



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

Tese de Doutorado

Obtenção de Pós e Filmes Finos do Sistema

SrTiO₃:Nd

Márcia Rejane Santos da Silva

João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro / 2010

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

Tese de Doutorado

Obtenção de Pós e Filmes Finos do Sistema

SrTiO₃:Nd

Márcia Rejane Santos da Silva*

Tese de Doutorado apresentada como
requisito para a obtenção do título de
Doutor 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: CAPES

João Pessoa – PB – Brasil
Dezembro / 2010

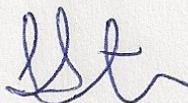
S586o Silva, Márcia Rejane Santos da.
Obtenção de pós e filmes finos do sistema SrTiO₃:Nd /
Márcia Rejane Santos da Silva.- João Pessoa, 2010.
220f. : il.
Orientadores: Ieda Maria Garcia dos Santos, Antônio
Gouveia de Souza
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. SrTiO₃:Nd. 3. Neodímio. 4. Filme fino.
5. Fotoluminescência. 6. Filme fino. 7. Laser pulsado –
deposição.

UFPB/BC

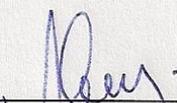
CDU: 54(043)

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 Doutor em Química.

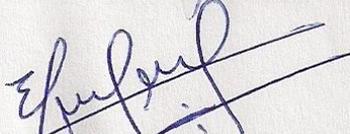
Aprovada pela banca examinadora:



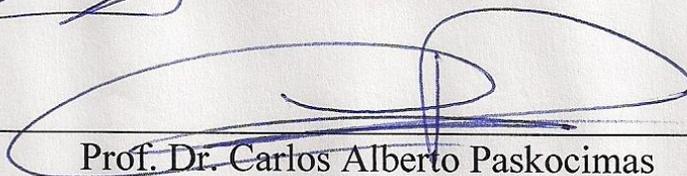
Prof.ª. Dr.ª. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente



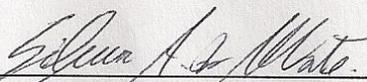
Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



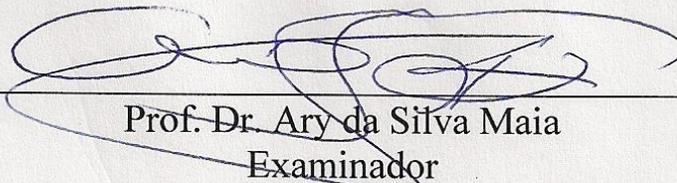
Prof. Dr. Elson Longo
Examinador



Prof. Dr. Carlos Alberto Paskocimas
Examinador



Prof. Dr. Silmar Andrade do Monte
Examinador



Prof. Dr. Ary da Silva Maia
Examinador

DEDICATÓRIA

Aos meus pais (Valdemiro e Maria), meus irmãos (Mário, Mércia e Mônica), a minha sobrinha Gabryelli e ao meu noivo, Marcio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus;

Aos meus pais, meus irmãos e minha sobrinha, por todo amor e incentivo e por sempre acreditarem em mim. Agradeço também à minha tia Doriane;

Ao meu noivo, Marcio Luis, pelo amor, incentivo e companheirismo durante todos estes anos;

À minha orientadora, professora Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos, exemplo de profissional, pela valiosa orientação, apoio, amizade e confiança, depositados em mim;

Ao professor e orientador Dr. Antônio Gouveia de Souza, pelo apoio e pela confiança depositada em mim;

Às minhas orientadoras francesas, Prof^a. Dra. Maryline Guilloux-Viry, Prof^a. Dra. Valérie Bouquet e à Prof^a. Dra. Stéphanie Députier, que me proporcionaram grande crescimento profissional, além de todo o apoio e amizade; e ao Prof. Dr. André Perrin pela colaboração na discussão dos resultados;

À todos os colegas do LACOM, especialmente a Danniely, Rosa, Jefferson, Herbet, André, Christiano, Fagner, Suelen, Yolanda, Laís, Arnayra, Alex, Jandilson, João, Andréa, Nataly, Poliana, e Anderson;

À Mary e Vanessa por todo apoio e amizade, principalmente na época do nosso estágio na França;

Aos professores Dr. Soledade, Dr. Sávio, Dr. Raul, Dr. Marcelo e Dr^a. Marta Célia por todo apoio;

Aos colegas da UFPB, especialmente a Hanniman, Eliane, Patrícia, Mitchell, Veruska e Liana;

À Camila, Soraia, Sayonara e Renata pela convivência e amizade, como também por estarem sempre dispostas a ajudar.

À Georgia, Socorro e Sueny por todo o apoio dado na reta final deste trabalho;

À toda a equipe do laboratório de “Chimie Du Solide et Matériaux” da Université de Rennes 1 – França, em especial aos colegas: Stéphanie Boursicot, Quentin Simon, Arnauld Le Febvrier, Laurent Jouvrey e à técnica Sophie Ollivier por todo apoio dado;

Aos técnicos do CMEBA da Université de Rennes 1 – França, Isabelle Peron, Joseph Le Lannic e Francis Gouttefangeas pelas execuções das análises de MEV e EDS.

Aos técnicos da UFPB: Rogério (IV), Lúcia (TG/DTA) e Sr. Itânio (DRX), pelas execuções das análises e também pelo apoio e compreensão; E ao técnico João (Hialotécnica) pelo apoio na etapa das calcinações em oxigênio;

À Dra. Elaine Cristina Paris pela realização dos refinamentos de Rietveld e discussão desses resultados;

À Dra. Graziela Pereira Casali e ao Dr. José Waldo pela execução das análises de micro-Raman e Fotoluminescência;

Ao professor Dr. Elson Longo e toda sua equipe, pelas análises realizadas no LIEC;

Aos secretários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e Glória;

Às secretárias do LACOM: Juciana, Dona Lourdinha e Alony por todo apoio e pela amizade;

Aos professores do Departamento de Química;

Aos professores que participaram da qualificação e da banca examinadora;

À professora Dra. Valdinete Lins pela disponibilidade de realização dos testes fotocatalíticos no LEAQ e a toda a sua equipe pelo apoio na execução desta etapa do trabalho;

À professora Dra. Ingrid Távora Weber pelas discussões dos resultados;

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida e por possibilitar o doutorado sanduíche na França com o apoio do programa CAPES/COFECUB;

Às técnicas responsáveis pelo programa CAPES/COFECUB, Nancy e Jussara, por todo o apoio e compreensão;

Enfim, a todos aqueles que tenham contribuído direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

MUITO OBRIGADA!!!

RESUMO

Obtenção de Pós e Filmes Finos do Sistema SrTiO₃:Nd

Márcia Rejane Santos da Silva; Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

SrTiO₃ é um composto de estrutura perovskita comumente encontrado na fase cúbica. Este trabalho reporta a síntese de pós e filmes finos deste composto na sua forma pura e dopada com Nd³⁺ em substituição a Ti⁴⁺ ou Sr²⁺ nas estequiometrias SrTi_{1-x}Nd_xO₃ (x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04) e Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃. Os pós foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Os filmes finos foram preparados pelo método de deposição de solução química (CSD) utilizando a técnica “spin coating” e pelo método de deposição por laser pulsado (PLD), sendo depositados em substratos de LaAlO₃ (100), MgO (100), SrTiO₃ (100), Al₂O₃-R, e SiO₂. As propriedades estruturais e óticas desses materiais foram avaliadas por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia de emissão fotoluminescente, espectroscopia micro Raman e difração de raios-X (DRX). Refinamento Rietveld dos dados de DRX foi realizado para algumas amostras em pó. Além disso, a propriedade fotocatalítica foi estudada frente à degradação de corantes têxteis. A coexistência das fases cúbica e tetragonal para os pós de SrTiO₃ foi confirmada, já na temperatura de 550 °C e foi verificado para as amostras dopadas (700 °C) que o sítio de ocupação do Nd³⁺ influenciou na quantidade dessas fases. Esse resultado teve influência direta na propriedade fotoluminescente observada. Os materiais emitiram principalmente na região do amarelo, mas com o aumento da temperatura essa região se deslocou para o verde (maior energia) indicando a organização do sistema. Os filmes finos depositados sobre o substrato de LaAlO₃ mostraram crescimento epitaxial de alta qualidade por CSD e de qualidade muito alta por PLD. Sobre MgO a dopagem influenciou na orientação dos filmes. Os filmes depositados em Al₂O₃-R, e SiO₂ foram policristalinos. A eficiência de degradação fotocatalítica foi similar entre pós e filmes puros, sendo aumentada com 4 % de Nd³⁺ nos filmes depositados por PLD.

Palavras-chave: SrTiO₃:Nd, cúbico, tetragonal, neodímio, fotoluminescência, filme fino, deposição por laser pulsado, deposição de solução química

ABSTRACT

Obtention of Powders and Thin Films of the SrTiO₃:Nd System

Márcia Rejane Santos da Silva; Orientadores: Prof^ª. Dr^a. Iêda Maria Garcia dos Santos e Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza.

SrTiO₃ is a compound with perovskite structure usually found with cubic phase. This work reports the synthesis of powders and thin films of the undoped and Nd³⁺ doped SrTiO₃, replacing Ti⁴⁺ or Sr²⁺ with the stoichiometries SrTi_{1-x}Nd_xO₃ (x = 0.00; 0.01; 0.02; 0.04) and Sr_{0.99}Nd_{0.01}TiO₃. The powders were synthesized by the polymeric precursor method. The thin films were prepared by chemical solution deposition (CSD) using the spin coating technique and by pulsed laser deposition (PLD), being deposited on LaAlO₃ (100), MgO (100), SrTiO₃ (100), Al₂O₃-R, and SiO₂. The structural and optical properties of these materials were evaluated by infrared spectroscopy, UV-vis spectroscopy, photoluminescent emission, micro Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD) Rietveld refinement of the XRD patterns was realized for powder samples. Moreover the photocatalytic property was evaluated in the degradation of textile dyes. The coexistence of the cubic and tetragonal phases for SrTiO₃ powders was confirmed after calcinations at 550 °C. For doped samples calcined at 700 °C, it was observed that the sites occupied by Nd³⁺ influenced in the amount of these phases, leading to a direct influence in the photoluminescent emission. Emission in the yellow region was observed, while temperature increase lead to a shift to the green region, with higher energy indicating that short range ordering occurred. Thin films deposited on LaAlO₃ substrate showed high quality epitaxial growth by CSD and a very high quality by PLD. On MgO doping changed the film orientation. For deposition on Al₂O₃-R and SiO₂, polycrystalline films were obtained. Photocatalytic degradation efficiency was similar in powders and undoped films, increasing for films doped with 4 % of Nd³⁺ when synthesis was done by PLD.

Key words: SrTiO₃:Nd, cubic, tetragonal, neodymium, photoluminescence, thin film, PLD, CSD.

Artigos Publicados Durante o Doutorado

1. Artigos sobre este trabalho

- Márcia R. S. Silva, Mary C. F. Alves, S. J. G. Lima, L. E. B. Soledade, Elaine C. Paris, E. Longo, A. G. Souza, Iêda M. G. Santos. **Thermal and structural characterization of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$** . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 559, 2009.
- Márcia R. S. Silva, L. E. B. Soledade, S. J. G. Lima, E. Longo, A. G. Souza e Iêda M. G. Santos. **Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO_3 precursors**. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 731, 2007.

2. Demais artigos

- André Luiz M. de Oliveira, Jailson M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, Glauco S. Braga, L. E. B. Soledade, M. A. M. A, C. A. Paskocimas, S. J. G. Lima, E. Longo, A. G. Souza, Iêda M. G. Santos. **Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method**. *Dyes and Pigments*, 77, 210, 2009.
- A. L. M. de Oliveira, J. M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, Soraia C. de Souza, F. T. G. Vieira, S. J. G. Lima, L. E. B. Soledade, E. Longo, A. G. Souza e Iêda M. G. Santos. **Influence of the thermal treatment in the crystallization of NiWO_4 and ZnWO_4** . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 167, 2009.
- Mary C. F. Alves, Soraia C. Souza, Márcia R. S. Silva, Elaine C. Paris, S. J. G. Lima, R. M. Gomes, E. Longo, A. G. Souza, Iêda M. G. Santos. **Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3** . *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 179, 2009.

- Mary C. F. Alves, Soraia C. Souza, Hebert H. S. Lima, Marcelo R. Nascimento, Márcia R. S. Silva, José Waldo M. Espinosa, S. J. G. Lima, R. M. Gomes, E. Longo, P. S. Pizani, Luiz E. B. Soledade, A. 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.
- Márcia R. S. Silva, Lydianne C. de O. Miranda, Maria R. Cassia-Santos, S. J. G. Lima, L. E. B. Soledade, E. Longo, C. A. Paskocimas, A. G. Souza e Iêda M. G. Santos. **Influence of the network former on the properties of magnesium spinels.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87, 753, 2007.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - Aspectos Gerais

1.0 Aspectos Gerais.....	2
--------------------------	---

CAPÍTULO 2 - Síntese e Fotoluminescência de Pós de SrTiO₃:Nd

2.1 Introdução.....	5
2.1.1 Estrutura perovskita – uma abordagem geral.....	6
2.1.2 Titanato de estrôncio, SrTiO ₃	7
2.1.2.1 Características estruturais.....	7
2.1.3 Método dos Precursores Poliméricos.....	9
2.1.4 Fotoluminescência.....	11
2.1.4.1 Fotoluminescência em perovskitas do tipo ATiO ₃	12
2.2 Objetivos.....	20
2.2.1 Objetivo Geral.....	20
2.2.2 Objetivos Específicos.....	20
2.3 Procedimento Experimental.....	21
2.3.1 Preparação do Citrato de Titânio	21
2.3.2 Síntese e caracterização dos pós	21
2.4 Resultados e Discussão.....	26
2.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	26
2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do UV – Vis.....	31
2.4.3 Difração de Raios-X.....	41
2.4.4 Espectroscopia micro-Raman.....	50
2.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência.....	55
2.5 Conclusões.....	66

CAPÍTULO 3 - Síntese de Filmes Finos de SrTiO₃:Nd

3.1 Introdução	68
3.1.1 Crescimento dos filmes.....	68
3.1.2 Cristalização dos filmes.....	70
3.1.3 Métodos utilizados na preparação de filmes finos de SrTiO ₃	72
3.1.4 Filmes finos de SrTiO ₃ – Crescimento por PLD.....	77

3.1.5 Filmes finos de SrTiO ₃ – Deposição por “spin coating”	81
3.2 Objetivos.....	82
3.2.1 Objetivo Geral.....	82
3.2.2 Objetivos específicos.....	82
3.3 Procedimento Experimental.....	83
3.3.1 Deposição por Laser Pulsado (PLD).....	83
3.3.1.1 Preparação dos alvos cerâmicos.....	83
3.3.1.2 Preparação dos filmes finos.....	84
3.3.2 Deposição por solução química.....	86
3.4 Resultados e Discussão.....	89
3.4.1 Deposição por Laser Pulsado (PLD).....	89
3.4.1.1 Preparação dos alvos.....	89
3.4.1.2 Filmes finos.....	91
3.4.2 Deposição por solução química – “spin coating”	127
3.5 Conclusões.....	149
CAPÍTULO 4 - Sugestões para Trabalhos Futuros	
4.0 Sugestões para Trabalhos Futuros.....	151
CAPÍTULO 5 – Referências Bibliográficas	
5.0 Referências Bibliográficas.....	153
ANEXO – Eficiência Fotocatalítica do Sistema SrTiO₃:Nd (Resultados preliminares)	
1.0 Introdução.....	173
2.0 Fotocatálise Heterogênea.....	175
2.1. Princípios da fotocatalise e etapas mecanísticas.....	175
2.1.1 Etapas da fotocatalise direta	175
2.1.2 Mecanismo da fotocatalise indireta	176
2.2 Efeitos dos parâmetros operacionais.....	177
2.2.1 Efeito do pH.....	177
2.2.2 Efeito da concentração do semiconductor.....	178
2.2.3 Efeito da concentração inicial do corante.....	178
2.2.4 Efeito de aditivos.....	178
2.3 SrTiO ₃ como fotocatalisador - degradação de corantes.....	179

3.0 Objetivos	182
3.1 Objetivo Geral.....	182
3.2 Objetivos Específicos.....	182
4.0 Metodologia.....	183
4.1 Catalisadores.....	183
2.2 Corantes.....	183
4.3 Sistema fotocatalítico	184
5.0 Resultados.....	186
5.1 Pós de SrTiO ₃	186
5.2 Filmes de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd.....	189
6.0 Conclusões.....	192

