

Por outro lado, com o aumento da dopagem do Nd³⁺ (maior criação de defeitos) na estrutura sugere a criação de novos estados dentro da zona proibida de energia, por isso que os valores de "gap" ópticos foram menores quando comparados as outras dopagens, ou seja, a amostra se apresenta com uma desordem estrutural.

Verifica-se que quando o Nd³⁺ substitui o Sr²⁺, os valores dos gap ópticos são superiores aos valores do SrSnO₃ puro, não ocorrendo para o sistema SrSn_{1-x}Nd_xO₃ em todas as substituição, isto deve está relacionado aos tipos de defeitos gerados, rasos para a substituição no modificador de rede (Sn⁴⁺) e profundos no caso da substituição no modificador de rede (Sr²⁺).

5.6 – Espectroscopia Raman

Após a calcinação em 250 °C, o sistema SrSnO_3 apresenta-se com uma alta desordem a longo alcance, de acordo com os padrões de DRX, típico de sistemas desordenados. Em contraste, alguma ordem a curto alcance foi observada na região do formador de rede, como indicado pela presença de forte banda no Raman entre 540 e 600 cm^{-1} (Figura 5.25), enquanto nenhuma ordem é observada na região do modificador de rede [123]; que compreende a região entre 90 e 400 cm^{-1} (vibração do SrO_{12}) [133]. Acredita-se que ocorre uma pequena distorção no ângulo Sn-O-Sn na região do modificador, responsável pela inclinação do octaedro, ainda não organizado. A banda em 574 cm^{-1} é referente à vibração Sn-O₃ [133].

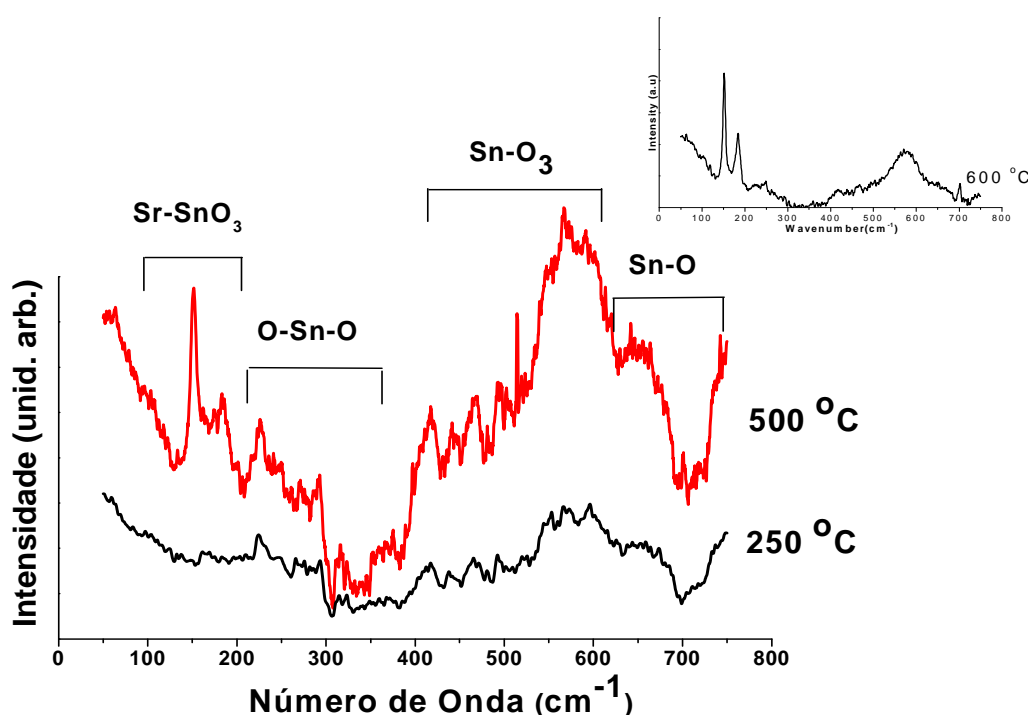


Figura 5.25 – Caracterização a curto alcance do SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas: Espectro Raman.

5.7 – Fotoluminescência - FL

As medidas da FL inicialmente foram realizadas com um comprimento de onda de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 488 nm, tendo sido constatado que as bandas de FL não fecharam, Figura 5.27. Através das curvas observa-se caudas que vão aumentando de intensidade. Isto deve ocorrer porque a fotoluminescência ocorre banda a banda e com esse λ de excitação, a energia de excitação (2,54 eV) fica menor que o gap do material (>3,5 eV).

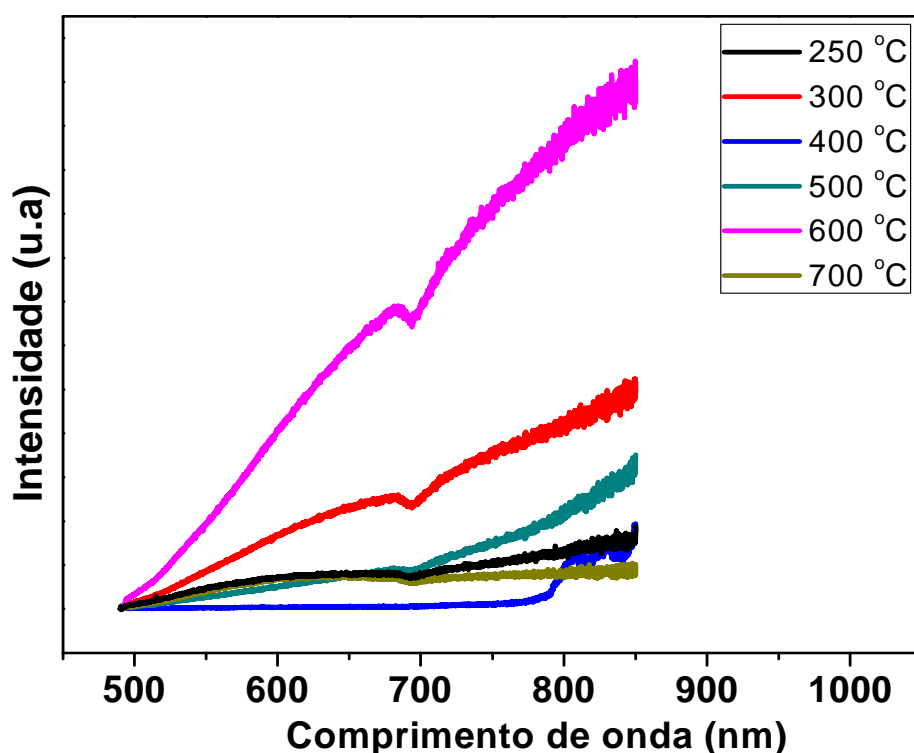


Figura 5.26 – Espectro de FL dos pós de Sr_{0,995}Nd_{0,005}SnO₃ a diferentes temperaturas com excitação monitorada a de 488 nm.

Por esse motivo, foram realizadas as medidas de fotoluminescência em um comprimento de excitação de maior energia, tendo sido observado que as bandas de FL fecharam. Conclui-se desta maneira que a fotoluminescência ocorre banda a banda.

Na Figura 5.28 são apresentados os espectros de FL de SrSnO_3 medidos a temperatura ambiente. Uma intensa e larga banda de emissão é observada na região visível cujo perfil é típico de processos de multifônons, onde o relaxamento da estrutura acontece em partes diferentes do sistema, envolvendo numerosos estados. O pico em torno de 750 nm é o harmônico do laser.