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Representação esquemática da célula unitária da perovskita de SrTiO_3 cúbica.....	6
Figura 2.2 Inclinação dos octaedros TiO_6 vista ao longo do eixo x: (a) cúbica e (b) tetragonal.....	8
Figura 2.3 Representação dos oxigênios nas estruturas do SrTiO_3 : cúbica (a esquerda) e tetragonal (a direita).....	9
Figura 2.4 Representação esquemática das reações envolvidas na preparação do precursor polimérico.....	10
Figura 2.5 Clusters $\text{Ca}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) cristalino e (b) amorfo.....	14
Figura 2.6 Supercélula $2 \times 1 \times 2$ da célula unitária SrTiO_3 cúbica sem defeitos e estequiométrica (esquerda) e defeituosa (direita).....	15
Figura 2.7 Fluxograma da Síntese de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$: (a) Síntese da resina e (b) tratamento térmico.....	23
Figura 2.8 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores (300 °C por 12 h).....	27
Figura 2.9 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h.....	27
Figura 2.10 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h.....	28
Figura 2.11 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 600 °C por 2 h.....	29
Figura 2.12 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h.....	30
Figura 2.13 Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	30
Figura 2.14 Espectros de infravermelho do pós precursores calcinados a 700 °C.....	31
Figura 2.15 Espectros de absorção na região do UV – Vis do SrTiO_3 calcinado a diferentes temperaturas	32
Figura 2.16 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores	33

Figura 2.17 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h.....	33
Figura 2.18 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h.....	34
Figura 2.19 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 600 °C por 2 h.....	34
Figura 2.20 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h.....	35
Figura 2.21 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	36
Figura 2.22 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	37
Figura 2.23 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	37
Figura 2.24 Espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	38
Figura 2.25 Detalhe dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.....	39
Figura 2.26 Valores de energia do band gap em função da temperatura de calcinação.....	40
Figura 2.27 Difratomogramas de raios X dos pós precursores (300 °C por 12 h); (*) SrCO_3	41
Figura 2.28 Difratomogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h; (*) SrCO_3 ; (+) Ti_4O_7	42
Figura 2.29 Difratomogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h; (*) SrCO_3	43
Figura 2.30 Difrátograma de raios X dos pó precursor de SrTiO_3 calcinados a 550 °C por 2 h; (*) SrCO_3	43
Figura 2.31 Difratomogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 600 °C por 2 h; (*) SrCO_3	44

Figura 2.32 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h; (*) SrCO ₃	45
Figura 2.33 Difratoogramas de raios X do pó precursor de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ calcinados diferentes temperaturas; (*) SrCO ₃	40
Figura 2.34 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h; (*) SrCO ₃	46
Figura 2.35 Espectros micro-Raman do pó precursor de SrTiO ₃ calcinados diferentes temperaturas, insert: 500 °C.....	51
Figura 2.36 Espectros micro-Raman do pó precursor de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ : (a) 400 e 500 °C e (b) 600 e 700 °C; (*) SrCO ₃	53
Figura 2.37 Espectros micro-Raman dos pós precursores de SrTiO ₃ :Nd calcinado a 700 °C; (*) SrCO ₃	54
Figura 2.38 Espectro micro-Raman do pó precursor de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ calcinado a 600 °C;	55
Figura 2.39 Espectros de emissão dos pós precursores (300 °C por 12 h).....	56
Figura 2.40 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 400 °C por 2 h.....	57
Figura 2.41 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 500 °C por 2 h.....	58
Figura 2.42 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 600 °C por 2 h.....	59
Figura 2.43 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 700 °C por 2 h.....	62
Figura 2.44 Espectros de emissão do pó precursor de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ tratado a diferentes temperaturas. Inset: 600 °C.....	64
Figura 3.1 Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos.....	69
Figura 3.2 Representação esquemática do crescimento de filmes finos.....	71
Figura 3.3 Ilustração das técnicas de deposição comumente utilizadas.....	74
Figura 3.4 Representação esquemática do sistema PLD.....	75
Figura 3.5 Fluxograma esquemático da preparação dos alvos cerâmicos.....	84
Figura 3.6 Fluxograma esquemático da preparação dos filmes.....	87
Figura 3.7 Difratoogramas de Raios-X dos alvos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd.....	89
Figura 3.8 Espectro de EDX do alvo de SrTiO ₃	90
Figura 3.9 Espectro de EDX do alvo de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃	90

Figura 3.10 Difratoograma de Raios-X do alvo de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$; Inset: Ampliação do difratoograma para visualizar as outras fases; (*) Nd_2O_3 , (#) Ti_xO_y , (+) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	91
Figura 3.11 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por PLD a diferentes condições; (*) substrato.....	92
Figura 3.12 Difratoogramas de Raios-X do filme fino de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por PLD a diferentes temperaturas; (*) substrato.....	93
Figura 3.13 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag, (+) K_β LAO, (O) K_β STO.....	93
Figura 3.14 Avaliação da FWHM do pico (200) dos filmes finos de SrTiO_3 puro e dopados sobre o substrato de LaAlO_3 (de diferentes áreas) obtido por PLD a 700 °C.....	95
Figura 3.15 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) phi scan.....	96
Figura 3.16 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 600 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) phi scan.....	97
Figura 3.17 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C por 60 minutos: (a) <i>rocking curve</i> e (b) phi scan.....	97
Figura 3.18 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) phi scan.....	98
Figura 3.19 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) phi scan.....	98
Figura 3.20 Espectros micro-Raman dos filmes finos sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por PLD a 700 °C.....	99
Figura 3.21 Espectros micro-Raman do filme fino de $\text{Sr}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C.....	100
Figura 3.22 Espectro UV-Vis do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C; insert: Deconvolução do espectro na região de 1,3 – 3,3 eV.....	101
Figura 3.23 Espectro de FL do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C	102

Figura 3.24 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 600 °C	103
Figura 3.25 Imagens de MEV (com inclinação de 45°) do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C	103
Figura 3.26 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C (60 minutos)	103
Figura 3.27 Imagens de MEV do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C	104
Figura 3.28 Imagens de MEV do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C	104
Figura 3.29 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de MgO obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato.....	105
Figura 3.30 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C: (a) curva <i>rocking</i> e (b) phi scan.....	106
Figura 3.31 Difratoograma de Raios-X do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de MgO obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag.....	107
Figura 3.32 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de MgO obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag.....	108
Figura 3.33 Espectro micro-Raman do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato.....	109
Figura 3.34 Espectro micro-Raman do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato.....	110
Figura 3.35 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C.....	111
Figura 3.36 Imagens de MEV do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C	111
Figura 3.37 Imagens de MEV do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C	111
Figura 3.38 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de Al ₂ O ₃ -R obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag.....	113

Figura 3.39 Espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato.....	114
Figura 3.40 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C.	115
Figura 3.41 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C	116
Figura 3.42 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C	116
Figura 3.43 Imagens de MEV do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C	117
Figura 3.44 Imagens de MEV do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C.....	117
Figura 3.45 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de STO (110) obtidos por PLD a 700 °C; Inset: Ampliação na região dos picos (110) e (220).....	118
Figura 3.46 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de STO (100) obtidos por PLD a 700 °C.....	118
Figura 3.47 Detalhe do difratograma de raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de STO (100): (a) pico (100), (b) pico (200) e (c) pico (300)	119
Figura 3.48 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de STO (110) obtido por PLD a 700 °C	119
Figura 3.49 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de SiO ₂ obtidos por PLD a 400 e 700 °C.....	120
Figura 3.50 Difratoograma de Raios-X dos filmes finos de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de SiO ₂ obtidos por PLD a 700 °C; (#) Ag.....	121
Figura 3.51 Espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C	122
Figura 3.52 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a diferentes temperaturas	123
Figura 3.53 Espectros Uv-Vis dos filmes finos de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C	123

Figura 3.54 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a diferentes temperaturas.....	124
Figura 3.55 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C	124
Figura 3.56 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C	125
Figura 3.57 Imagens de MEV dos filmes finos sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C: (a) Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ e (b) SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃	125
Figura 3.58 Difratoograma de Raio-X do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ com pré-tratamento de 300 °C por 4 h e tratado a 700 °C; (*) substrato, (o) SrCO ₃ , (+) TiO ₂	127
Figura 3.59 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ tratados a diferentes temperaturas ; (*) substrato.....	128
Figura 3.60 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de LaAlO ₃ tratados a 700 °C; (*) substrato.....	129
Figura 3.61 Avaliação de FWHM dos filmes finos de SrTiO ₃ e de SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por spin coating a 700 °C	130
Figura 3.62 Difratoogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por spin coating a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) <i>phi scan</i>	131
Figura 3.63 Difratoogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por spin coating a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) <i>phi scan</i>	131
Figura 3.64 Difratoogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por spin coating a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) <i>phi scan</i>	132
Figura 3.65 Difratoogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃ sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por spin coating a 700 °C: (a) <i>rocking curve</i> e (b) <i>phi scan</i>	132
Figura 3.66 Espectros micro-Raman dos filmes finos sobre o substrato de LaAlO ₃ obtidos por spin coating a 700 °C; (substrato)	133

Figura 3.67 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por spin coating a 700 °C.....	133
Figura 3.68 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por spin coating a 700 °C; (*) substrato.....	135
Figura 3.69 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700 °C	136
Figura 3.70 Imagens de MEV do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700 °C	136
Figura 3.71 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700 °C	136
Figura 3.72 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700 °C	137
Figura 3.73 Difrátogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas.....	138
Figura 3.74 Difrátogramas de Raios-X dos filmes finos de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas.....	138
Figura 3.75 Difrátogramas de Raios-X dos filmes finos de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas; (+) TiO_2	139
Figura 3.76 Valores de FWHM do pico (110) dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ obtidos por PLD e “spin coating” a 700 °C.....	139
Figura 3.77 Espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtidos por spin coating a diferentes temperaturas.....	140
Figura 3.78 Espectros micro-Raman do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de sílica obtidos por spin coating a 700 °C.....	141
Figura 3.79 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de LAO obtido por spin coating a diferentes temperaturas.....	142
Figura 3.80 Espectros UV-Vis dos filmes finos de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas.....	142
Figura 3.81 Espectros UV-Vis dos filmes finos de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas.....	143

Figura 3.82 Valores de energia do “band gap” dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas.....	143
Figura 3.83 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a 400 °C	144
Figura 3.84 Deconvolução dos espectros de FL dos filmes finos sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a 400 °C: (a) SrTiO ₃ , (b) Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ e (c) SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃	145
Figura 3.85 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a diferentes temperaturas.....	146
Figura 3.86 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a diferentes temperaturas.....	146
Figura 3.87 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700 °C	147
Figura 3.88 Imagens de MEV do filme fino de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700 °C	148
Figura 3.89 Imagens de MEV do filme fino de SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700 °C	148

ANEXO

Figura 1.1 Estrutura molecular do corante remazol vermelho (RB-133).....	173
Figura 4.1 Estruturas moleculares dos corantes: (a) Remazol Vermelho e (b) Remazol Amarelo Ouro.....	184
Figura 4.2 Ilustração de parte do meio reacional.....	185
Figura 4.3 Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor de SrTiO ₃ calcinado a 700 °C por 2 h; (*) SrCO ₃	186
Figura 4.4 Difratoograma de Raios-X do pó precursor de SrTiO ₃ calcinado a 700 °C por 2 h; (*) SrCO ₃	187
Figura 4.5 Eficiência do catalisador (pó) na descoloração do corante RA após diferentes tempos de irradiação.....	188

Figura 4.6 Eficiência do catalisador (pó) na descoloração do corante RV após diferentes tempos de irradiação.....	188
Figura 4.7 Imagens de MEV dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C.....	189
Figura 4.8 Imagens de MEV dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700 °C.....	190
Figura 4.9 Eficiência dos catalisadores (filmes) na descoloração do corante RV: pH 5,0; após 4 horas de irradiação.....	191

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrTiO ₃	21
Tabela 2.2 Resultados do refinamento Rietveld para SrTiO ₃	48
Tabela 2.3 Resultados do refinamento Rietveld para SrTiO ₃ :Nd tratados a 700 °C.....	48
Tabela 2.4 Porcentagem em massa e valores de R _F das fases obtidas.....	49
Tabela 2.5 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinado a 300 °C	57
Tabela 2.6 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 400 °C.....	58
Tabela 2.7 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 500 °C.....	59
Tabela 2.8 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 600 °C.....	61
Tabela 2.9 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 700 °C.....	62
Tabela 2.10 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL do pó precursor de Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃ tratados a diferentes temperaturas.....	65
Tabela 3.1 Métodos de deposição de filmes finos.....	72
Tabela 3.2 Filme finos homoepitaxiais de SrTiO ₃ obtido por PLD.....	77
Tabela 3.3 Reagentes utilizados na preparação dos alvos cerâmicos.....	83
Tabela 3.4 Condições de deposição dos filmes.....	85
Tabela 3.5 Informações sobre os substratos.....	85
Tabela 3.6 Parâmetro de rede dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de LaAlO ₃ obtido por PLD a 700 °C.....	94
Tabela 3.7 Valores de FWHM da curva <i>rocking</i> e phi-scan para o substrato de LAO.....	96
Tabela 3.8 Parâmetro de rede dos filmes finos de SrTiO ₃ e SrTiO ₃ :Nd sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700 °C.....	108
Tabela 3.9 Coeficientes de dilatação térmica.....	126

CAPÍTULO 1

Aspectos Gerais

1.0 ASPECTOS GERAIS

Materiais com propriedades ópticas tais como a eletroluminescência e a fotoluminescência (FL), podem levar a dispositivos eletro-óticos de alto desempenho. Além disso, semicondutores desordenados estruturalmente podem substituir semicondutores cristalinos, principalmente quando o custo é um fator importante¹. Por isso, muito interesse tem sido mostrado na fotoluminescência de materiais desordenados ou nanoestruturados desde que esse fenômeno foi observado pela primeira vez no silício poroso a temperatura ambiente². Em particular, estudos teóricos e experimentais têm sido focados em perovskitas do tipo ATiO_3 ³⁻⁵ devido as suas excelentes propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente. Dentre estes materiais, destaca-se a perovskita de titanato de estrôncio (SrTiO_3)^{6,7}.

O SrTiO_3 é um cristal com estrutura perovskita de grande interesse para pesquisadores há mais de 30 anos⁸. É um material particularmente importante sendo largamente utilizado em dispositivos eletrônicos. Algumas aplicações típicas⁹ incluem seu uso como capacitor de camada de barreira de contorno de grão, sensor de oxigênio^{10,11}, substrato para crescimento epitaxial de filmes finos¹²⁻¹⁷ e como material fotocatalítico¹⁸⁻²⁴. Suas propriedades estruturais são dependentes da temperatura, enquanto suas propriedades magnéticas, elétricas e óticas podem ser modificadas pela incorporação de dopantes^{23, 25-27}. A maneira mais comum de mudar a composição e, conseqüentemente, as propriedades do SrTiO_3 é a substituição dos cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} . As substituições aniônicas também podem ocorrer^{22, 28-32}, mas são pouco exploradas. O SrTiO_3 é um semicondutor de “band gap” elevado (3,2 – 3,4 eV), porém, a dopagem pode levá-lo de isolante a semicondutor, metálico e até supercondutor a baixas temperaturas^{7,33}. É bem relatado na literatura que o SrTiO_3 tem estrutura cúbica a temperatura ambiente e que a transição de fase para a estrutura tetragonal acontece a 105 – 110 K^{27,33-35}. Contudo, é importante ressaltar que pesquisadores já observaram a fase tetragonal em filmes finos de SrTiO_3 mesmo a temperatura ambiente^{36,37}.

A dopagem do SrTiO_3 com íons Ln^{3+} já é reportada na literatura^{25,38-42}. A substituição de Nd^{3+} nos sítios A ou B de uma perovskita, neste caso Sr^{2+} ou Ti^{4+} , respectivamente, é facilitada, levando-se em consideração o tamanho e a carga dos íons envolvidos. O raio iônico do Sr^{2+} na coordenação 12 é, aproximadamente, 1,440 Å, e o do Ti^{4+} na coordenação 6 é 0,605 Å⁴³. Para o Nd^{3+} , os raios iônicos na coordenação 6 e 12, são, respectivamente, 0,983 Å e 1,276 Å^{43,44}. Se um

cátion terra rara trivalente tem raio iônico intermediário entre os raios de Sr^{2+} e Ti^{4+} , como é o caso do Nd^{3+} , ele pode ser inserido em um dos sítios ou em ambos os sítios e, assim, diferentes mecanismos de compensação de carga podem ocorrer, os quais podem afetar as propriedades luminescentes³⁸.

A propriedade fotoluminescente (FL) da perovskita de SrTiO_3 pura e dopada tem sido largamente estudada⁴⁵⁻⁵². Emissão de luz verde e de luz azul já foram observadas para SrTiO_3 desordenado e para o cristal, respectivamente. A emissão em materiais desordenados pode ser atribuída às distorções nos poliedros de coordenação que constituem os materiais, defeitos estes que criam níveis localizados dentro do “band gap”. A emissão azul foi atribuída à deficiência de oxigênio. Contudo, há várias explicações na literatura sobre as condições favoráveis para a emissão FL de modo que ainda não há um consenso geral sobre *por que e como* o decaimento radiativo acontece em estruturas do tipo perovskita com certo grau de desordem.

Sabe-se que as condições de crescimento do cristal mudam significativamente as suas propriedades. Assim, a escolha do método de síntese é muito importante para que se obtenha um produto com as características desejadas. Vários métodos de síntese já foram utilizados para a preparação de cerâmicas, pós e filmes finos de SrTiO_3 . Entre eles, destaca-se o método convencional de reação no estado sólido^{25,53,54}, o método hidrotermal^{53,55,56}, a técnica de Verneuil^{8,47,57,58}, o método da combustão⁵⁹⁻⁶² e o método dos precursores poliméricos^{7,23,40,41,49,50}, utilizado no presente trabalho. Em relação às técnicas de deposição de filmes, podem ser citadas: deposição por método químico (spray, spin e dip coating)⁶³⁻⁶⁸, sputtering⁶⁹, epitaxia de feixe molecular a laser^{70,71} e deposição por laser pulsado^{36,37,72-75}.

O presente trabalho trata do estudo das propriedades estruturais, a curto e longo alcance, e da observação da eficiência fotoluminescente de um interessante material, o SrTiO_3 , na forma de pó e filme fino. Embora largamente estudado a síntese de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ pelo método dos precursores poliméricos ainda não foi reportada, bem como a influência deste dopante na propriedade fotoluminescente deste material.

CAPÍTULO 2

Síntese e Fotoluminescência de Pós de SrTiO₃:Nd

2.1 INTRODUÇÃO

2.1.1 Estrutura perovskita – uma abordagem geral

A perovskita foi descrita pela primeira vez como um mineral por G. Rose em 1830 e, desde então, foi nomeada assim em homenagem ao mineralogista russo A. von Perovskij. O nome de tal arranjo é derivado do titanato de cálcio, CaTiO_3 , conhecido como perovskita. A perovskita é frequentemente representada como uma estrutura cúbica simples construída a partir de octaedros unidos pelo vértice, mas vários trabalhos na década de 50 mostraram a química complexa deste material, envolvendo numerosas distorções e fenômenos do tipo ordem – desordem. De acordo com RAVEAU⁷⁶, as décadas de 50 e 60 foram extremamente ricas para a descoberta de famílias de perovskitas, que abriram o caminho para o estudo de novos fenômenos não-estequiométricos.

Segundo SOARES et al.⁷⁷, os mais numerosos e interessantes compostos com a estrutura perovskita são os óxidos, porém alguns carbetos⁷⁸, nitretos⁷⁹, haletos⁸⁰ e hidretos⁸¹ também cristalizam com essa estrutura. As perovskitas oxidadas são estruturas com fórmula química ABO_3 , em que A é um cátion maior geralmente mono, di ou trivalente, como Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , e B é um cátion menor tri, tetra ou pentavalente, como Co^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Nb^{5+} , etc.

As perovskitas têm um arranjo atômico particular, como ilustrado na Figura 2.1. Observando esta estrutura, pode-se tomar como origem o átomo B, mostrando as unidades de octaedro compartilhando os vértices, formando o esqueleto estável da estrutura. Os octaedros possuem seus eixos orientados ao longo das arestas da célula e estão unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional. Estes arranjos contêm grandes buracos que são ocupados pelos átomos A. O cátion A – o maior deles – ocupa a posição de corpo centrado sendo rodeado por 12 ânions O^{2-} ; cada átomo B, por sua vez, está no centro de 6 ânions O^{2-} , situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions O^{2-} são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A⁸².

A estrutura perovskita ideal cristaliza no sistema cúbico, mas desvios dessa estrutura, como tetragonal^{3,83}, ortorrômbica^{84,85}, romboédrica⁷⁷, monoclínica⁸⁶ e triclínica⁸⁷, são conhecidos, sendo que os dois últimos casos são mais raros de ocorrer⁷⁷.

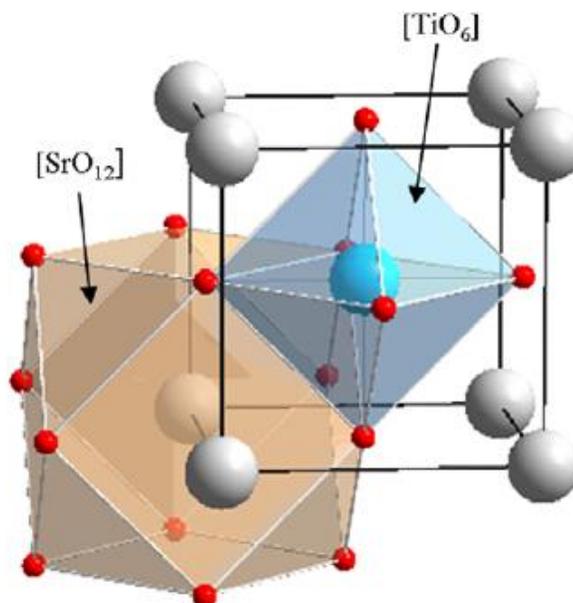


Figura 2.1 Representação esquemática da célula unitária da perovskita de SrTiO_3 cúbica⁸⁸.

Segundo HIRATA et al.⁸⁹ as perovskitas de fórmula geral ABO_3 são passíveis de modificações nas propriedades cristalográficas, eletrônicas e físicas pela substituição dos cátions A ou B por outros cátions (A' ou B') com diferente relação carga/raio formando, por exemplo, $A_{1-x}A'_x\text{BO}_3$ ou $AB_{1-y}B'_y\text{O}_3$. EYLEM et al.⁹⁰ verificaram que a substituição de A (Sr^{2+} e Ba^{2+}) no sistema $\text{Nd}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ resultou em transições de fase estrutural de ortorrômbico ($Pbnm$) para cúbico ($Pm3m$). As propriedades elétricas de $\text{Sr}_{1-x}\text{R}_x\text{TiO}_3$, onde $R = \text{Y, La, Sm Gd, Dy}$, foram estudadas por MUTA et al.²⁵ que mostraram que a condutividade diminui com o dopante de acordo com seu raio iônico, apesar de a estrutura não ser modificada. Ainda com respeito às substituições catiônicas, a influência da adição de Cr^{3+} na atividade fotocatalítica do SrTiO_3 foi avaliada através da degradação de um corante tóxico. Nesse trabalho²³, os autores sintetizaram o sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,8$) e observaram uma eficiência muito maior quando $x = 0,2$ e $0,4$. Tais substituições correspondem a alterações nas distâncias das ligações A – O e/ou B – O. Os ângulos e as distâncias da ligação metal – oxigênio são dois parâmetros estruturais relevantes para a estabilidade dessas estruturas.

2.1.2 Titanato de estrôncio, SrTiO_3

O titanato de estrôncio possui um papel crucial na pesquisa de óxidos de metais. Ele pode ser considerado como um material protótipo na classe dos óxidos funcionais que têm estrutura

perovskita. Então, um conhecimento mais profundo de suas propriedades é a primeira etapa para buscar um melhor entendimento sobre muitos outros compostos⁹¹. Uma outra razão é o seu grande uso como substrato para crescimento epitaxial de muitos outros óxidos¹²⁻¹⁷.

O SrTiO₃ é um material de grande interesse tecnológico na indústria microeletrônica devido a sua alta constante dielétrica e seu gap de energia de 3,2 eV. Suas propriedades estruturais são conhecidas como sendo dependentes da temperatura, enquanto as propriedades elétricas, óticas e magnéticas podem ser modificadas pela adição de dopantes²⁷. GUO et al.⁹² estudaram teoricamente as propriedades óticas do SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (x = 0,125; 0,25; 0,5). Foi observado que a composição x = 0,125 mostrou comportamento metálico e que o aumento da concentração de Nb expande a região de reflexão no espectro, devido aos elétrons que são introduzidos na banda de condução. Do ponto de vista elétrico e estrutural, o SrTiO₃ tem fenômenos interessantes a baixa temperatura como transições de fase e supercondutividade. Além disso, o SrTiO₃ apresenta excelente resistência ao uso, alta resistência contra oxidação e alta estabilidade química e térmica.

Como exemplos de aplicações, pode ser citado que filmes finos à base desse titanato são usados como camadas isolantes em memórias de acesso randômico dinâmico, estruturas ferroelétricas e dispositivos supercondutores⁹³. LEE et al. observaram que o manganês implantado no SrTiO₃ apresentou ferromagnetismo⁹⁴. Também é conhecido o titanato de estrôncio desordenado com propriedade fotoluminescente^{4,6,7,49,50,52,68}. Além disso, o SrTiO₃ é utilizado como fotocatalisador e a dopagem pode aumentar a eficiência fotocatalítica¹⁸⁻²⁴.

2.1.2.1 Características estruturais

O titanato de estrôncio apresenta uma estrutura perovskita ideal com 5 átomos por célula unitária a temperatura ambiente, mas a literatura já indica que a fase tetragonal também pode ser obtida nessas condições^{36,37}. É bem conhecido que o SrTiO₃ mostra uma transição de fase a -163 °C (110 K) para a fase tetragonal com a célula unitária primitiva duplicada. Esta transição de fase estrutural é resultado da inclinação do octaedro TiO₆ em torno do eixo C₄^{34,35}. A Figura 2.2 representa esquematicamente as inclinações. Nas células vizinhas, as inclinações acontecem em direções opostas, e a célula unitária duplica ao longo da direção [001], fazendo c > a. Assim, a estrutura muda de cúbica, grupo espacial Pm3m, para tetragonal, de grupo espacial I4/mcm.

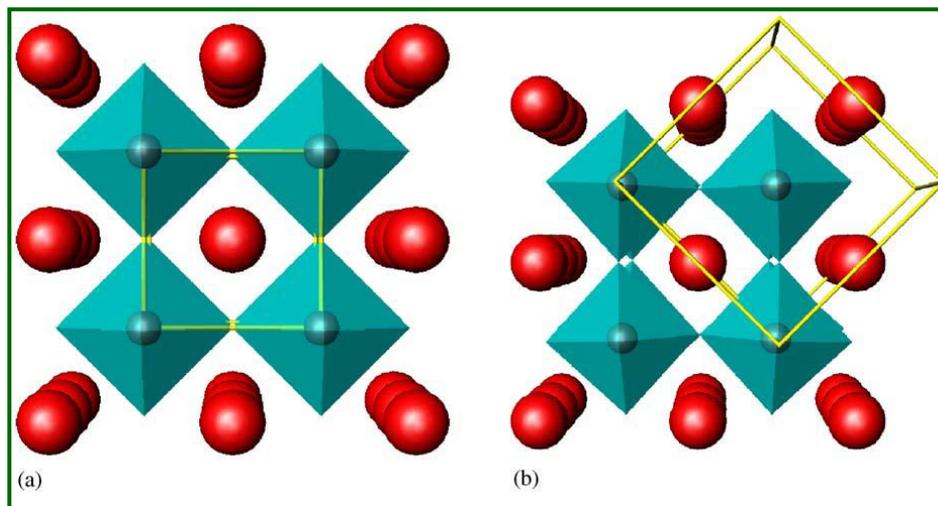


Figura 2.2 Inclinação dos octaedros TiO₆ vista ao longo do eixo x: (a) cúbica e (b) tetragonal³⁵.

De acordo com LEVIN et al.⁹⁵, os compostos do tipo perovskita normalmente adotam estrutura cúbica somente a altas temperaturas, sendo que a temperaturas mais baixas ou ambiente eles apresentam distorção da fase cúbica. A distorção pode ocorrer através de deslocamentos dos íons a partir das posições ideais na célula cúbica, resultando no aparecimento de uma polarização espontânea devido à transição de fase do tipo ferrodistorcida com pequenas mudanças nos parâmetros da célula unitária. Outro tipo de distorção ocorre em uma transição de fase do tipo antiferrodistorcida (AFD) apolar devido às inclinações correlacionadas dos octaedros ao longo do eixo c, resultando em uma célula unitária maior. Os dois tipos de transições podem ocorrer no SrTiO₃. A transição rotacional AFD apolar é a que leva a fase tetragonal.

Com relação aos íons O²⁻, todos eles são equivalentes na fase cúbica, enquanto que na fase tetragonal eles podem ser distinguidos em dois tipos. Na Figura 2.3 os átomos denominados O(2) estão mais próximos do átomo central de Ti.

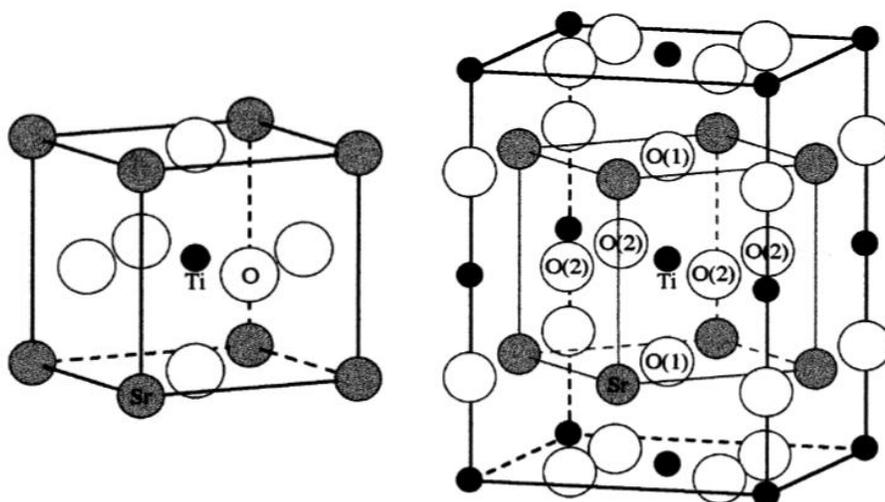


Figura 2.3 Representação dos oxigênios nas estruturas do SrTiO₃: cúbica (a esquerda) e tetragonal (a direita)⁹⁶.

IKEDA et al.⁹⁶ estudaram a natureza da ligação química em ambas as fases, cúbica e tetragonal, a fim de entender as mudanças estruturais que dizem respeito a transição de fase. Através dos mapas de distribuição de densidade de carga obtidos para cada fase em separado, os autores concluíram que a transição de fase do SrTiO₃ é puramente devido à simetria do octaedro TiO₆, de modo que nenhuma mudança significativa na ligação química ocorre durante a transição. Assim, a rigidez do octaedro TiO₆ é mantida pelo forte caráter covalente da ligação Ti – O⁹⁶.

De acordo com MARQUES et al.²⁷, o SrTiO₃ assume ainda a estrutura ortorrômbica entre 35–55 K e pode assumir a estrutura romboédrica abaixo de 10 K.

2.1.3 Método dos Precursores Poliméricos

A síntese química baseada em poliésteres obtida a partir de citratos foi desenvolvida por Pechini⁹⁷, sendo intensivamente utilizada para a síntese de vários óxidos mistos como, por exemplo, ferritas^{98,99}, tungstatos^{100,101}, estانات^{102,103}, zirconatos^{1,104} e titanatos^{3,84,105-107}, incluindo o próprio titanato de estrôncio^{4,6,7,23,49,50}. Este método é baseado na quelação ou complexação de cátions por um ácido hidroxicarboxílico como o ácido cítrico. A fonte de cátions pode ser diversa. O processo de quelação ocorre durante a mistura dos cátions e ácido cítrico em solução aquosa. Esta solução, sem nenhuma partícula em suspensão, é misturada com um glicol

tal como o etileno glicol e aquecida a 90 – 100 °C. A polimerização ocorre em temperaturas acima de 100 °C pela reação de poliesterificação entre o sal do citrato e o etileno glicol. Deste modo, a formação de uma resina poliéster transparente sem nenhuma segregação de fase é observada. Este processo é representado na Figura 2.4. A idéia geral deste método é obter uma distribuição randômica dos cátions em escala atômica em uma resina. Depois deste estágio, o poliéster é decomposto para eliminar o excesso de material orgânico, de modo a obter o óxido com a fase estequiométrica desejada¹⁰⁸.