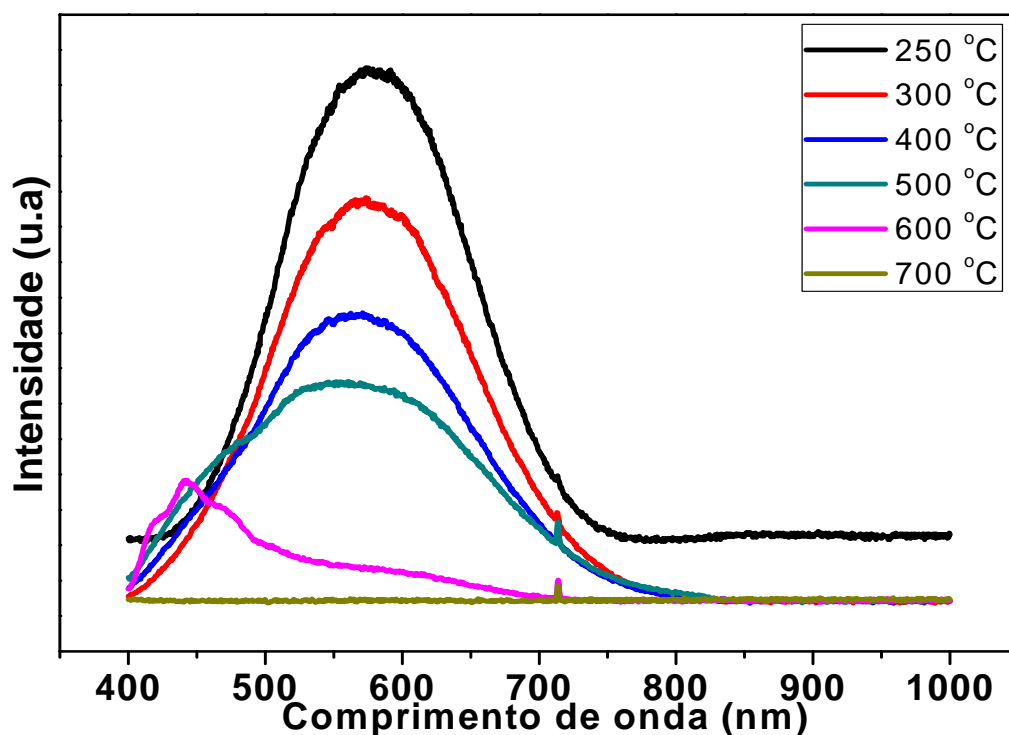


Figura 5.27 – Espectro de FL dos pós de SrSnO_3 a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

De acordo com a literatura, uma distorção mais alta ou aumento no ângulo de inclinação do Sn-O-Sn, entre poliedros de SnO_6 , conduz a uma energia de migração de buraco mais alta. Como consequência, é observada uma mobilidade mais baixa do par elétron-buraco, conduzindo a uma emissão luminescente menor [134-135].

Entre 250 °C e 500 °C, não são observados picos referentes à fase da perovskita nos padrões de DRX além de bandas largas no espectro de IV, indicando uma desordem a curto e longo alcance altas. Para esta amostra, acredita-se que a emissão fotoluminescente é referente à presença de dois poliedros diferentes para o Sn^{4+} , $[\text{SnO}_6]$ e $[\text{SnO}_5]$, conduzindo a uma transferência de carga entre os dois clusters. Com o aumento na temperatura, é observada uma ordem maior a curto e longo alcance, e aumento do band gap óptico, indicando que os poliedros de $[\text{SnO}_5]$ são eliminados e a fotoluminescência desaparece. Este comportamento já foi observado para titanato de estrôncio, no qual um par de elétron-buraco é formado entre os dois clusters, levando a uma recombinação de STE, responsável pela emissão luminescente à temperatura ambiente [79, 135 - 137]. Este comportamento parece indicar que a alta emissão de FL requer alguma razão da ordem junto com certa quantidade de desordem, uma vez que a desordem total e a cristalização dos pós apresentam uma emissão muito pequena [138].

As curvas de FL foram deconvoluídas para avaliar a relação entre emissão fotoluminescente com a ordem-desordem do SrSnO_3 (Tabela 5.4).

Tabela 5.4 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do SrSnO₃.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - Az	Pico (nm)	-	-	464	452	440
	Área (%)			13	70	35
C - AVd	Pico (nm)	-	476	-	-	485
	Área (%)		8			40
C - Vd	Pico (nm)	509	-	-	511	-
	Área (%)	12			9	
C - AmV	Pico (nm)	-	550	541	-	-
	Área (%)		51	43		
C - Am	Pico (nm)	558	-	-	560	-
	Área (%)	46			14	
C - La	Pico (nm)	614	616	605	-	595
	Área (%)	26	15	23		25
C - Vm	Pico (nm)	664	654	670	647	-
	Área (%)	16	26	21	7	

De acordo com a Tabela 5.4, há uma tendência decrescente no comprimento de onda de emissão máxima (aumento em energia) para o sistema do SrSnO₃ que leva a diminuição da componente amarela (C-Am) e aumenta a componente azul (C-Az), principalmente a 500 °C. Este comportamento é atribuído ao aumento na ordem de curto alcance com o aumento de temperatura. Observa-se componentes laranja (C-La) e vermelha (C-Vm) presentes nesse sistema, principalmente entre 250 e 400 °C. A 500 °C o SrSnO₃ apresentou um gap de 3,4 eV o que favoreceu

a emissão no azul em 70%, o mesmo acontecendo a 600 °C onde se tem uma composição das cores azul e azul-verde, e o gap de 3,5 eV. Entre 250 e 400 °C o gap variou entre 1,03 e 1,75 eV, corroborando com a distribuição de componentes em comprimento de onda maiores, sendo portanto menos energéticos.

Na Figura 5.28 são apresentados espectros de FL de $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ medidos a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm. Observa-se uma alta emissão fotoluminescente na temperatura de 250 °C diminuindo a praticamente zero na temperatura de 600 °C, onde se tem um sistema ordenado. Neste sistema, o IV e o UV-Vis indicam uma maior ordem a curto alcance em baixas temperaturas.

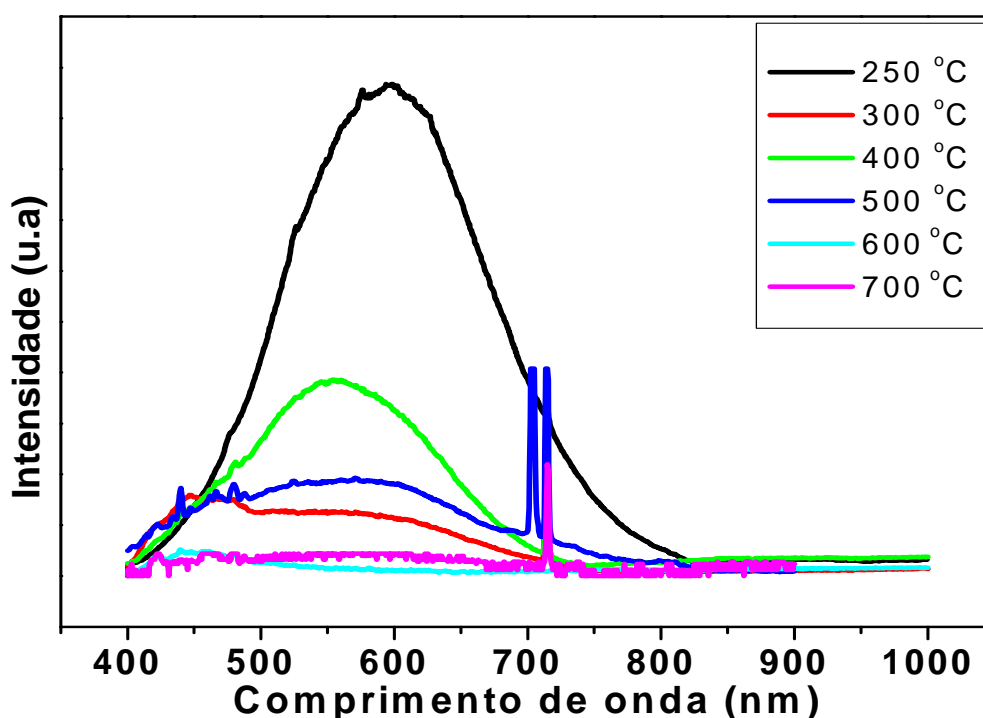


Figura 5.28 – Espectro de FL dos pós de $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

O Gap óptico calculado foi de 3,58 e de 3,64 eV para as temperaturas de 300 e 400 °C, e elevou-se para 3,80 eV quando a

temperatura atingiu 600 °C. Estando de acordo com a emissão fotoluminescente que era predominantemente amarela e laranja passando a azul e azul-verde em 600 °C, que estão em energias maiores, presentes na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{SrSn}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{O}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - VTA	Pico (nm)	-	-	-		430
	Área (%)					17
C - Az	Pico (nm)	-	444	-	445	457
	Área (%)		18		5	42
C - Vd	Pico (nm)	-	-	-	517	457
	Área (%)				48	42
C - AVd	Pico (nm)	473	487	489		498
	Área (%)	100	18	30		36
C - Am	Pico (nm)	-	580	553		569
	Área (%)		62	34		7
C - La	Pico (nm)	-	-	619		-
	Área (%)			35		
C - Vm	Pico (nm)	-	-	-	645	-
	Área (%)				47	

Os espectros de FL de $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ medidos a temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7 \text{ nm}$ são apresentados na Figura 5.29.