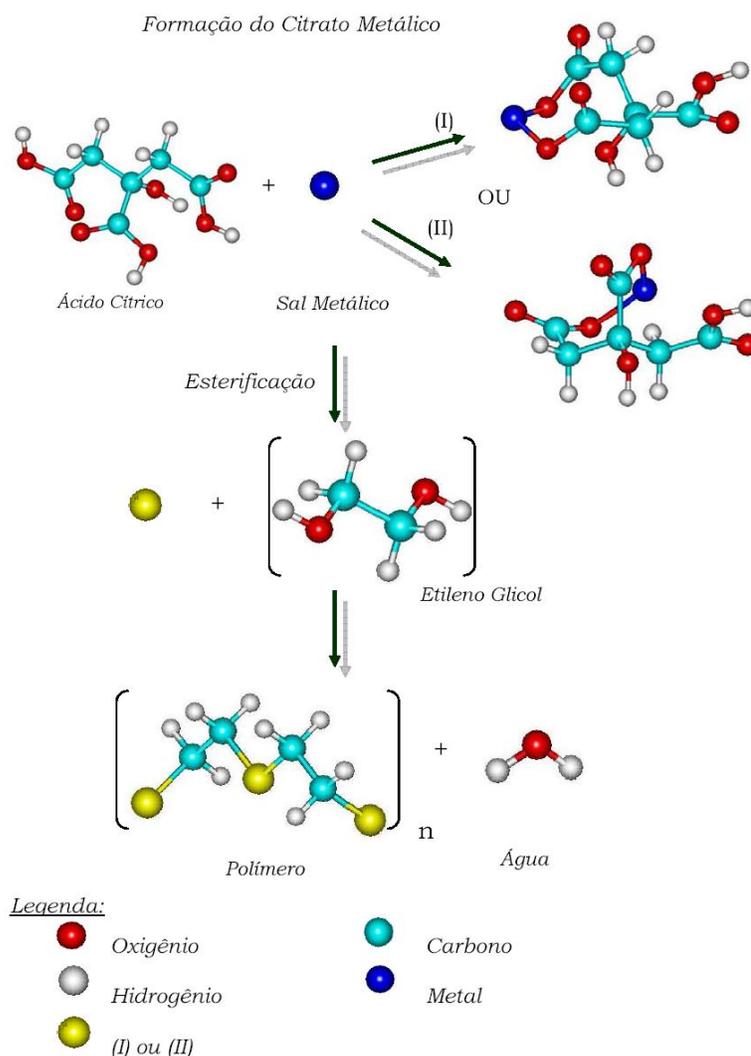


Figura 2.4 Representação esquemática das reações envolvidas na preparação do precursor polimérico¹⁰⁹.

As desvantagens do método dos precursores poliméricos são a grande quantidade de massa perdida e a formação de fortes aglomerados durante a calcinação. A decomposição de matéria orgânica durante a calcinação pode provocar um aquecimento local, levando à formação de agregados parcialmente sinterizados. Então, a redução da perda de massa, assim como o controle da decomposição térmica dos precursores utilizados é fundamental para melhorar este método¹¹². Considerando estes dois fatores vários autores têm feito ajustes no processo de síntese de alguns materiais. Eles observaram, por exemplo, a melhor temperatura para a calcinação da resina e formação do polímero^{3-5,50}. Processos de moagem no pó logo após a formação do polímero também podem ser feitos^{101,103}. Outro ponto importante é o tratamento térmico realizado na amostra, seja ela na forma de pó ou filme fino. Alguns autores optam por fazer as calcinações sob atmosfera oxidante^{1,3,4-7,41,42,103,104} para controlar, ou até mesmo evitar, a formação de carbonatos na estrutura do material. O problema de aquecimento local, citado anteriormente, pode ser minimizado e até solucionado fazendo uma calcinação lenta do material.

Quando comparado com outros métodos, o método dos precursores poliméricos se torna mais vantajoso em diversos aspectos: a homogeneidade química dos multicomponentes em escala atômica; o controle direto e preciso da estequiometria de sistemas complexos a temperaturas relativamente baixas; pós cerâmicos com partículas muito finas e simplicidade de processamento; memória química¹¹⁰, flexibilidade, podendo ser empregado na obtenção de diversos óxidos, com estruturas diferentes.

2.1.4 Fotoluminescência

Da luz verde dos vaga-lumes aos tubos catódicos de televisão, passando pelas placas de sinalização e pela identificação de manchas de sangue, a luminescência é amplamente utilizada em diversas áreas¹¹¹. Materiais luminescentes podem ser encontrados ainda em uma lâmpada fluorescente, um computador, anúncios de néon, fogos de artifício, aparelho de raios-X ou de tomografia computadorizada, etc¹¹².

De uma forma geral, luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à conversão de certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, com perda de energia por vibração. A luminescência é observada para todas as fases da matéria e para os compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente

ocorre usualmente na região do visível, mas pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, como ultravioleta ou infravermelho¹¹³.

O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno. Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si pela energia utilizada para a excitação. Como exemplos, temos: a eletroluminescência, excitada por uma voltagem elétrica; a catodoluminescência, por um feixe de elétrons de alta energia; a quimiluminescência pela energia de uma reação química; a termoluminescência, a qual não se refere a uma excitação térmica, mas sim à estimulação de emissão luminescente que foi excitada por outro meio; e a fotoluminescência¹¹³. Esta última é um resultado da absorção de fótons, utilizando-se uma radiação eletromagnética.

2.1.4.1 Fotoluminescência em perovskitas do tipo $ATiO_3$

Vários estudos teóricos e experimentais têm sido realizados em perovskitas a base de titanatos, como $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, devido às excelentes propriedades ópticas destes materiais a temperatura ambiente. A emissão fotoluminescente é o resultado de um decaimento radiativo dos elétrons excitados ao estado fundamental. No caso de um decaimento não radiativo, a energia dos estados excitados é usada para excitar as vibrações da rede, levando ao seu aquecimento⁵.

A fotoluminescência em materiais defeituosos com estrutura perovskita foi observada, primeiramente, por CHO e HAMADA¹¹⁴, em temperatura criogênica (-196 °C). Neste trabalho, o $BaTiO_3$, sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, não mostrou FL à temperatura ambiente. À temperatura do nitrogênio líquido, a FL foi observada para o $BaTiO_3$ contendo defeitos. O espectro apresentou uma banda larga com máximo em 520 nm, sendo excitado com uma energia relativamente alta (4,43 eV). Segundo os autores a combustão da matéria orgânica, decorrente do método de síntese, criou condições que favoreceram uma mudança no estado de oxidação dos cátions de Ti^{4+} . Os autores concluíram que o Ti^{3+} é o centro luminescente e que a FL deve ser devido à recombinação de um elétron aprisionado pelo Ti^{3+} com um buraco na banda de valência.

Estudos posteriores apresentaram a questão da desordem estrutural (estado amorfo) de titanatos de bário, chumbo ou estrôncio como fator para as emissões fotoluminescentes observadas nestes materiais à temperatura ambiente. O processo de moagem dos pós¹¹⁵ também influenciou na FL no $PbTiO_3$, de modo que foi observado um deslocamento de energia para os

máximos de emissão. Os autores reportaram que a moagem de alta energia pode modificar a estrutura do material, resultando em estados localizados em uma região de interface entre o PbTiO_3 desordenado e o PbTiO_3 ordenado. LANCIOTTI JR. et al.¹¹⁶ também obtiveram resultados semelhantes para o PbTiO_3 .

Para os filmes finos de SrTiO_3 puro⁴ e dopado⁴⁹ com Y, Al e Cr os autores explicaram que a intensidade de emissão FL cai a zero quando o material é ordenado (forma cristalina). Assim, o sinal FL é relacionado com a desordem estrutural. Resultados experimentais de XANES na fase estruturalmente desordenada mostraram a coexistência de dois tipos de ambientes para o íon Ti^{4+} : $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$. Deste modo, a diminuição da intensidade fotoluminescente foi correlacionada com a diminuição ou mesmo a extinção de estruturas do tipo $[\text{TiO}_5]$, resultando na redução do número de defeitos do tipo oxigênio não ponteante - NBO (do inglês, Non-Bridging Oxygen) e no sinal FL. Nestes trabalhos, foi possível concluir que o comprimento de onda da emissão FL está relacionado com o comprimento de onda da excitação e que o fenômeno fotoluminescente depende deste estado desordenado em que se encontram tais materiais.

Estudos teórico-experimentais foram realizados para diversos materiais com a finalidade de buscar entender a origem destas intensas emissões FL. PONTES et al.¹¹⁷ estudaram o papel dos modificadores de rede na fotoluminescência no CaTiO_3 , aliando resultados obtidos experimentalmente com os obtidos teoricamente. Segundo os autores, o certo grau de ordem que existe em materiais amorfos deveria ser esperado porque dois ou mais átomos arranjados perto um do outro em uma configuração estável devem necessariamente ter algum grau de ordem devido à existência de mínimos de energia potencial. Além do mais, os detalhes da estrutura de bandas para um sistema periódico são significativamente determinados pelo potencial dentro da célula unitária, mais do que pela periodicidade a longo alcance. Isto significa que alguma deformação pontual terá importantes conseqüências na estrutura eletrônica. Essas informações ajudaram na criação de modelos teóricos para representar as estruturas cristalina e defeituosa. Tais modelos foram utilizados a fim verificar a estrutura eletrônica do CaTiO_3 e investigar as condições que permitem a emissão fotoluminescente à temperatura ambiente.

Os modelos são apresentados na Figura 2.5. Através deles, foi possível concluir que a emissão no visível não pode ser atribuída a uma transição banda-a-banda do CaTiO_3 , devido à energia da linha de excitação (2,52 eV) usada nestes experimentos ser muito menor que o gap de energia do CaTiO_3 cristalino (3,48 eV). Conseqüentemente, é impossível excitar um elétron diretamente a partir dos orbitais $2p$ do oxigênio (banda de valência) para os orbitais $3d$ do Ti^{4+} e

4s do Ca^{2+} (banda de condução). Além disso, os resultados mostraram que a transferência de carga não é somente para o formador de rede $[\text{TiO}_6]$, mas também para o modificador $[\text{CaO}_{12}]$.

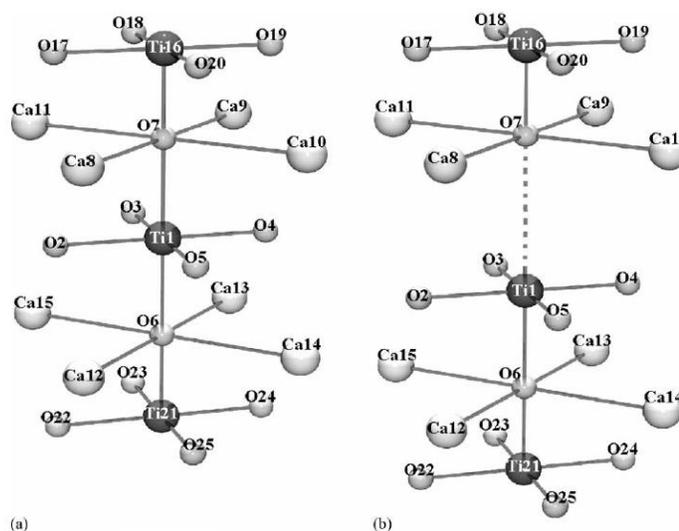


Figura 2.5 Clusters $\text{Ca}_8\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (a) cristalino e (b) amorfo¹¹⁷.

ORHAN et al.⁶ estudaram a fotoluminescência no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$ ($x = 0$ até 0,9). Os resultados experimentais mostraram uma larga e intensa FL à temperatura ambiente em filmes finos de SrTiO_3 deficientes em SrO preparados a baixas temperaturas (350 e 600 °C) pelo método dos precursores poliméricos. Para o estudo de filmes finos deficientes em oxigênio e estrôncio, os autores assumiram que o ambiente quadrado planar para o átomo de titânio pode existir. Essas informações ajudaram na criação de modelos teóricos para representar as estruturas cristalina e defeituosa. Tais modelos foram utilizados a fim de verificar a estrutura eletrônica do SrTiO_3 e investigar as condições que permitem a emissão fotoluminescente à temperatura ambiente. Os modelos são apresentados na Figura 2.6.

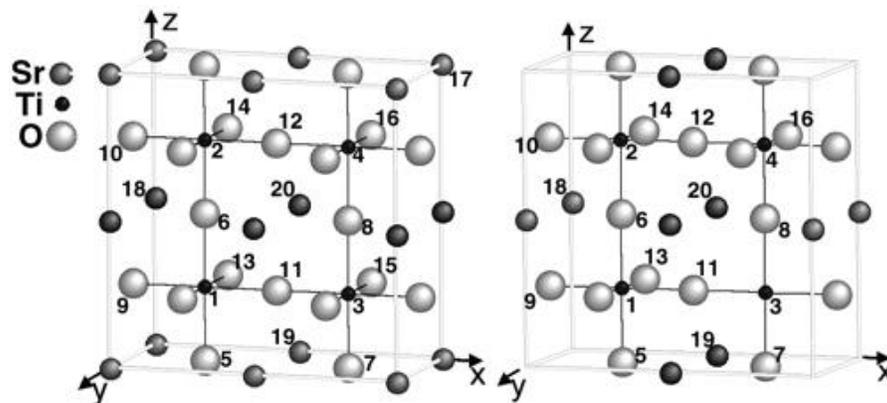


Figura 2.6 Supercélula $2 \times 1 \times 2$ da célula unitária SrTiO_3 cúbica sem defeitos e estequiométrica (esquerda) e defeituosa (direita)⁶.

Da composição $\text{Sr}_{0,1}\text{TiO}_{2,1}$ a $\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_{2,8}$, a intensidade FL medida aumenta regularmente. Uma concentração mais alta de SrO leva a uma diminuição na FL. $\text{Sr}_{0,8}\text{TiO}_{2,8}$ é, portanto, a composição mais eficiente com respeito às propriedades FL no sistema SrTiO_3 . Para o caso do filme fino cristalino, nenhuma emissão FL foi observada, o que é explicado pela energia de excitação utilizada nas medidas FL (2,54 eV) ser menor que a energia do gap para este material (3,50 eV). Foi simulada, por cálculos teóricos, a coexistência de clusters $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{TiO}_4]$ na mesma estrutura do cristal. Isto induz à formação de gradientes de carga, em cada tipo de “cluster”, permitindo ao sistema agir como um dipolo permanente levando ao aprisionamento de buracos nos novos níveis eletrônicos criados acima da banda de valência. É essa recombinação radiativa dos buracos com os elétrons excitados que gera a propriedade FL nos filmes finos de SrTiO_3 deficientes em SrO.

Um outro estudo⁵, envolvendo propriedades fotoluminescentes e desordem estrutural em filmes de BaSrTiO_3 e SrTiO_3 , revelou que a presença de níveis eletrônicos localizados no gap, resultante da quebra na simetria, é responsável pela fotoluminescência no visível. Os filmes finos foram tratados a 300 °C por 2, 4 e 8 h e a 700 ° por 2 h em atmosfera de oxigênio. Uma comparação das amostras revelou que o comportamento da fotoluminescência é sensível às temperaturas e à duração de tratamento térmico. A intensidade FL aumenta com o aumento do tratamento térmico e quando a temperatura de cristalização é alcançada (700 °C), a emissão FL desaparece. Os espectros foram deconvoluídos em curvas gaussianas, uma na região de 2,1 eV (laranja), e uma outra em 2,3 eV (verde). Com o aumento do tempo do tratamento térmico, as duas componentes aumentam de intensidade, mas a proporção da componente verde (de maior

energia) aumenta mais, indicando a organização do sistema. De modo semelhante ao trabalho anterior, as estruturas eletrônicas derivadas dos modelos propostos neste estudo, cristalino (simétrico) e desordenado (assimétrico), permitiram calcular a energia eletrônica do gap e mostraram que existe um gradiente de carga na estrutura, facilitando o aprisionamento dos elétrons e buracos nos estados criados auxiliando o processo de decaimento radiativo.

Em trabalho recente, LONGO et al.⁷ mostraram as condições estruturais que levam à emissão FL no SrTiO₃ por um estudo teórico-experimental. Para simular diferentes origens para o tipo de desordem no SrTiO₃, os autores construíram três modelos teóricos nos quais fizeram deslocar o modificador de rede, o formador de rede e um terceiro modelo fazendo deslocar o modificador e o formador.

Um entendimento detalhado do fator ordem-desordem e do fenômeno fotoluminescente requer um conhecimento detalhado da estrutura em escala atômica. A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS, do inglês X-ray absorption spectroscopy) é uma das poucas técnicas que fornece informações quantitativas e qualitativas sobre a estrutura local de materiais desordenados. Esta técnica tem sido utilizada com sucesso para estudar a estrutura atômica local de titanatos do tipo perovskita, que apresentam um alto grau de desordem local. Os deslocamentos dos átomos de metais de transição dos sítios de alta simetria, a existência de diferentes números de coordenação e de estados de oxidação podem ser determinados pela análise de espectros XANES (do inglês, X-ray absorption near-edge spectroscopy)⁸⁴. A presença de diferentes estados de oxidação das vacâncias de oxigênio pode ser observada por espectroscopia EPR (do inglês Electron Paramagnetic Resonance), a qual é uma excelente ferramenta para identificar e monitorar qualitativamente complexos de vacâncias de oxigênio⁷.