Verifica-se que a componente vermelha está presente nas três temperaturas e que vai diminuindo consideravelmente com o aumento de temperatura e as componentes azul e azul-verde têm intensidades aumentadas na temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, característico de sistemas mais ordenados, por ter energias maiores, conseqüentemente gap maior, apesar de terem valores de gap com pequena diferença, apresentados na Tabela 5.6.

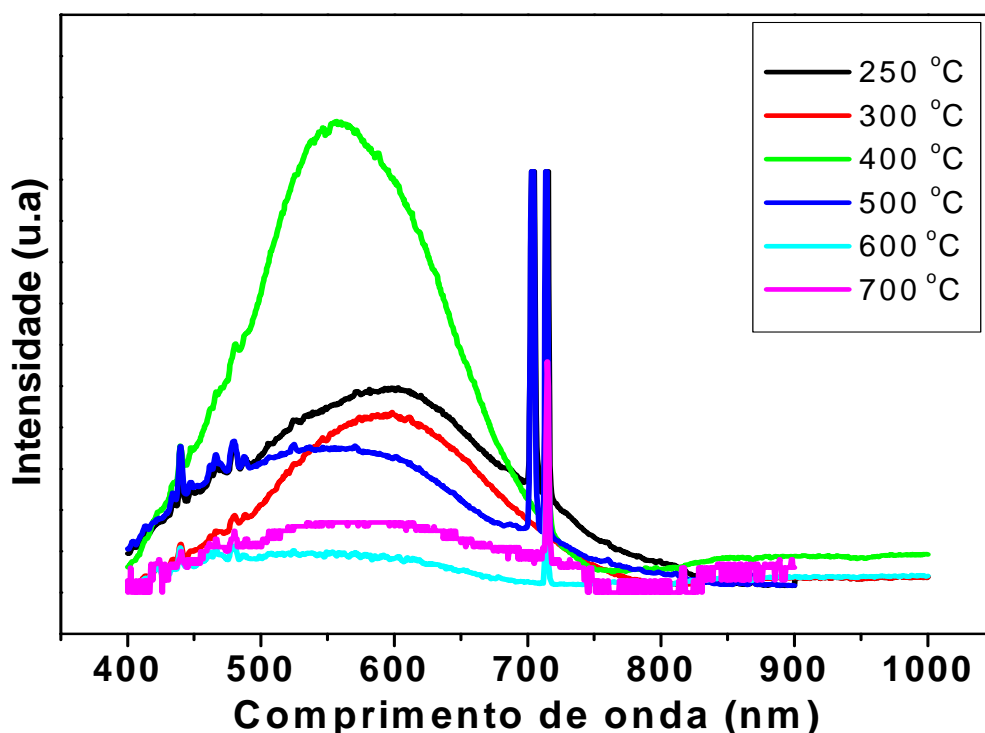


Figura 5.29 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7 \text{ nm}$.

Tabela 5.6 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{Sr}_{0,998}\text{Nd}_{0,002}\text{SnO}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - VTA	Pico (nm)	-	-	-	-	430
	Área (%)					5
C - Az	Pico (nm)	-	-	444	466	463
	Área (%)			3	33	7
C - AVd	Pico (nm)	487	489	484	-	500
	Área (%)	30	16	8		32
C - Am	Pico (nm)	-	570	557	568	567
	Área (%)		29	68	33	32
C - La	Pico (nm)	594	-	-	-	-
	Área (%)	43				
C - Vm	Pico (nm)	679	628	641	634	628
	Área (%)	27	54	20	34	19

Os espectros de FL dos pós de $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm estão apresentados na Figura 5.31. Verifica-se que o aumento de temperatura leva a comprimentos de onda menores, tendo máxima intensidade de fotoluminescência a 250 °C e pouca a 700 °C. A 250 e 400 °C a componente que prevalece é a laranja em 600 e 606 nm, respectivamente com área acima de 80 %. Este resultado é bastante evidenciado com uma banda muito larga em torno de 610 cm^{-1} no infravermelho. O aumento da temperatura favorece emissões na região do azul, ou seja, de mais alta energia. A emissão a 600 °C é bastante evidenciada para esse sistema por possuir componentes azul, amarelo-verde e vermelho; e por apresentar um sistema não tão

organizado. As bandas presentes nesse sistema estão presentes na Tabela 5.7.

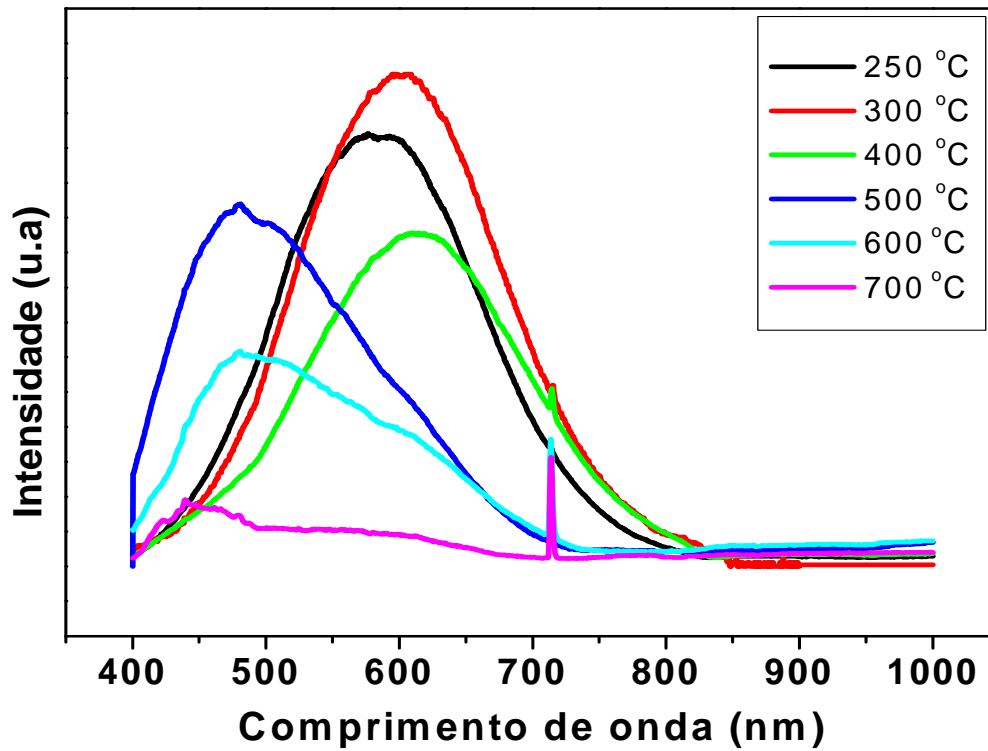


Figura 5.30 – Espectro de FL dos pós de $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

Tabela 5.7 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{SrSn}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{O}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - VT	Pico (nm)	524	-	-	-	-
	Área (%)	19				
C - Az	Pico (nm)	-	-	-	469	470
	Área (%)				56	32
C - AmV	Pico (nm)	-	-	-	549	539
	Área (%)				30	35
C - La	Pico (nm)	600	602	606	-	-
	Área (%)	81	100	88		
C - Vm	Pico (nm)	-	-	676	624	621
	Área (%)			12	14	27

A Figura 5.31 mostra os espectros de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm. Observa-se que a fotoluminescência é máxima a 250 °C e diminui com o aumento de temperatura a praticamente zero exceto na temperatura de 500 °C que ainda apresenta FL, pois nessa temperatura o gap óptico é 3,2 eV com certo grau de amorfo quando comparado com os valores de gap nas temperaturas 300, 400 e 600 °C que está por volta de 3,80 eV. A 250 °C as bandas predominantes estão na região do laranja e do amarelo-vermelho que são de maiores comprimentos de onda, levando assim a energias menores na região do gap. A 300 °C a componente amarela prevalece em 80 % a 564 nm região essa que apresenta uma banda muito larga no IV. A 400 °C a região de maior emissão fotoluminescente é o verde, enquanto que a 500 e 600 °C é a componente amarelo verde. As bandas de FL presentes nesse sistema estão mostradas na Tabela 5.8.