O resultado da espectroscopia XANES para os pós desorganizados indicaram que defeitos na rede estão ligados a defeitos estruturais, mais especificamente, “clusters” deficientes em oxigênio, $[TiO_5 \cdot V_O^Z]$ e $[SrO_{11} \cdot V_O^Z]$. A espectroscopia EPR confirmou a presença de “clusters” paramagnéticos $[TiO_5 \cdot V_O]$ e $[SrO_{11} \cdot V_O]$. Os cálculos quânticos indicaram que houve a formação de estados localizados dentro do “band gap”, que reduzem as suas energias. Com o aumento da ordem estrutural, o “band gap” também aumenta. Estas observações confirmaram que a FL é diretamente associada com estados localizados dentro do “band gap” e que o grau de ordem-desordem muda esses estados localizados. O aumento da desordem na rede está associado com a presença de clusters $[TiO_5 \cdot V_O]$ e $[SrO_{11} \cdot V_O]$; e estes estão inseridos profundamente no “band gap”, levando à emissão fotoluminescente na região verde-amarelo-vermelho. Assim,

clusters $[TiO_5 \cdot V_O]$ e $[SrO_{11} \cdot V_O]$ estão relacionados a defeitos rasos no “band gap” e levam a uma emissão mais forte na região violeta-azul. Com o aumento da ordem na rede, esses defeitos desaparecem e a emissão FL é muita baixa. Dessa forma, os pós organizados com estruturas quase perfeitas não permitem a criação de defeitos extrínsecos e apresentam FL muito baixa a temperatura ambiente.

Vários estudos^{45,118-123} foram relatados sobre a FL de pós de $SrTiO_3:Pr^{3+}$. A adição de Al^{3+} ou Ga^{3+} nesta estrutura aumentou consideravelmente a intensidade da emissão FL¹²². Dependendo do material hospedeiro a luminescência do Pr^{3+} pôde ser observada na região do verde ou vermelho. No sistema $SrTiO_3:Pr^{3+},Al^{3+}$ o processo de emissão se deu primeiro pela absorção de radiação de excitação pelos defeitos na rede associados com os íons Al^{3+} , os quais transferiram a energia para os íons Pr^{3+} , que em seguida, emitiram radiação.

Para compensar a carga positiva extra gerada na rede do $SrTiO_3$ quando Sr^{2+} foi substituído por Pr^{3+} , um segundo dopante (Mg^{2+} e/ou Zn^{2+}) foi adicionado no sítio do Ti^{4+} , produzindo vacâncias de oxigênio. RYU et al.¹²⁰ sintetizaram pós de $SrTiO_3:Pr^{3+}$ co-dopado com Mg^{2+} e Zn^{2+} e propuseram um esquema dos níveis de energia do íon Pr^{3+} e dos níveis de defeitos em relação à banda de valência e à banda de condução do $SrTiO_3$. Os níveis de energia $^3P_{0,1,2}$ estão mais próximos do topo da banda de condução e, portanto, mais perto também dos níveis de energia dos defeitos relacionados aos íons co-dopantes. Essa proximidade favorece a transferência de energia e, conseqüentemente, a emissão de luz vermelha, neste caso.

KAN et al.⁴⁸ investigaram a fotoluminescência de cristais de $SrTiO_3$ dopados com Nb^{5+} e La^{3+} . Luz azul (430 nm) foi emitida a partir destes cristais a temperatura ambiente, enquanto que nenhuma emissão foi observada para o cristal de $SrTiO_3$ não dopado. Os autores concluíram que a luminescência apareceu independentemente dos tipos de defeitos, que são os defeitos nos sítios catiônicos (as substituições de La^{3+} e Nb^{5+} nos sítios A e B, respectivamente, da perovskita) e os defeitos no sítio aniônico (deficiência de oxigênio). Ambos os tipos de defeitos inseriram portadores de elétrons extras nos orbitais $3d$ do Ti^{4+} vazios (banda de condução), e esses portadores foram responsáveis pela emissão de luz azul do $SrTiO_3$. Os elétrons na banda de condução se recombinaram com os buracos dentro do gap. Como resultado, luz azul foi emitida.

JIANG et al.³⁸ estudaram o efeito da concentração e da substituição de Eu^{3+} em cerâmicas de $SrTiO_3$. A substituição foi feita em ambos os sítios da perovskita e em cada um deles em separado. Os espectros de fotoluminescência apresentam dois picos de emissão, em 590 e 615 nm, atribuídos a duas das transições do íon Eu^{3+} . Foi observado que a intensidade FL diminuiu

muito quando a substituição aconteceu em cada um dos sítios em separado. Os autores atribuíram este fato aos defeitos, tais como vacâncias de estrôncio ou de oxigênio, que foram gerados inevitavelmente durante a preparação das amostras.

Trabalhos desenvolvidos por LONGO et al. têm se destacado pelos esforços para explicar a propriedade FL em materiais que apresentam estrutura perovskita desordenada. Vários desses trabalhos já foram discutidos aqui^{1,3-7,49,50}. Baseado em resultados experimentais mais recentes de estudos de absorção de raios-X (EXAFS e XANES) de SrTiO₃ e cálculos teóricos realizados por este grupo está estabelecido que a emissão FL a temperatura ambiente em perovskitas origina-se principalmente a partir da desordem estrutural a curto-alcance⁹⁰. Tal desordem estrutural resultará em uma estrutura de “band gap” não uniforme em que os elétrons e buracos podem ser aprisionados. Assim, a FL pode ser atribuída à recombinação radiativa entre elétrons e buracos aprisionados. Se elétrons nesses níveis dentro do “band gap” se recombinam com os buracos na banda de valência, várias linhas de emissão FL na região do visível aparecem. Durante o processo FL a ordem a longo-alcance que caracteriza a estrutura cristalina permanece. Contudo, o processo de quebra de simetria acontece a curta ordem, envolvendo dois clusters, ou seja, distorções estruturais associadas a mudanças na coordenação dos sítios A e B, [BO₅] e [BO₆], [AO₁₁] e [AO₁₂]. Além da inclinação a curto-alcance dos clusters [BO₆] e [AO₁₂]. A presença desses clusters distorcidos produz um desbalanceamento de carga que pode levar ao aprisionamento dos buracos nos estados localizados. Os clusters distorcidos levam a uma distorção na rede que é propagada ao longo do material, deslocando os clusters vizinhos para longe das suas posições ideais. Esses movimentos podem ser induzidos dentro da rede do cristal pela irradiação durante as medidas e este movimento cooperativo anisotrópico leva a propriedade FL.

Recentemente, GRACIA et al.⁸⁸ realizaram um estudo teórico sobre a FL do SrTiO₃ com o objetivo de entender o processo FL durante o processo de excitação. Para tanto, os cálculos foram realizados para os estados fundamental e excitado das estruturas cúbica e tetragonal do SrTiO₃. Com base nos resultados observados, os autores sugeriram que a FL no SrTiO₃ não dopado resulta da presença dos estados eletrônicos excitados das duas estruturas como consequência da distorção dos clusters [TiO₆] e [SrO₁₂]. Essa distorção local modifica não somente os comprimentos das ligações, mas também induz mudança notáveis na estrutura alterando assim a interação entre as distribuições eletrônicas nos átomos da célula. Esses resultados indicam fortemente que a existência de distorções tetragonais na estrutura cúbica do SrTiO₃ é necessária para a formação do estado excitado. Esse processo de quebra de simetria,

associado aos efeitos de ordem-desordem, é uma condição necessária para a emissão FL. Além disso, o estudo também mostrou que o dipolo já está formado antes mesmo da excitação ocorrer, como sugeriam os trabalhos anteriores.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo Geral

Avaliar a estrutura a curto e longo alcance e a emissão fotoluminescente em pós à base de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3\text{:Nd}$, obtido pelo método dos precursores poliméricos.

2.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar pós nas composições $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,01; 0,02$ e $0,04$) e $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$;
- Verificar a influência da adição de neodímio em substituição ao Ti^{4+} (formador da rede) e ao Sr^{2+} (modificador da rede);
- Caracterizar estruturalmente os materiais obtidos;
- Avaliar a influência da estrutura no fenômeno fotoluminescente.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.3.1 Preparação do Citrato de Titânio

O citrato de titânio foi preparado com uma relação de 3,0 mols de ácido cítrico para 1,0 mol de metal, para garantir que todo metal participe da formação do citrato. Em um béquer, sob agitação e aquecimento a 50 °C, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada. Após a total dissolução do ácido cítrico, foi adicionado, lentamente, o isopropóxido de titânio, formando um precipitado branco, que foi dissolvido antes de uma nova adição de isopropóxido.

O volume inicial da solução foi mantido com a adição de água destilada, sempre que necessário. Uma vez adicionado todo o isopropóxido de titânio, dando origem a uma solução transparente com coloração amarelada, a mesma foi filtrada e armazenada para posterior utilização. A concentração de titânio foi determinada por gravimetria.

2.3.2 Síntese e caracterização dos pós

Os precursores utilizados na síntese do SrTiO₃ puro e dopado estão descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.2 Precursores utilizados na síntese dos compostos de SrTiO₃

Reagente	Fórmula Química	MM (g.mol ⁻¹)	Fornecedor	Pureza
Isopropóxido de Titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	284,26	Hulls – AG	97,0 – 98,0%
Nitrato de Estrôncio	Sr(NO ₃) ₂	211,63	Vetec	99,0 %
Óxido de Neodímio	Nd ₂ O ₃	336,48	Merck	-
Etileno Glicol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	Vetec	99,0 %
Ácido Cítrico	C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O	192,13	Cargill	99,5 %

O SrTiO₃ foi sintetizado na sua forma pura e dopada com Nd. A inserção de Nd se deu por duas formas diferentes: SrTi_{1-x}Nd_xO₃ para x = 0,01; 0,02 e 0,04 e Sr_{1-x}Nd_xTiO₃ para x = 0,01. Para a síntese do pó não dopado, em um béquer sob agitação, foram adicionados citrato de titânio, ácido cítrico, nitrato de estrôncio e por último o etileno glicol. A proporção em massa utilizada foi de 60:40 ácido cítrico:etileno glicol. No caso da síntese com substituição de Ti por Nd, antes da adição do sal de estrôncio a temperatura foi elevada a 90 °C para a adição do óxido de neodímio. Para a síntese de substituição de Sr por Nd, esta etapa (adição de neodímio) se deu após a adição do sal de estrôncio. Nos três casos, quando todos os reagentes foram adicionados a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 110 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico chamado de resina, que permaneceu na capela evaporando até a redução do volume inicial à metade. O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por trinta minutos. Esta calcinação decompõe o polímero dando origem a uma resina expandida, que é constituída por um material semi-carbonizado. O aquecimento para calcinação primária foi realizado de forma gradativa. Este pó precursor foi retirado do béquer, desagregado com o auxílio de um almofariz, e passado numa peneira de 100 mesh.

Depois desta primeira calcinação, os pós precursores foram submetidos a um processo de moagem em meio alcoólico por 4 h em um moinho tipo atritor. Uma outra calcinação foi realizada em atmosfera de oxigênio com um fluxo de 2 mL.min⁻¹ a 250 °C por 12 h. Os precursores foram pulverizados e calcinados novamente em atmosfera de oxigênio a 300 °C por 12 h. O fluxograma desta síntese é descrito na Figura 2.7.

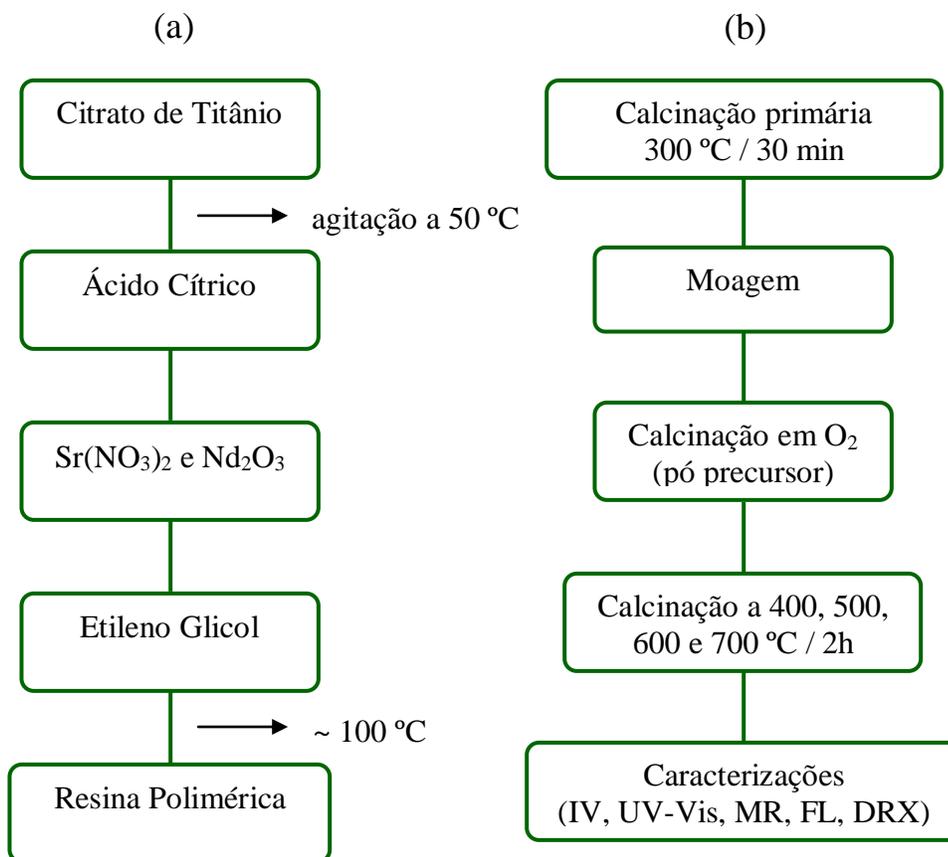


Figura 2.7 Fluxograma da Síntese de SrTiO₃:Nd: (a) Síntese da resina e (b) tratamento térmico

Os pós precursores foram tratados em ar a 400, 500, 600 e 700 °C por 2h, apenas o pó não dopado foi tratado também a 550 °C. Em seguida, eles foram pulverizados e passados em peneira 270 mesh. A partir de então, as amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), espectroscopia micro Raman (MR), espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, espectroscopia de fotoluminescência e difração de raios X (DRX). Refinamento Rietveld foi feito nas amostras não dopadas tratadas a 550, 600 e 700 °C e nas amostras dopadas tratadas a 700 °C.

- Os espectros de infravermelho foram coletados em um espectrofotômetro VARIAN, modelo 3100, na região de 2000 – 400 cm⁻¹ utilizando pastilhas de KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Análise da UFPB.

- As análises de espectroscopia micro Raman foram realizadas a temperatura ambiente:
 - em um espectrofotômetro Renishaw RM 2000, usando um laser de íons argônio, de comprimento de onda de 488 nm, na região de 150 – 1000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Instituto de Física da USP.
 - em um espectrofotômetro Jobin – Yvon 6400, usando um laser de Ar – Kr, de comprimento de onda de 647 nm, na região de 150 – 1200 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar.
- Os espectros de UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro SHIMADZU, modelo UV-2550, na região de 190 – 900 nm no modo reflectância. Os valores do gap de energia foram obtidos a partir dos espectros de absorção, de acordo com o método de Wood e Tauc¹²⁴. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) no Departamento de Química/CCEN na UFPB.
- Os espectros de Fotoluminescência foram obtidos:
 - em um monocromador duplo Jobin-Yvon, modelo U-1000, acoplado a um fotomultiplicador resfriado GaAs e um sistema convencional de contagem de fóton. Foi utilizado o comprimento de onda de excitação de 488 nm de um laser de íons argônio. Os espectros de fotoluminescência foram decompostos utilizando o método de alargamento de linhas Gaussian, que é o mais usado na literatura^{7,84,104,122,125,126}. A decomposição dos picos foi realizada usando o programa PeakFit¹²⁶. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Essas análises foram efetuadas no Departamento de Física da UFSCar.
 - Os espectros de Fotoluminescência foram obtidos utilizando-se um laser de íons Kriptônio, com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm.

- Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro, marca SIEMENS, modelo D – 5000, na região de $2\theta = 15^\circ - 75^\circ$, com passo de $0,03^\circ$ e tempo de passo de 1,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre como fonte de radiação monocromática. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) do Departamento de Engenharia Mecânica/CT da UFPB.
- Os dados de difração de raios X utilizados no refinamento Rietveld foram coletados em um difratômetro, marca RIGAKU DMAX 2500 PC, na região de $2\theta = 10 - 110^\circ$, com passo de $0,02^\circ$ e tempo de 3,0 s, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre e monocromador de grafite. O refinamento Rietveld foi realizado com o pacote GSAS (General Structure Analysis System – Programa de Larson e Von Dreele)^{127,128}. A função de perfil do pico foi modelada por deconvolução do tipo pseudo – Voigt com a função assimétrica¹²⁹. As análises foram realizadas no LIEC no Departamento de Química da UFSCar.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os resultados de espectroscopia de infravermelho são apresentados nas Figuras 2.8 a 2.14. A eliminação dos compostos de carbono e a formação da fase perovskita foram analisadas em função da temperatura e da inserção de neodímio. As vibrações entre 2000 e 800 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a grupos orgânicos do material e as vibrações em frequências menores que 1100 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a grupos inorgânicos, envolvendo o formador e o modificador de rede.

De acordo com PERRY¹³⁰, para uma perovskita ABO_3 de simetria cúbica devem existir três conjuntos de modos ativos no infravermelho triplamente degenerados de simetria F_{1u} (ν_1 -estiramento Ti – O; ν_3 -deformação O – Ti – O; ν_4 -modo de rede A – TiO_3) e um modo óptico inativo de simetria F_{2u} (ν_2 -torsional Ti – O_3). Este modo F_{2u} , entretanto, pode se tornar ativo devido a distorções na rede do cristal de uma estrutura cúbica ideal. A perturbação necessita ser somente sutil para que ocorra a perda da degenerescência em todos os modos ($F_{2u} - B_1, B_2, A_2$). Assim, ν_2 não aparece na rede não distorcida, porém está presente quando há desordem na estrutura. Dessa forma, informações acerca da organização a curto alcance podem ser extraídas a partir dos espectros de infravermelho.

Na Figura 2.8 são apresentados os espectros de infravermelho dos pós precursores. São observadas bandas bem definidas na região de 1572 e 1385 cm^{-1} atribuídas às frequências de vibrações de estiramento de carboxilas no éster, $\nu(\text{C} = \text{O})$ e $\nu(\text{C} - \text{O})$, respectivamente, sendo relacionado a um complexo bidentado¹³¹. As bandas 1770, 1460, 1384 (sobrepostas às bandas de éster), 1070 e 860 cm^{-1} foram atribuídas à presença de carbonato de estrôncio, que deve estar presente como fase secundária¹³². Apenas o precursor de $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ não apresenta as bandas correspondentes às vibrações de carbonato. Uma banda larga e indefinida pode ser observada entre 800 e 400 cm^{-1} . Esta é a região das vibrações ν_1 e ν_2 , correspondentes às ligações metal – oxigênio, o que indica que a perovskita está desorganizada a curto alcance.

Os pós precursores foram calcinados posteriormente a 400, 500, 600 e 700 °C por 2 h. As Figuras 2.9 e 2.10 apresentam os espectros de infravermelho das amostras calcinadas a 400 e 500 °C. Observa-se uma diminuição contínua nas intensidades das bandas relacionadas a ésteres. Com isso, a banda centrada em 1460 cm^{-1} fica mais definida. Uma banda atribuída à água foi

observada a 1630 cm^{-1} para as amostras dopadas com maiores concentrações de neodímio, depois da calcinação a 500 °C . A partir desta temperatura, a banda larga que indica as ligações metal – oxigênio começa a se definir quando neodímio é adicionado ao sistema, $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$.

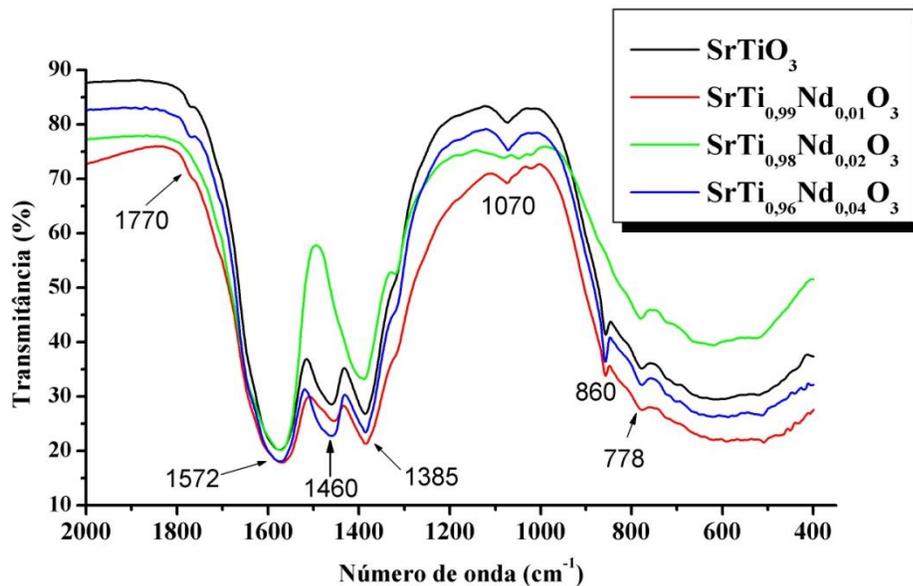


Figura 2.8 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores (300 °C por 12 h)

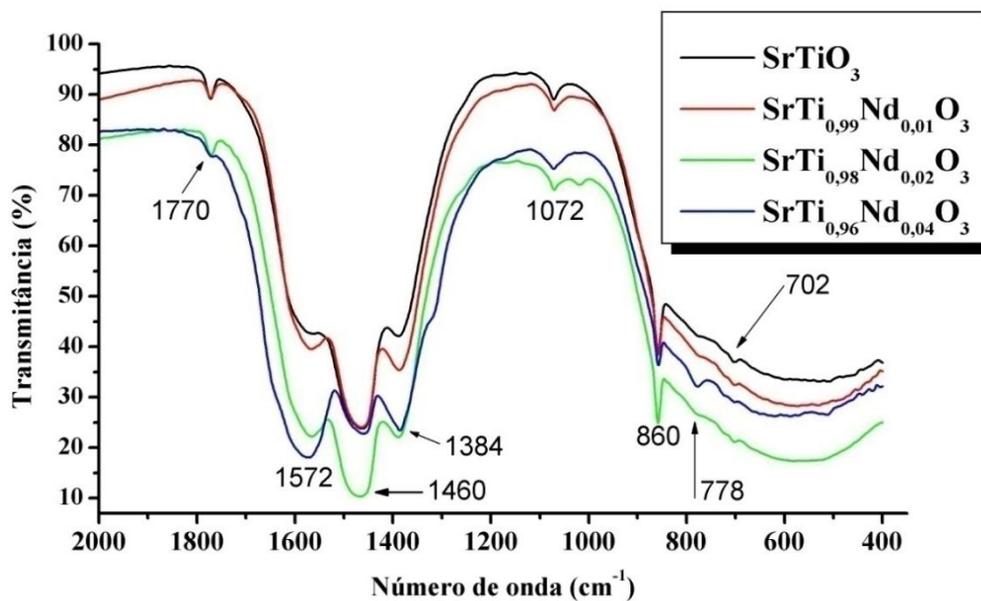


Figura 2.9 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h

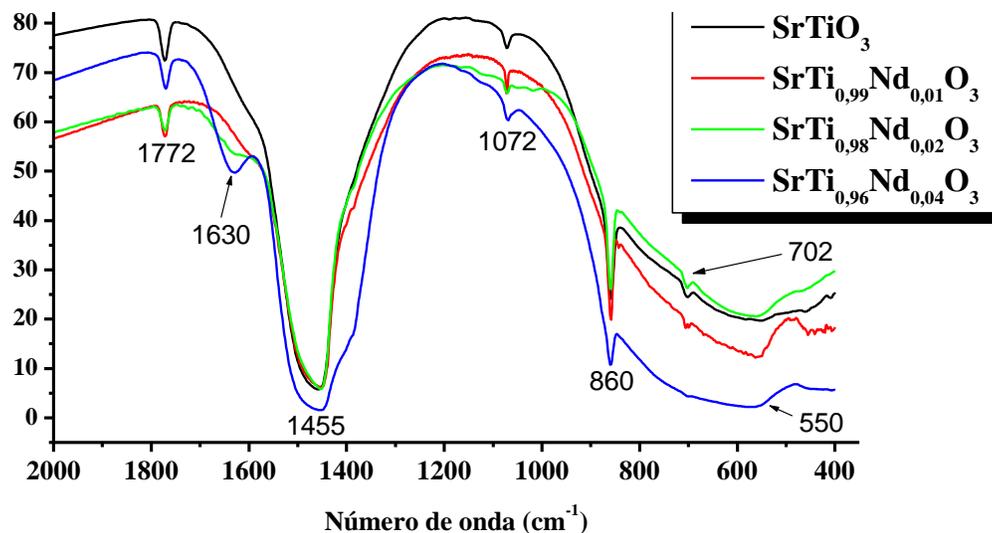


Figura 2.10 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h

Entre 300 e 500 °C, picos foram observados sobre a banda larga na região das vibrações M – O, em 778 e 702 cm^{-1} .

Os espectros na região do infravermelho para as amostras tratadas a 600 °C (Figura 2.11) mostraram que as bandas atribuídas à presença de carbonato diminuíram de intensidade, mas ainda estão presentes. Pode ser observado ainda, principalmente nas amostras calcinadas a 700 °C (Figura 2.12), que uma quantidade maior de dopagem de neodímio tornou a eliminação do carbonato mais difícil. Além do carbonato de estrôncio, o carbonato de neodímio pode ter sido formado. Por outro lado, a adição do neodímio favoreceu a organização do material, sendo possível observar a partir de 500 °C, para algumas composições, duas bandas, ν_1 e ν_3 , a primeira entre 800 e 550 cm^{-1} e a segunda abaixo de 400 cm^{-1} . Uma maior definição destas bandas foi observada para todas as amostras após calcinação a 600 °C. Por outro lado, ν_2 desapareceu indicando a redução da distorção da rede, ou seja, da desordem a curto alcance.

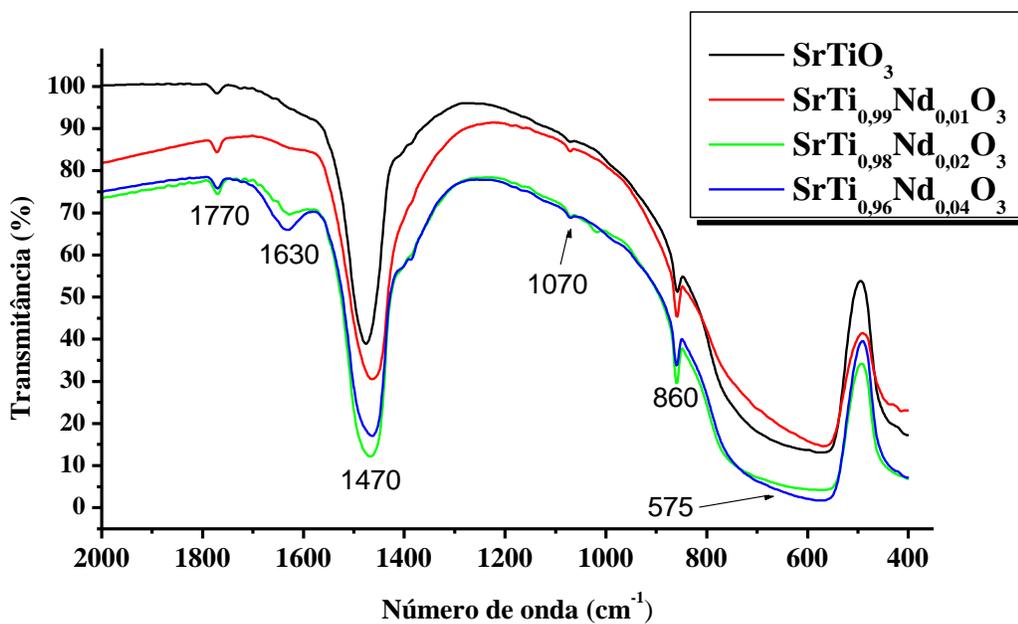


Figura 2.11 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 600 °C por 2 h

Com a calcinação a 700 °C (Fig. 2.12), não houve mudança significativa na banda Me – O, enquanto a banda de carbonato apresentou menor intensidade, na amostra pura ou com 1% de Nd³⁺. Quando a substituição foi feita no lugar do Sr²⁺, a mesma evolução foi observada (Fig. 2.13), sendo que a eliminação do carbonato foi mais perceptível.

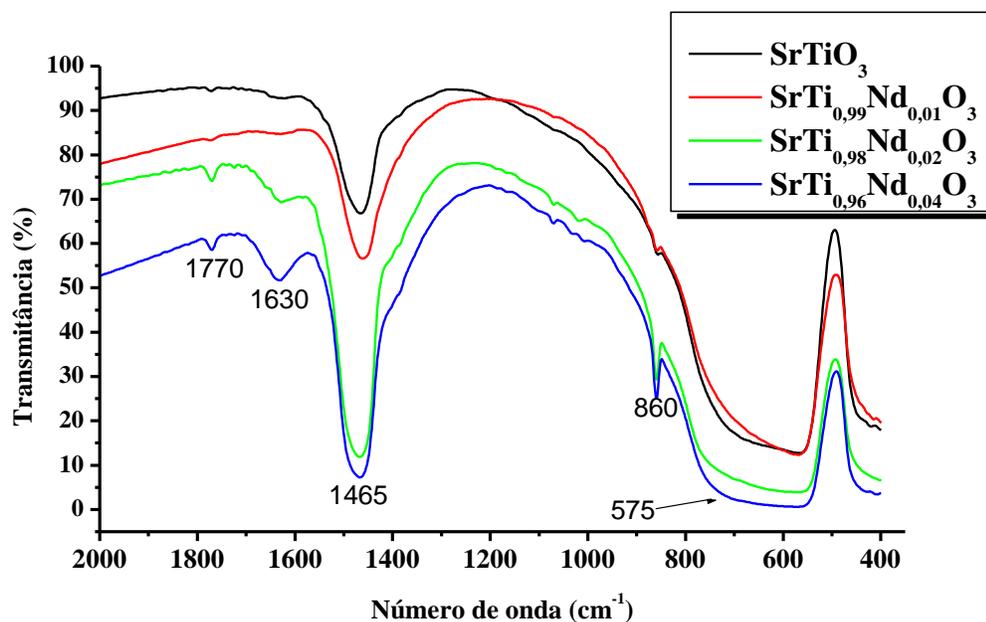


Figura 2.12 Espectros de absorção na região do infravermelho dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h

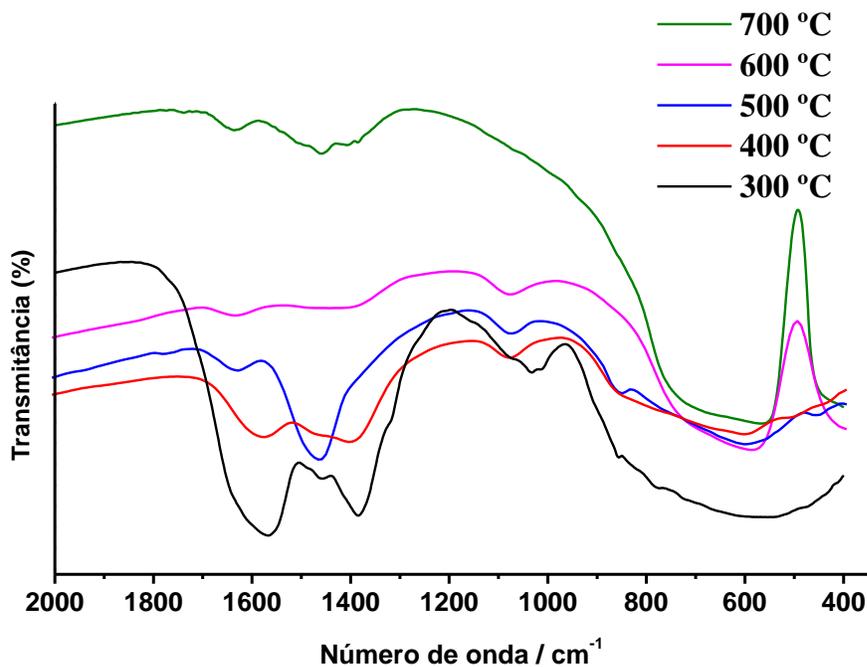


Figura 2.13 Espectros de absorção na região do infravermelho do pó precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

A eliminação de carbonato pelos diferentes sistemas foi melhor observada quando os pós precursores foram calcinados a 700 °C (Figura 2.14). A intensidade da banda mais forte, em

aproximadamente 1460 cm^{-1} , diminuiu consideravelmente quando neodímio substituiu o estrôncio. Além disso, as bandas em 1770 e 860 cm^{-1} desapareceram. Estas observações estão de acordo com os resultados obtidos pela análise térmica, que mostraram a maior facilidade deste sistema em eliminar o carbonato, mesmo que ele tenha sido formado em maior quantidade a baixas temperaturas.