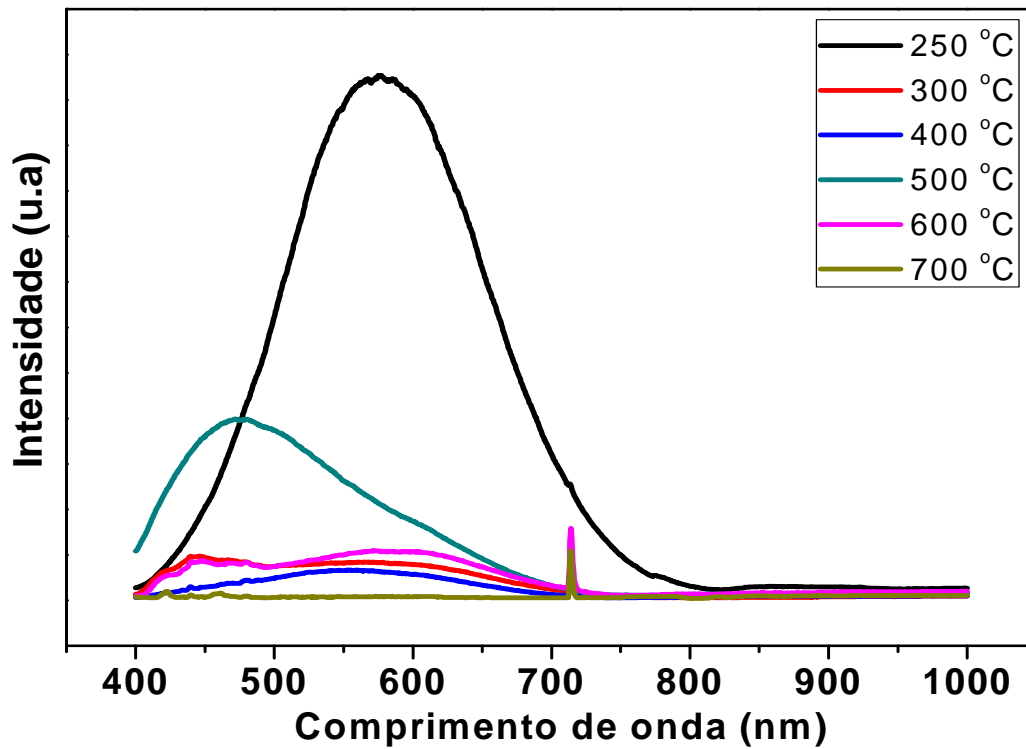


Figura 5.31 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

Tabela 5.8 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{Sr}_{0,995}\text{Nd}_{0,005}\text{SnO}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - Az	Pico (nm)	-	447	-	463	452
	Área (%)		19		43	19
C - Vd	Pico (nm)	-	-	503	-	-
	Área (%)			42		
C - AmV	Pico (nm)	544	-	-	546	551
	Área (%)	45			57	49
C - Am	Pico (nm)	-	564	570	-	-
	Área (%)		80	34		
C - La	Pico (nm)	615	-	-	-	-
	Área (%)	55				
C - Vm	Pico (nm)	-	-	635	-	629
	Área (%)			21		29

Os espectros de FL de $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$ medidos à temperatura ambiente com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm são apresentados na Figura 5.32. Em 250 e 300 °C observa-se praticamente o mesmo perfil fotoluminescente e igualmente intensificados corroborado com as curvas de IV para essas duas temperaturas que apresentam bandas muito largas em torno de 600 °C. As regiões prevalecentes nessas duas temperaturas são a laranja e a amarela, respectivamente. Com o aumento de temperatura as emissões fotoluminescentes vão diminuindo e só cessando na temperatura de 700 °C, onde tem a máxima emissão do verde e máximo valor de gap óptico, 3,4 eV, caracterizando um sistema ordenado nessa temperatura. As bandas presentes nos espectros de FL também estão nos espectros de IV.

Valores dos parâmetros fitados para os picos Gaussianos para as bandas de FL estão presentes na Tabela 5.9.

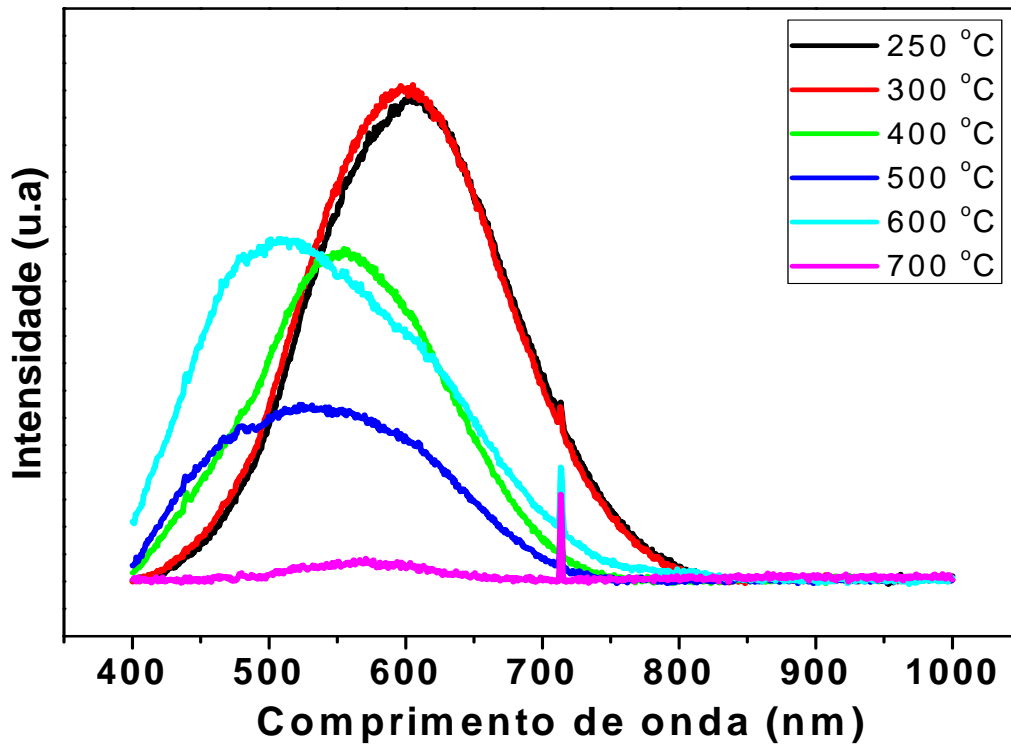


Figura 5.32 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SrO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

Tabela 5.9 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{SrSn}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{O}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - Az	Pico (nm)	-	-	-	458	456
	Área (%)				4	3
C - AVd	Pico (nm)	-	485	-	-	-
	Área (%)		19			
C - Vd	Pico (nm)	-	-	518	-	506
	Área (%)			44		65
C - AmV	Pico (nm)	-	-	-	533	-
	Área (%)				87	
C - Am	Pico (nm)	-	563	567	-	-
	Área (%)		48	34		
C - La	Pico (nm)	604	-	619	-	594
	Área (%)	99		23		8
C - Vm	Pico (nm)	-	634	-	632	635
	Área (%)		32		9	24

A Figura 5.33 mostra os espectros de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}}=350,7$ nm e a Tabela 5.10 apresenta os valores dos parâmetros fitados. A fotoluminescência foi máxima a 500 °C e acima dessa temperatura foi se extinguindo chegando a não existir em 700 °C. Pelo espectro de IV o sistema começou a se organizar a curto alcance a partir de 500 °C. Em 250 e 300 °C tem-se emissões na região do amarelo, vermelho e do amarelo-verde. A 400 °C a emissão máxima está no amarelo-vermelho

com 84% de área, enquanto que a 600 °C a contribuição está no amarelo como também no amarelo-verde, onde apresentou o gap óptico muito próximo do encontrado a 700 °C.