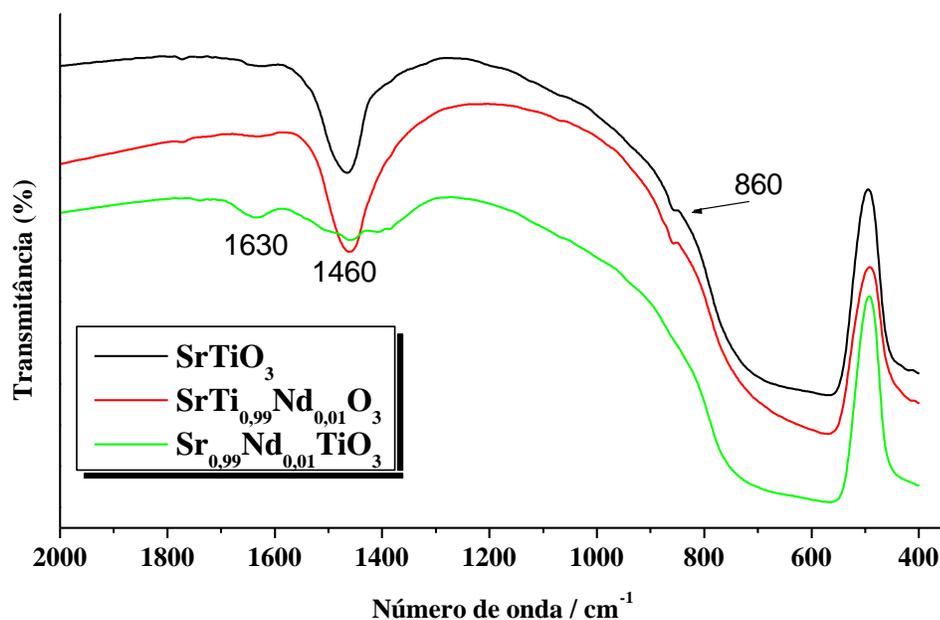


Figura 2.14 Espectros de infravermelho do pós precursores calcinados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4.2 Espectroscopia de absorção na região do UV – Vis

A Figura 2.15 apresenta os espectros de absorção do pó precursor de SrTiO₃ ($300\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 12 h) e após calcinações a diferentes temperaturas. A cauda de absorção, chamada cauda de Urbach, é observada para o pó precursor e para o mesmo calcinado a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. A partir de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, o material apresenta uma curva típica de um semicondutor cristalino. A ausência da cauda de Urbach indica a organização do material a curto alcance.

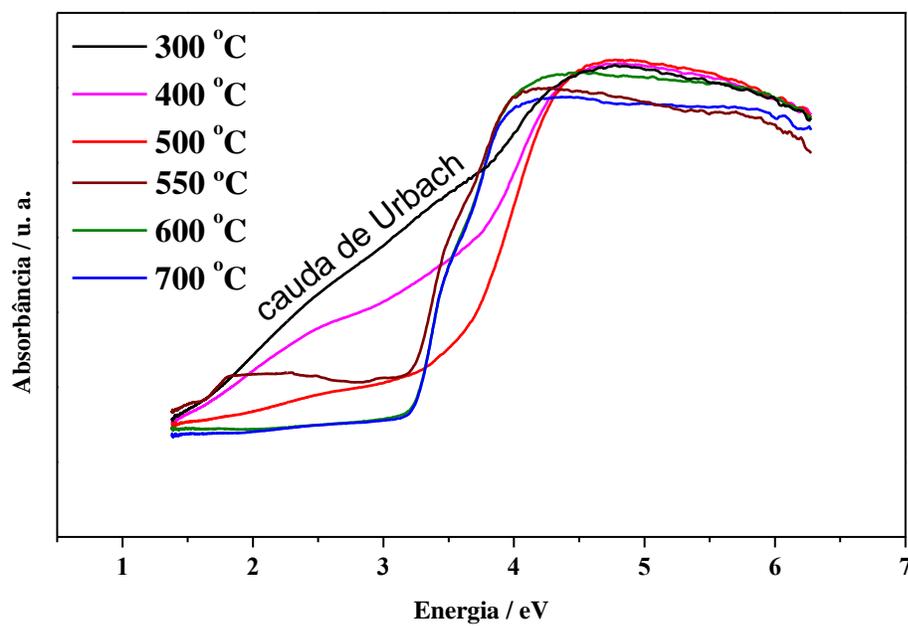


Figura 2.15 Espectros de absorção na região do UV – Vis do SrTiO₃ calcinado a diferentes temperaturas

Pode ser observado que os pós precursores (Figura 2.16) apresentam um alto grau de desordem estrutural a curto alcance, como indicado pela cauda de Urbach. A calcinação dos pós a 400 °C proporciona a gradativa eliminação da matéria orgânica, porém os sistemas ainda permanecem desorganizados. A partir de 500 °C, todas as amostras já apresentam certo grau de ordem, a qual aumenta com o aumento da temperatura de calcinação. Esse resultado está de acordo com os dados de espectroscopia de infravermelho, que apresentam o início da organização das bandas metal-oxigênio nesta temperatura. Este comportamento é observado nas Figuras 2.17 a 2.20.

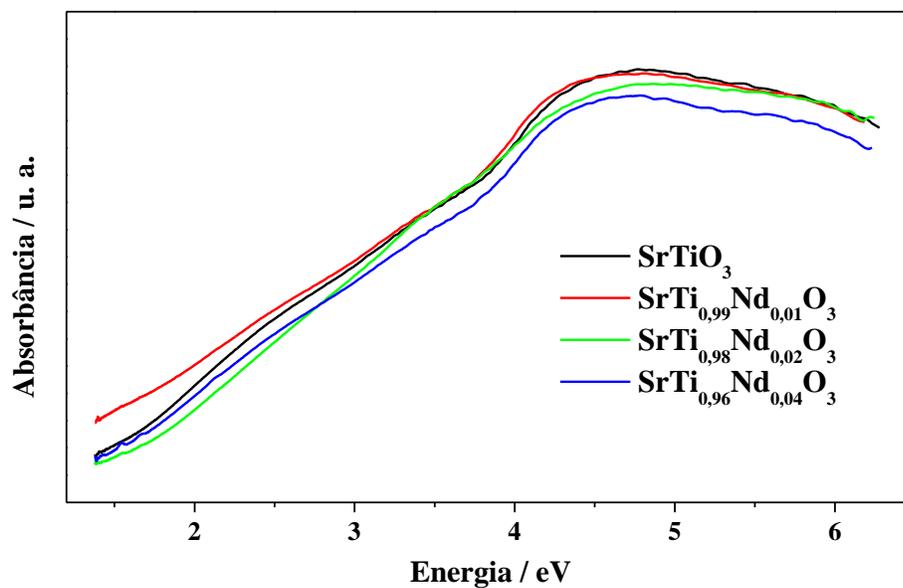


Figura 2.16 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores

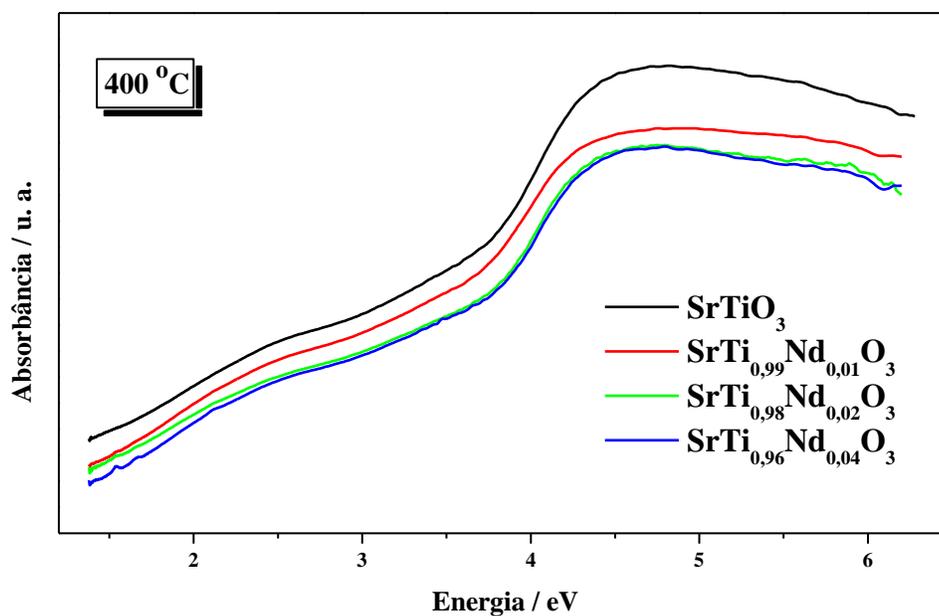


Figura 2.17 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h

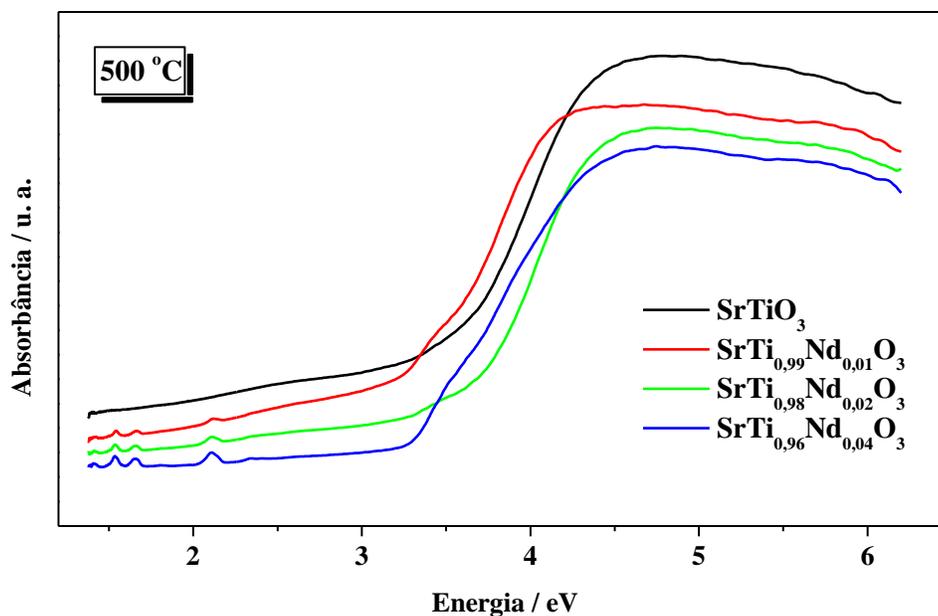


Figura 2.18 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h

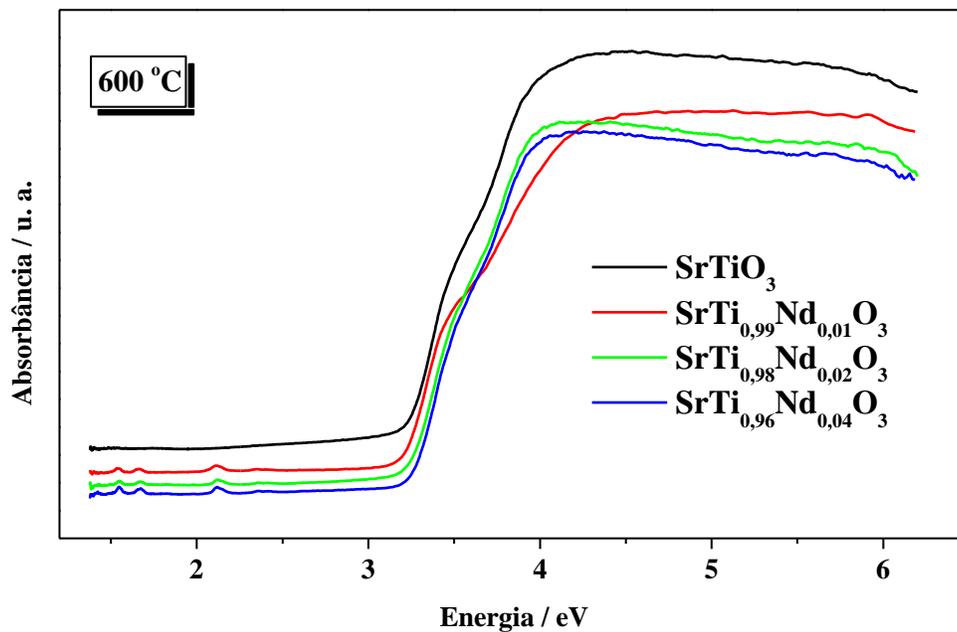


Figura 2.19 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 600 °C por 2 h

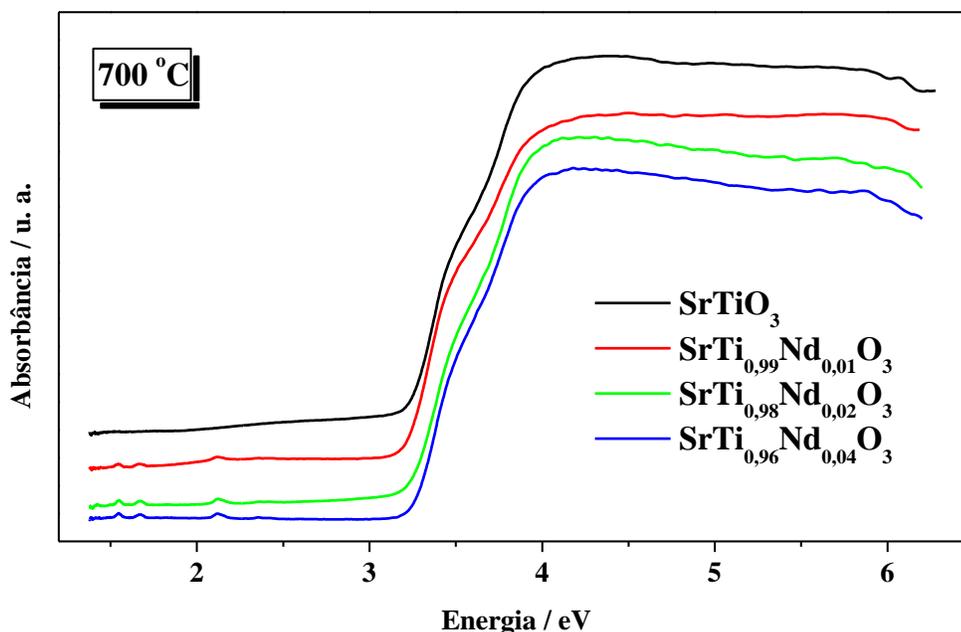


Figura 2.20 Espectros de absorção na região do UV – Vis dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h

As bandas oriundas das transições intraconfiguracionais do Nd^{3+} já podem ser observadas no pó precursor de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ (Figura 2.16), em que é possível notar algumas transições na região do visível, uma vez que nem titânio, nem estrôncio mostram transições nesta região. A partir de 500 °C, estas transições são observadas para todas as composições, sendo relativamente mais intensas, quando maiores concentrações de Nd^{3+} estão presentes.

Essas bandas são melhor observadas fazendo-se uma análise mais detalhada das curvas UV–Vis (Figuras 2.21 a 2.23), as quais foram ampliadas na região de 1,5 a 3,2 eV (entre 400 e 850 nm, aproximadamente).

Para a composição $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ (Figura 2.21), a partir de 500 °C os espectros apresentam transições referentes ao íon Nd^{3+} em 1,54 eV (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$), 1,66 eV (${}^4\text{I}_{9/4} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2} + {}^4\text{S}_{3/2}$) e 2,12 eV (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$). Transições em 1,59 eV, 1,83 eV (${}^4\text{I}_{9/4} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$) e na região de 2,35 – 2,42 eV (${}^4\text{I}_{9/4} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2} + {}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{K}_{13/2}$) só são observadas a partir de 600 °C. Essas cinco transições são comuns a todas as composições, porém não são observadas em todas as temperaturas de calcinação.

A Figura 2.22 mostra os espectros de absorção na região do UV-Vis para a composição $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$. Além dos anteriormente citados, um outro pico de absorção é observado na região de 1,50 eV, nas amostras calcinadas a 600 e 700 °C, que permanece mesmo com uma concentração maior de dopagem, porém apenas quando a amostra é calcinada a 700 °C. Para esta

composição, $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ (Figura 2.23), a absorção em 1,59 eV não é mais observada, mas ocorre uma absorção muito pouco intensa na região de 1,98 eV ($^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^2\text{H}_{11/2}$) nas temperaturas de 600 e 700 °C. Além disso, um leve deslocamento para menores energias é observado nos picos dos espectros a 500 °C quando comparado com os espectros das outras temperaturas, os quais não mudam. No entanto, este comportamento pode estar relacionado com a organização do material, pois a 600 °C a estrutura parece atingir certo grau de ordem a curto alcance e não muda mais com o aumento da temperatura. Todas as transições eletrônicas f-f do Nd^{3+} observadas estão de acordo com o reportado na literatura^{133,134}.