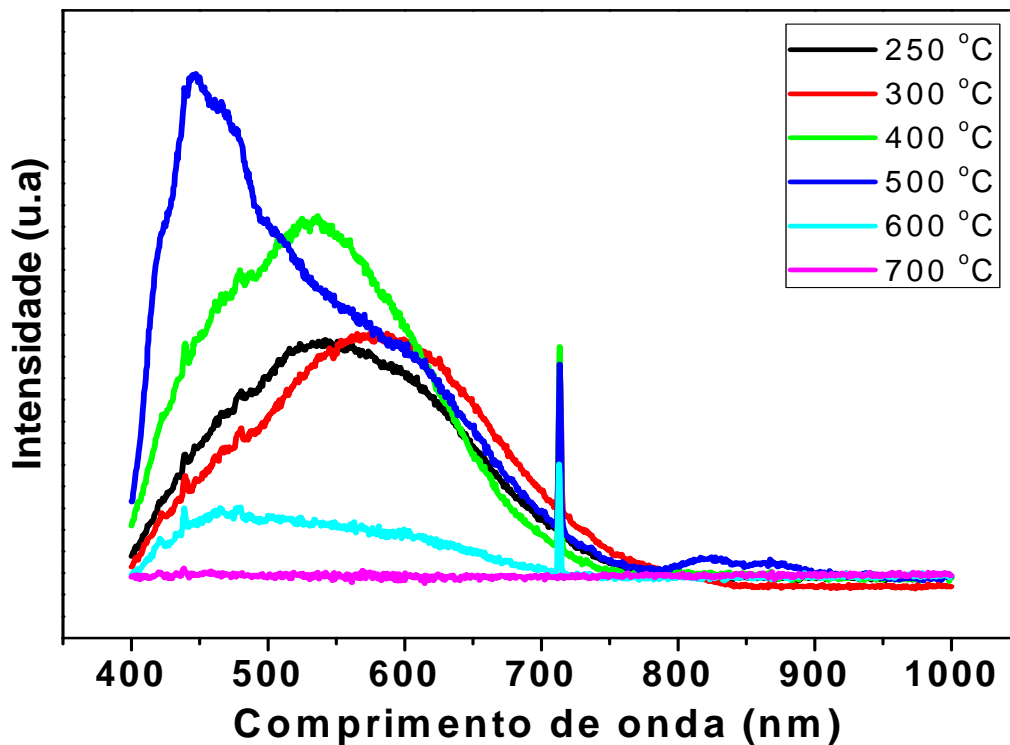


Figura 5.33 – Espectro de FL dos pós de $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$ a diferentes temperaturas com $\lambda_{\text{exc.}} = 350,7$ nm.

Tabela 5.10 – Valores dos parâmetros ajustados para os picos Gaussianos para a banda de FL do $\text{Sr}_{0,990}\text{Nd}_{0,010}\text{SnO}_3$.

Cor	T (°C)	250	300	400	500	600
C - Az	Pico (nm)	-	-	446	460	448
	Área (%)			7	45	19
C - AVd	Pico (nm)	480	485	-	-	492
	Área (%)	22	19			25
C - AmV	Pico (nm)	-	-	533	535	-
	Área (%)			84	35	
C - Am	Pico (nm)	576	563	-	-	563
	Área (%)	78	48			41
C - Vm	Pico (nm)	-	634	639	630	641
	Área (%)		32	8	20	13

Analisando todas as curvas anteriores de fotoluminescência fica evidente que a emissão verde como também a amarelo-verde podem ser atribuídas a defeitos rasos no band gap e, portanto a uma estrutura mais ordenada, ocorrendo em amostras calcinadas em temperaturas de 400 a 600 °C. Por sua vez, as emissões na região do vermelho e do amarelo são relacionadas a defeitos profundos no band gap e uma maior desordem na rede, ocorrendo em amostras calcinadas a 300 °C. Neste sentido, cada cor representa um tipo diferente de transição eletrônica estando relacionada a um defeito específico [139].

Com base na literatura para perovskitas a base de titanatos [136 - 138], acredita-se que a emissão de FL é relacionada à presença de poliedros SnO_5 - SnO_6 , sendo necessário que haja uma certa relação ótima entre a quantidade deles. Quando não existe relação ótima entre as

quantidades dos poliedros SnO_5 e SnO_6 a fotoluminescência não apresenta intensidade máxima ou não existe.

Considerando os resultados obtidos em função da temperatura e os dados da literatura, propomos o seguinte modelo:

- Na temperatura de 250 °C, a região do modificador de rede não apresenta ordem, como observado pelo Raman. Acredita-se que, nesse caso, os poliedros de estanho não estão inclinados, uma vez que esta inclinação ocorre apenas para modificadores com maior caráter covalente (como Ca^{2+} e Sr^{2+}), não ocorrendo para o Ba^{2+} . Sendo assim, a desordem nessa região reduziria a atração $\text{Sr}^{2+} - \text{O}^{2-}$ evitando a inclinação dos octaedros. Nestes casos, a fotoluminescência pode ser atribuída aos poliedros SnO_5 e SnO_6 não inclinados (Figura 5.34 a).
- Acima de 500 °C, já existe organização a curto alcance tanto na região do modificador quanto do formador como verificado pelo Raman, com a inclinação dos octaedros, promovendo uma emissão fotoluminescente em outra região, de maior energia. Sendo assim, a fotoluminescência pode ser atribuída à presença de poliedros SnO_5 e SnO_6 inclinados (Figura 5.34 b).

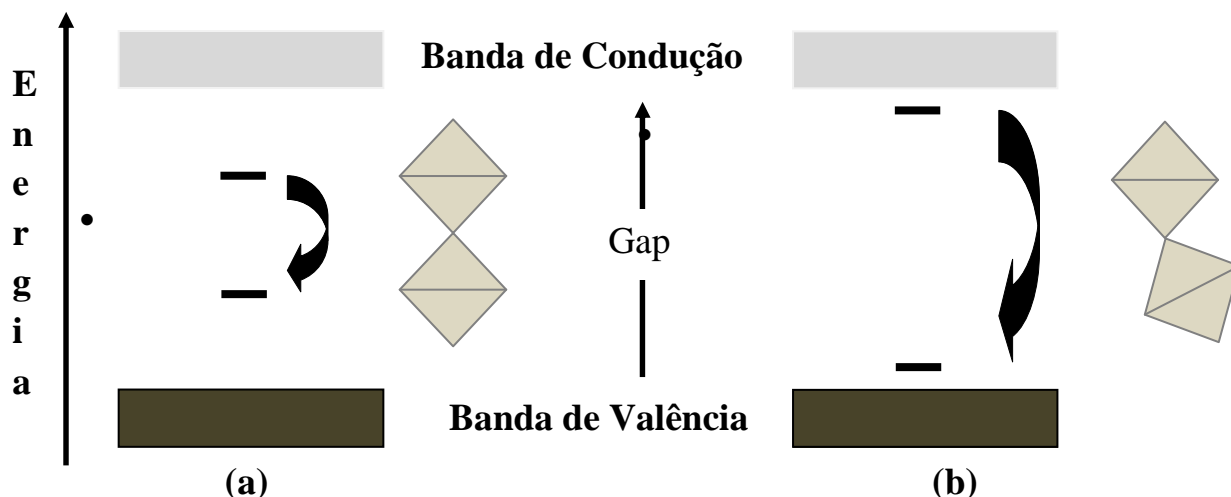
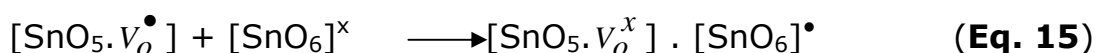
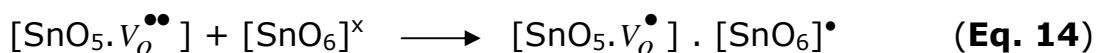
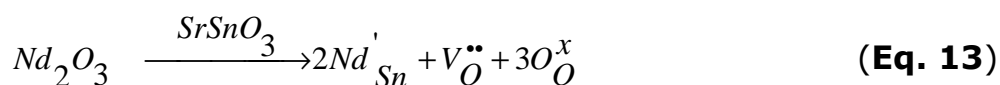


Figura 5.34 – Modelo proposto para a fotoluminescência no $\text{SrSnO}_3:\text{Nd}^{3+}$ poliedros SnO_5 e SnO_6 não inclinados (a) e poliedros SnO_5 e SnO_6 inclinados. (b).

- Quando ocorre a substituição do estanho pelo neodímio, forma-se complexo de SnO_5 com vacância de oxigênio duplamente carregada que fará a transferência de uma carga para o cluster de SnO_6 neutro como apresentado na equação 14. Deste modo, essa substituição favorece a formação de clusters SnO_5 , de modo que a fotoluminescência permanece intensa mesmo após calcinação em temperaturas mais elevadas. O mesmo não ocorre na substituição do Sr^{2+} pelo Nd^{3+} , que é compensada, provavelmente, pela redução do SnO_2 .



CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

6.0 – CONCLUSÕES

O metaestanoato de estrôncio (SrSnO_3), com estrutura perovskita foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, a baixa temperatura e em curto tempo.

A adição de neodímio no sistema SrSnO_3 confere maior definição quando substituído no sítio do modificador de rede, Sr^{2+} .

As espectroscopias de infravermelho, UV-Vis e Raman mostraram que a curta distância, as amostras estão mais bem organizadas quando o Nd^{3+} substitui o Sr^{2+} . A longa distância, através dos difratogramas de raios-X, confirmou-se que a fase perovskita é formada a partir de 600 °C.

A quantidade de carbonatos diminui com o aumento da temperatura, como mostrado pelos espectros de IR. Apesar disso, a alta desordem a curto alcance foi observada para amostras calcinadas abaixo de 600 °C, como indicado pela cauda de Urbach nos espectros de UV-vis.

Através dos espectros de UV-vis mostraram três transições eletrônica característica de Nd^{3+} . Depois de calcinação a 250 °C, a região do modificador de rede não apresenta ordem, mas uma banda larga já observada na região do formador, indicando que os poliedros SnO_6 já foram formados. Estes poliedros provavelmente foram unidos um ao outro, mas sem a inclinação característica da estrutura ortorrômbica.

A emissão de FL foi centrada a aproximadamente 600 nm. Acima de 500 °C, ambas regiões de modificador e formador de rede estão formadas, levando a inclinação entre os poliedros. Como consequência, a emissão de FL foi centrada em menor comprimento de onda (energia mais alta).

Acredita-se que ambas as emissões foram designadas à presença de poliedros SnO_5 e SnO_6 . A baixas temperaturas, defeitos profundos estão presentes no band gap, como consequência da alta ordem a longo alcance, conduzindo a emissões de FL nas regiões vermelha e amarela.

Com aumento de temperatura, a alta ordem a curto alcance foi atingida, conduzindo a defeitos rasos no band gap e emissão de FL nas regiões verde e amarelo-verde.

CAPÍTULO VII
SUGESTÕES DE TRABALHOS
FUTUROS

7.0 – SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de se obter uma melhor compreensão do comportamento do sistema estudado neste corrente trabalho, sugere-se que sejam realizados alguns estudos complementares.

- Realização de cálculo de Rietveld e mecânico quântico para o sistema SrSnO_3 dopado com Nd^{3+} ;
- Adicionar maiores quantidades de Nd^{3+} ao sistema SrSnO_3 : Nd e diminuir o intervalo entre as calcinações de 100 °C para 75, 50 e 25 °C e avaliar a propriedade fotoluminescente;
- Avaliar o efeito da dopagem de outros terra-rara, como Pr^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} , e comparar com a fotoluminescência do sistema SrSnO_3 : Nd^{3+} ;
- Comparar a fotoluminescência com outros comprimentos de excitação como também aumentar a varredura do comprimento de onda até 1600 nm, com a finalidade de se observar melhor as transições eletrônicas do Nd^{3+} .

CAPÍTULO VIII
REFERÊNCIAS

8.0 – REFERÊNCIAS

1. FIX, T. et al., Influence of the dopant concentration in In-doped SrTiO₃ on the structural and transport properties. *Solid State Communications*, **146: 428, 2008**.
2. BLASSE, G. e GRABMAIER, B. C., Luminescent materials, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
3. CAMARGO, E. R. *Síntese do Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN) utilizando niobato de magnésio pelo método Pechini modificado*. São Carlos, Programa de pós-Graduação em Química, UFSCar, 1998. Dissertação de Mestrado em Química.
4. PINHEIRO, C. D. *Estudo Mecânico-Quântico de Compostos com Propriedades Luminescentes*. Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado.
5. UDAWATTE, C.P., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M., Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method, *Solid State Ionics*, **128: 217, 2000**.
6. ZHANG, W., TANG, J. e YE, J., Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts. *J. Mater. Res.*, **22 (7):1859, 2007**.
7. AZAD, A.-M., SHYAN, L. L. W. e YEN, P. T., Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO₃ and SrSnO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*, **282: 109, 1999**.
8. HADJARAB, B., BOUGUELIA, A. e TRARI, M., Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68: 1491, 2007**.

9. GLERUP, M., KNIGHT, K.S. e POULSEN, F. W. High temperature structural phase transitions in SrSnO₃ perovskite . *Mater. Res. Bull.* **40: 507, 2005.**
- 10 SILVA, P. R. N., Emprego de óxidos tipo perovskita nas oxidações do propano e CO. *Química. Nova*, **27 (2004) 35.**
11. PONTES et al., The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃. *Materials Chemistry and Physics*, **78: 227, 2002.**
12. FIGUEIREDO, A. T. et al., Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT:Sm. *Chem. Mater.*, **18: 2904, 2006.**
13. MASSA, N. E. et al., Reflectivity, transmission, and photoinduced infrared spectra of NdNiO₃. *Physical Review B*, **56(3): 986, 1997.**
14. SHEIN, I. R., KOZHEVNIKOV, V. L. e IVANOVSKII, A. L., First-principles calculations of the elastic and electronic properties of the cubic perovskites SrMO₃ (M = Ti, V, Zr and Nb) in comparison with SrSnO₃. *Solid State Sciences*, **10: 217, 2008.**
15. BANNIKOV, V. V. et al., Magnetism without magnetic ions in non-magnetic perovskites SrTiO₃, SrZrO₃ and SrSnO₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320: 936, 2008.**
16. LIMA, S. M. et al., Spectroscopy, thermal and optical properties of Nd³⁺ -doped chalcogenide glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **284: 274, 2001.**
17. JOSEPH, L. K. et al., Photoluminescence studies on rare earth titanates prepared by self-propagating high temperature synthesis method. *Spectrochimica Acta Part A*, **71: 1281, 2008.**

18. Ronda, C. R.; Jüstel, J.; Nikol, H.; Rare earth phosphors: fundamentals and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277: 669, 1998.**
19. Leskelä, M.; Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors. *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277: 702, 1998.**
20. CAMARGO, A. S. S. et al., Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*, **101: 053111-1, 2007.**
21. Moeler, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinhol Publ. Coop.: New York, 1963.
22. CRISTOVAN, F. H. et al., Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. *Química. Nova*, **28 (6): 964, 2005.**
23. Hüfner, S.; *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, 2nd ed., Academic Press: New York, 1978.
24. CAMARGO, A. S. S. et al., Auger upconversion energy transfer losses and efficient 1.06 μm laser emission in Nd³⁺ doped fluoroindogallate glass. *Applied Physics B*, **83: 565, 2006.**
25. LU, Z. et al. Preparation and luminescence properties of Eu³⁺-doped MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **387: L1, 2005.**
26. RYU, H. et al., Novel efficient phosphors on the base of mg and Zn co-doped SrTiO₃:Pr³⁺. *Acta Materialia*, **56: 358, 2008.**
27. XIAO, X. Z. E YAN, B. Matrix-induced synthesis and photoluminescence of M₂RENbO₆: Eu³⁺ (M = Ca, Sr, Ba; RE = Y, Gd, La)

phosphors by hybrid precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, **433: 246, 2007.**

28. ROH, K. S., RYU, K. H. e YO, C. H., Nonstoichiometry and physical properties of the $\text{SrSn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ System. *Journal of Solid State Chemistry*, **142: 288, 1999.**

29. BEURMANN, P. S., THANGADURAI, V e WEPPNER, W. Phase transitions in the SrSnO_3 – SrFeO_3 solid solutions: X-ray diffraction and Mössbauer studies. *Journal of Solid State Chemistry*, **174: 392, 2003.**

30. FERNANDES, J. D. G. et al., Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method. *Materials Letters*, **53: 122, 2002.**

31. TEJUCA, L. G. e FIERRO, J.L.G., Properties and applications of perovskite-type oxides, Madrid, 1993.

32. WAINER, E., SALOMON, A.N. **Electro Rep.**, n. 8, 1942, n. 9, 1943. In: Jaffe, B., Cook, W.R., Jaffe, H. *Piezoelectric Ceramics*, London: Academic Press, 1971, cap. I, p. 1-5.

33. MAZON, T., Obtenção de PZN com fase e microestrutura controladas. Araraquara, Programa de Pós-Graduação em Química, UNESP, 1997. Dissertação de mestrado.

34. WOODWARD, P. M. Octahedral tilting in perovskites .1. Geometrical considerations ACTA CRYSTALLOGRAPHICA SECTION B-STRUCTURAL SCIENCE, **53:32, 1997.**

35. HADJARAB, B., BOUGUELIA, A. e TRARI, M.,. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69: 1466, 2007.**

36. MARINOVA et al. Study of Solid Solutions, with Perovskite structure, for application in the field of the ceramic pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, 23: 213, 2003.

37. M. Y., H. J.M., C. E., E. P. and C. J.B., *Journal of the European Ceramic Society.*, 23 (2003) 213.
38. CHIANG, Yet-Ming, BIRNIE III, D. P. e KINGERY, W. D. *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*, editora John Wiley & Sons, Inc. 1997.
39. Programa View 3,09.
40. GREEN, M.A. et al. Structure of the $n = 2$ and $n = \infty$. member of the Ruddlesden-Popper series $Sr_{n+1}Sn_nO_{3n+1}$. *Inter. J.of Inorg. Mat.*, 2: 35, 2000.
41. WANG, T., CHEN, X. M. e ZHENG, X.H., Dielectric Characteristics and Tunability of Barium Stannate Titanate Ceramics, *Journal of Electroceramics*, **11: 173, 2003**.
42. WEI, X. et al., Evolvement of dielectric relaxation of barium stannate titanate ceramics, *Ceramics International*, **30: 1401, 2004**.
43. YASUDA, N. et al., Effect of hydrostatic pressure in barium titanate stannate solid solution $Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O_3$, *Journal of Materials Science Letters* **16: 1315, 1997**.
44. WEI, X. et al., Dielectric properties of barium stannate titanate ceramics under bias field, *Ceramics International*. **30: 1397, 2004**.
45. CAMARGO, A. S. S. et al., Structural and spectroscopic properties of rare-earth (Nd^{3+} , Er^{3+} , and Yb^{3+}) doped transparent lead lanthanum zirconate ceramics. *Journal of Applied Physics*, **95 (4): 2135, 2004**.
46. CAMARGO, A. S. S. e NUNES, L. A. O., Técnica em bombeio e prova para medidas de absorção de estado excitado e de emissão estimulada, em materiais sólidos dopados com íons terras raras. *Química Nova*, **31 (8): 2083, 2008**.

47. WYBOURNE, B. G., Spectroscopic Properties of Rare Earths. Interscience Publ., New York: Wiley and Sons, Int., **1965**.
48. CARNALL, W. T. et al. A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystals of LaF_3 . *Journal of Chemical Physics*, **90 (7):3443, 1989**.
49. BLASSE, G., A. Brill, em: Phillips Technol. Rev. **31: 304, 1970**.
50. GASIOROWICZ, S., em: Física Quântica, Edt. Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1979.
51. VAN VLECK, J. H., J. Chem. Phys. **41: 67, 1937**.
52. CAMARGO, A. S. S. Caracterização espectroscópica de possíveis meios ativos para lasers de Nd^{3+} e Tm^{3+} São Carlos, Programa de pós-Graduação em Física, UFSCar, 2003. Tese de Doutorado em Ciências.
53. CAMARGO, A. S. S. et al., Nd^{3+} -doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as a laser material: Energy transfer and stimulated emission. *Journal of Applied Physics*, **86: 152905-1, 2005**.
54. DEXTER, D. L., *J. Chem. Phys.* **21: 836, 1953**.
55. KUSHIDA, T., *J. Phys. Soc. Japan* **34: 1318, 1973**.
56. SILVA, M. C. et al., Structural and spectroscopic characterization of poly(styrene sulfonate) films doped with neodymium ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **354: 5496, 2008**.
57. SCHREIER, S., Ciências Moleculares, laboratório de espectroscopia -- Junho de 2000.
58. SIMAS, E. R. Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotofísicas de um copolímero derivado de quinolina. Curitiba: Programa de Pós Graduação em Engenharia, UFPR, 2005, Dissertação de mestrado.

59. GURGEL, M.F.C. et al. Photoluminescence of crystalline and disordered BTO:Mn powder: Experimental and theoretical modeling. *Journal of Luminescence*. **126: 771, 2007.**
60. MILANEZ, K. D. *Measurement of photoluminescence*. New York: Academic Press, 1982.
61. Espectrometria de fluorescência molecular – Puc do RJ, certificação digital nº 0212136/CA.
62. SILVA, E. C. *Análise química instrumental*. João Pessoa: **2003.**
63. SILVA, I. F. *Espectroscopia de Fotoluminescência*, **2000.**
64. LAURETO, E. et al. A técnica de fotoluminescência aplicada à investigação de imperfeições estruturais em poços quânticos de materiais semicondutores. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológica, Londrina*, **23: 23, 2005.**
65. ALCANTARA Jr., P. *Espectroscopia molecular*. Curso de Física Moderna III, Departamento de Física da Universidade Federal do Pará, 2002.
66. LUCENA, P. R. et al. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica*, **50: 138, 2004.**
67. CULLIS, A. G.; CANHAM, L. T.; CALCOTT, P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon. *Applied Physics*, **82: 909, 1997.**
68. GONÇALVES, R. S. Síntese do PZT puro, dopado com níquel e tungstênio, com propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente. Araraquara, Programa de pós-graduação em química, UNESP, 2004. Tese de Doutorado.

69. KANG, S. J.; CHANF, D. M.; YOON, Y. S. Fatigue and dielectric properties of the (Pb,La)TiO₃ thin films with various La concentrations. *Thin Solid Films.*, **373: 53, 2000.**
70. CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, **57: 1046, 1990.**
71. LEITE, E. R et al., Amorphous lead titanate: a new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **10: 235, 2000.**
72. PONTES, F. M. et al., Correlation between the surface morphology and structure and the photoluminescence of amorphous PbTiO₃ thin films obtained by the chemical route. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **10: 81, 2000.**
73. LEITE, E. R. et al., Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling. *Applied Physics Letters*, **78: 2148, 2001.**
74. PIZANI, P. S. et al., Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites. *Applied Physics Letters*, **81: 253, 2002.**
75. SOLEDADE, L.E.B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ – the influence of acceptor-type dopants. *Applied Physics A*, **75: 629, 2002.**
76. LANCIOTTI, JR. et al., Amorphization and grain size effect on milled PbTiO₃ studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission. *Applied Physics. A.*, **74: 787, 2002.**
77. LEITE, E. R. et al. A novel approach for the development of photoluminescent material. *Applied Physics A.*, **74: 529, 2002.**

78. PONTES, F. M. et al. Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route. *Journal of Luminescence*, **104: 175, 2003**.
79. PINHEIRO, C. D. et al., The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. *Applied Physics A.*, **77: 81, 2003**.
80. GURGEL, M. F. C. Método Periódico para Interpretar Propriedades dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2005. Tese de Doutorado.
81. CÂMARA, M. S. C. Room Temperature Photoluminescence of the Li₂ZnTi₃O₈ Spinel: Experimental and Theoretical Study. *International Journal of Quantum Chemistry*, **103: 580, 2005**.
82. CHAVES, A. C. et al. Photoluminescence in disordered Zn₂TiO₄. *Journal of Solid State Chemistry*, **179: 985, 2006**.
83. LEITE, E. R. et al. An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **668: 87, 2004**.
84. CALLISTER Jr, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC Editora, **2002**.
85. SKINNER, E.W. **Materiais dentários de Skinner**. Rio de Janeiro: Interamericana, 1984.
86. CALERO, A. C. I. *Influência do Oxigênio na Fotoluminescência do Er³⁺ em a-Si:H*. Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 2000. Dissertação de mestrado.
87. LIMA, R. C. et al. Photoluminescence in disordered Sm-doped PbTiO₃: Experimental and theoretical approach. *Journal Of Applied Physics*, **100: 034917-1, 2006**.

88. TANABE, Y e S, SUGANO. Semiquantitative energy-level diagrams for octahedral symmetry. *Journal of Physics Society of Japan*, **9: 753, 1954**.
89. ZHANG, M. S. et al., Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process. *Solids State Communications*, **119:659, 2001**.
90. MENG, J. et al. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. *Physics Letters A*, **205: 72, 1995**.
91. JING, W et al. Microwave absorbing properties of rare-earth elements substituted W-type barium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **312: 310, 2007**.
92. KYOMEN, T. et al. Photoluminescence Properties of Pr-Doped (Ca,Sr,Ba)TiO₃. *Chemistry of Materials*, **17: 3200, 2005**.
93. JIA, W. Et al. Effects of compositional phase transitions on luminescence of Sr_{1-x}Ca_xTiO₃: Pr³⁺. *Solid State Communications*, **126: 153, 2003**.
94. LIU, Z. e LIU, Y. Synthesis and luminescent properties of a new green afterglow phosphor CaSnO₃: Tb. *Materials Chemistry and Physics*, **93: 129, 2005**.
95. LI, Y e HONG, G. Synthesis and luminescence properties of nanocrystalline Gd₂O₃:Eu³⁺ by combustion process. *Journal of Luminescence*, **124: 297, 2007**.
96. WANG, S. et al., Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods. *Journal of Alloys and Compounds*, **432: 265, 2007**.
97. TANG, J. et al. Preparation and Al³⁺ enhanced photoluminescence properties of CaTiO₃:Pr³⁺. *Materials Letters*, **60: 326, 2006**.

98. SHARMA, N. et al., Anodic behavior and X-ray photoelectron spectroscopy of ternary tin oxides. *Journal of power sources*, **139: 250, 2005**.
99. THANGADURAI, V., BEURMANN, P. S. e WEPPNER, W., Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO_3 by Fe substitution. *Materials science and engineering B*, **100: 18, 2003**.
100. THANGADURAI, V., HUGGINS, R. A. e WEPPNER, W., Use of simple ac technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted SrSnO_3 perovskites. *Journal of power sources*, **108: 64, 2002**.
101. HADJARAB, B. et al., The physical properties of oxygen-deficient perovskite $\text{SrPbO}_{3-\delta}$. *Journal of physics condensed matter*, **18: 8551, 2006**.
102. AZAD, A.-M., HON, N.C., Characterization of BaSnO_3 - Based Ceramics – Part 1. Synthesis, Processing and Microstructural Development, *Journal of Alloys and Compounds*, **270: 95, 1998**.
103. AZAD, A.-M. et al., Microstructural evolution in MSnO_3 ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique. *Ceramics international*, **26: 685, 2000**.
104. CHEN, D. e Ye, J., SrSnO_3 nanostructures: synthesis, characterization, and photocatalytic properties. *Chemical materials*, **19: 4585, 2007**.
105. UDAWATTE, C.P., MASAHIRO, M.K. e YOSHIMURA M., Preparation of pure perovskite-type BaSnO_3 powders by the polymerized complex method at reduced temperature. *Solid State Ionics*, **108: 23, 1998**.
106. ZHANG, W.F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO_3 perovskite, *Chemical Physics Letters*. **418: 174, 2006**.

107. BRINKER, C.J.; SHERER, G.W. Sol-Gel Science. New York: Academic Press, 1990.
108. PECHINI, M. P., Method of preparation lead and alkaline titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent nº. 3330697, 11 july 1967.
109. EROR, N. G., ANDERSON, H.U., Better Ceramics Through Chemistry II, in: C.J. Brinker, D.E. Clark, D.R. Ulrich (Eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **73: 571, 1986**.
110. H.U. Anderson, M.J. Pennell, J.P. Guha, in: G.L. Messing, K.S. Mazdhyasni, J.W. McCauley, R.A. Harber (Eds.), *Advances in ceramics: Ceramic powder science*, vol. 21, *American Ceramic Society*, Westerville, OH, 1987, p. 91.
111. LESSING, P.A. Mixed Cation oxide powders via polymeric precursors. *J. A. Ceram. Soc. Bull.*, **68(5):.1002-7, 1989**.
112. M. Kakihana, J. Sol-Gel Sci. Technol. **6: 7, 1996**.
113. GASPAROTTO, G. et al., Luminescence properties of Eu^{3+} - and Mg^{2+} -doped LiTaO_3 obtained via the polymeric precursor method. *Journal of Luminescence*, **128: 1606, 2008**.
114. ZANETTI, S. M. et al., An alternative chemical route for synthesis of $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ thin films. *Journal of Materials Research*, **15 (10): 2091, 2000**.
115. CIACO, F. R. C. et al. The role of network modifiers in the production of photoluminescence in CaWO_4 , *Cerâmica*, **50: 43, 2004**.
116. NETZSCH. *Technishes handbuch*: instrument manual. SI, , 19, 1999.
117. ALEXANDER, L.E. Forty years of quantitative diffraction analysis. *Adv. X-Ray Anal.*, **20:1, 1977**.

118. PAIVA SANTOS, C. O. et al., Influência da Adição de La e Sr nos Parâmetros Estruturais do PbTiO_3 , *Cerâmica*, **35: 153, 1989**.
119. WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physcal Review*, **5: 8, 1972**.
120. SOLEDADE, L.E.B. Fotoluminescência de SrTiO_3 Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb, São Carlos – SP, 2003, Tese de doutorado.
121. MIKHAILIK, V.B. et al., *Journal of Applied Physics*, New York, **97(8):537, 2005**.
122. ALVES, M. C. F. et al., Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87(3): 763, 2007**.
123. ALVES, M. C. F. et al., Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites. *Journal of Alloys and Compounds* xxx: xxx, 2008. In press. [doi:10.1016/j.jallcom.2008.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.034).
124. CHO, S. G., JOHNSON, P. F.e CONDRATE, R. A. *J. Mater. Sci.*, **25: 4738, 1990**.
125. SUASMORO, S. et al., The characterization of mixed titanate $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ phase formation from oxalate coprecipitated precursor. *Journal of the European Ceramic Society*, **20: 309, 2000**.
126. NAKAMOTO, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, John Wiley and Sons, New York 1980, p. 232.
127. PERRY, C. H. e MCCARTHY, D. J. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates. *Physical Review*, 138: A1537, 1965.
128. LARSON, A. C. e DREELE, R. B. V., Los alamos national laboratory, Los Alamos, EUA, Copyright 1985–2001, The Regents of the University of California, 2001.

129. KROGER, F. A. e VINK, H. J., Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. *Solid State Physics – Advances in Research and Applications*, **3: 307, 1956.**
130. MOUNTSTEVENS, E.H., ATTFIELD, J.P. e REDFERN, S.A.T., Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *Journal of Physics*, **15: 8315, 2003.**
131. PONTES, F. M. et al., Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route. *Journal of Luminescence*, **104: 175, 2003.**
132. LANCIOTTI JR., F. *Contribuições ao estudo de sólidos desordenados por espectroscopia óptica*. 2001.– Instituto de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001. Tese de doutorado em Física.
133. ALVES, M. C. F., Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO₃. *Materials Letters*, **63: 118, 2009.**
134. MIZOGUCHI, H. et al., Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO₃, *Journal of the American Chemical Society*, **126: 9796, 2004.**
135. ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. *Applied Physics A*, **70: 93, 2000.**
136. ORHAN, E. et al., Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. *Journal of Physical Chemistry B*, **108: 9221, 2004.**
137. ORHAN, E. et al., Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. *Journal of Solid State Chemistry*, **177: 3879, 2004.**
138. CAVALCANTE et al., Intense visible photoluminescence in Ba(Zr_{0.25}Ti_{0.75})O₃ thin films. *Applied Physics Letters*, **90: 011901, 2007.**

139. LONGO, V. M. et al., Understanding the origin of photoluminescence in disordered $\text{Ca}_{0.60}\text{Sr}_{0.40}\text{WO}_4$: An experimental and first-principles study *Chemical Physics* , **334: 180, 2007**.

“O que você dá aos outros dá a si próprio”

Lyanla Vanzant