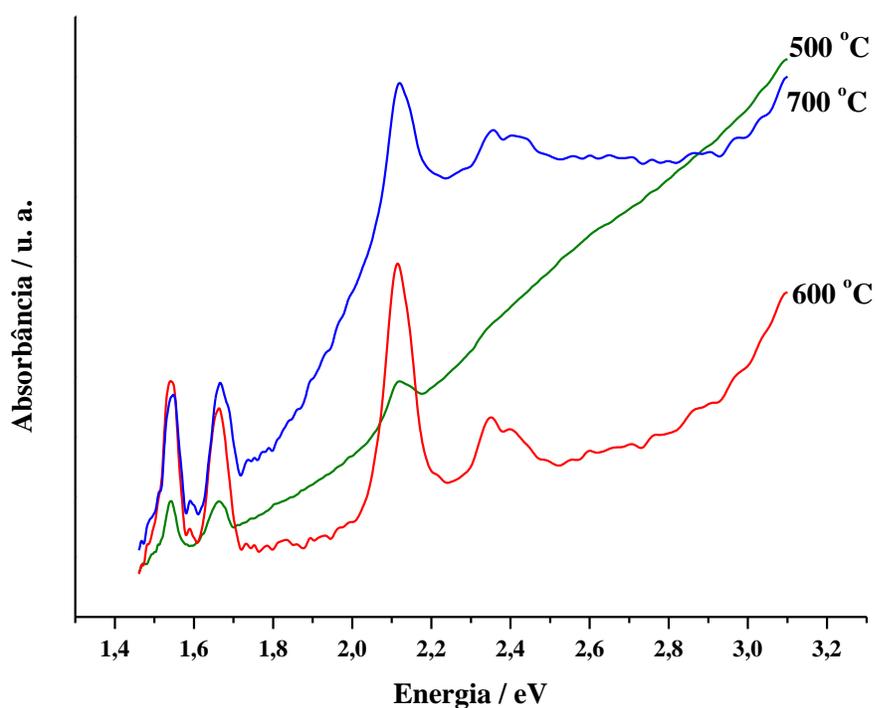


Figura 2.21 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

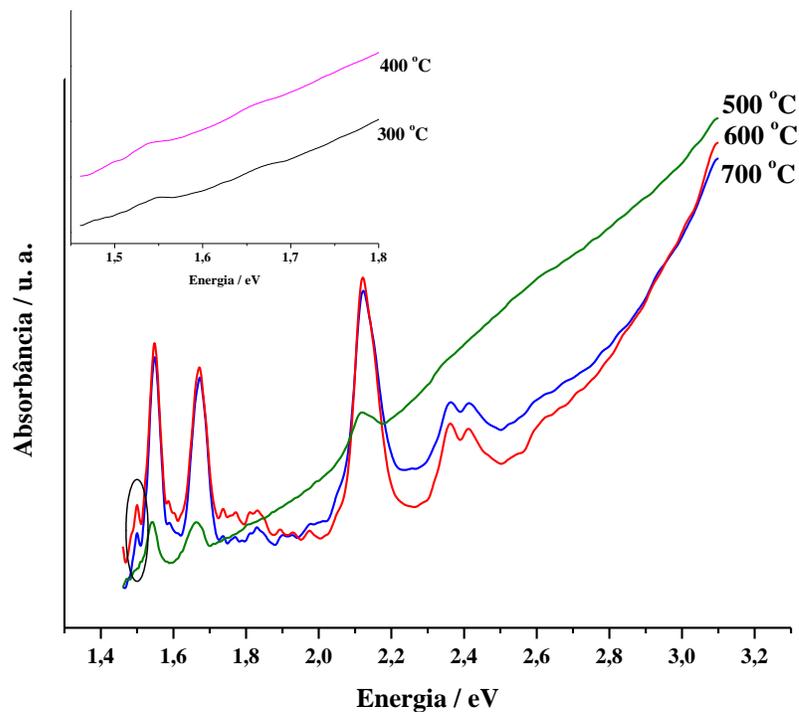


Figura 2.22 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

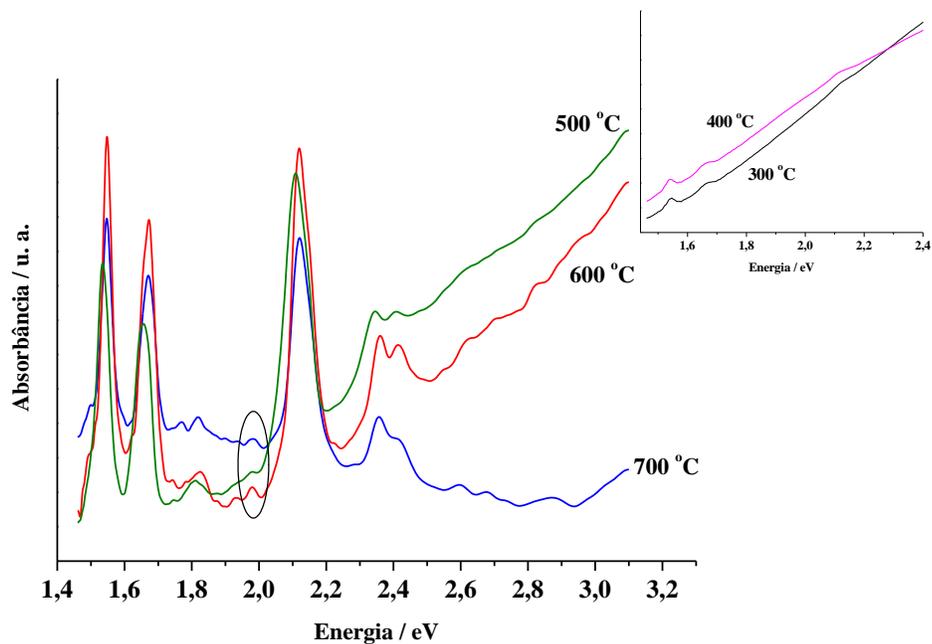


Figura 2.23 Detalhamento dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

Os espectros de absorção para o pós precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ são mostrados na Figura 2.24. As amostras apresentam comportamento similar àquelas com substituição de neodímio por titânio. Um alto grau de organização é observado a partir de 500 °C, o que está de acordo com os resultados observados nos espectros de infravermelho. Com relação às absorções do Nd^{3+} elas são menos intensas. A absorção em 1,59 eV não é observada. Em compensação, observa-se uma transição em 1,50 eV. Os espectros detalhados com as transições do Nd^{3+} são apresentados na Figura 2.25. Os mesmos deslocamentos observados nos espectros das amostras de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ também foram observados aqui.

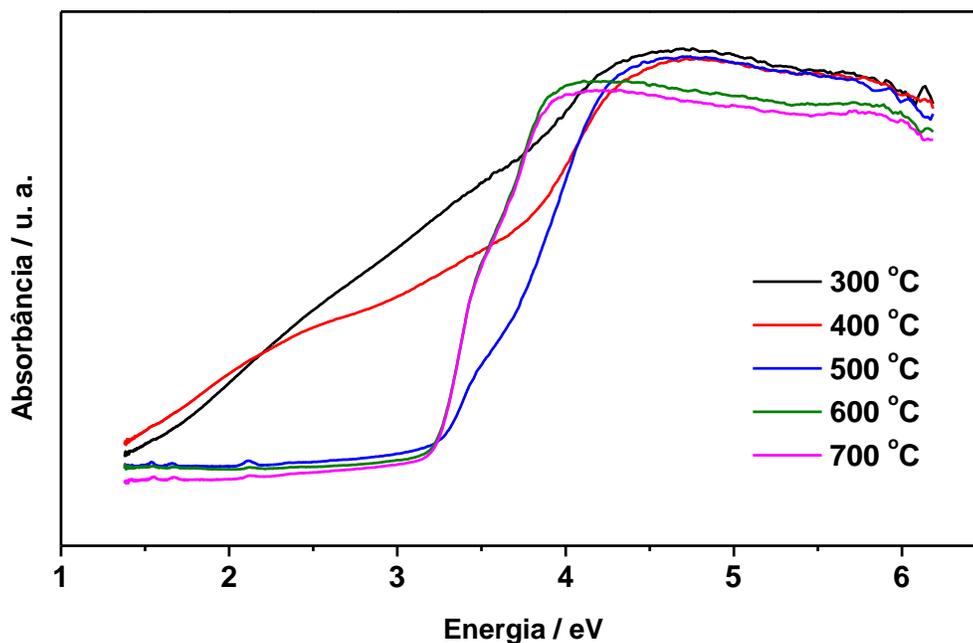


Figura 2.24 Espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

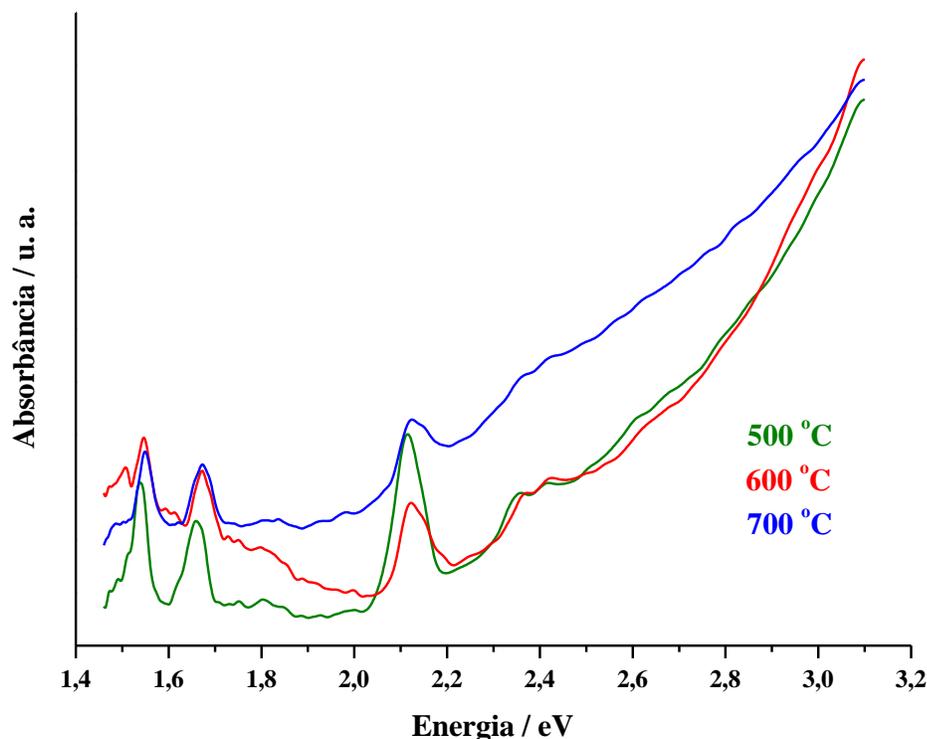


Figura 2.25 Detalhe dos espectros de absorção na região do UV – Vis do pó precursor $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas

A energia do “band gap” para estes materiais foi calculada pelo método de Wood e Tauc¹²⁴ e é apresentada na Figura 2.26. O valor dessa energia tende a aumentar com o aumento da temperatura de calcinação, pois os defeitos vão sendo eliminados, o sistema se organiza e, portanto, menos níveis energéticos estão presentes dentro do “band gap”. O SrTiO_3 apresenta um valor teórico da energia do “band gap” de 3,2 eV. Os pós precursores (300 °C) e as amostras calcinadas a 400 °C exibem energias muito baixas (< 1,5 eV), o que indica um alto grau de desordem nesses materiais. Entre 400 e 500 °C há um aumento bastante significativo na energia do “band gap” mostrando o início da organização estrutural dos sistemas, principalmente para a amostra com maior concentração de neodímio no lugar do titânio e com neodímio no lugar do estrôncio. Com o aumento da temperatura para 600 °C o valor dessas energias continua aumentando para as amostras puras e com menor quantidade de neodímio, enquanto a 700 °C não ocorrem mudanças significativas, sendo que todas as amostras permanecem com energia acima de 3,0 eV. Apenas a amostra $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ apresenta energia abaixo desta. A quantidade de Nd^{3+} influencia no valor da energia do “band gap” das amostras $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ e

$\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$, a 500 °C, indicando que a entrada deste na rede do SrTiO_3 facilita a organização do sistema, como já indicado nos espectros de infravermelho.

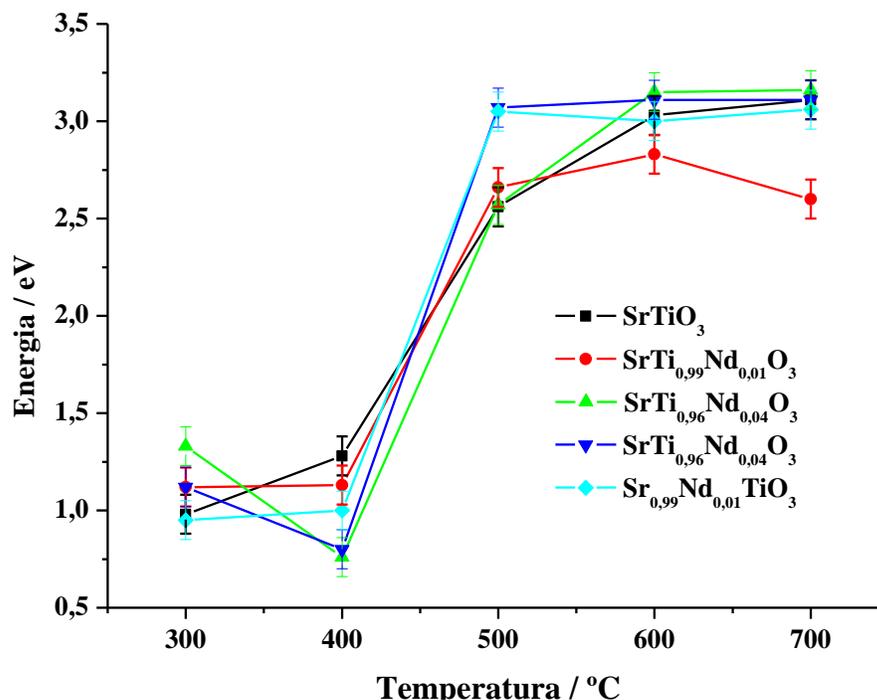


Figura 2.26 Valores de energia do band gap em função da temperatura de calcinação

Em estudos anteriores sobre o fenômeno da ordem-desordem em materiais^{4,135}, as análises de espectros XANES apontaram a coexistência de dois tipos de ambientes para os átomos de titânio, $[\text{TiO}_5]$ pirâmide de base quadrada e $[\text{TiO}_6]$ octaedro. A ordem está relacionada à presença de clusters $[\text{TiO}_6]$, enquanto a desordem pode ser atribuída à presença de clusters $[\text{TiO}_5]$ na estrutura. De acordo com LONGO et al.⁷, vacâncias de oxigênio em titanatos podem ocorrer em três diferentes estados de carga: o complexo $[\text{TiO}_5, V_{\text{O}}^X]$ que tem dois elétrons emparelhados e é neutro na rede; o complexo ionizado $[\text{TiO}_5, V_{\text{O}}^{\cdot}]$ o qual tem um elétron desemparelhado; e o complexo $[\text{TiO}_5, V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}]$, o qual não possui elétron desemparelhado e tem carga duplamente positiva em relação à rede. Elétrons e buracos podem ser aprisionados por defeitos intrínsecos do cristal no complexo do formador de rede $[\text{SrO}_{11}, V_{\text{O}}^Z]$, onde $V_{\text{O}}^Z = V_{\text{O}}^X, V_{\text{O}}^{\cdot}$ ou $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$.

2.4.3 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X para as amostras de SrTiO_3 pura e dopadas com neodímio são mostrados nas Figuras 2.27 a 2.34. Os picos para a fase perovskita foram indexados pela ficha JCPDS 35-0734.

Para os pós precursores (Figura 2.27) são observadas duas bandas largas, entre 22 e 35° e entre 40 e 50°, indicando a presença de um material com alto grau de desordem. Essas duas regiões compreendem os ângulos de difração do pico principal (32,4°) e do segundo pico mais intenso (46,5°) para a perovskita de titanato de estrôncio. Para uma quantidade de neodímio mais alta, o difratograma mostra também alguns picos referentes à fase carbonato de estrôncio, que foram indexados pela ficha JCPDS 05-0418.

Quando são calcinados a 400 °C (Figura 2.28), todos os pós precursores apresentam a fase carbonato com picos de difração já bem definidos. Esse resultado está de acordo com os espectros de infravermelho, que mostram o aumento na quantidade de carbonato na amostra calcinada a 400 °C.

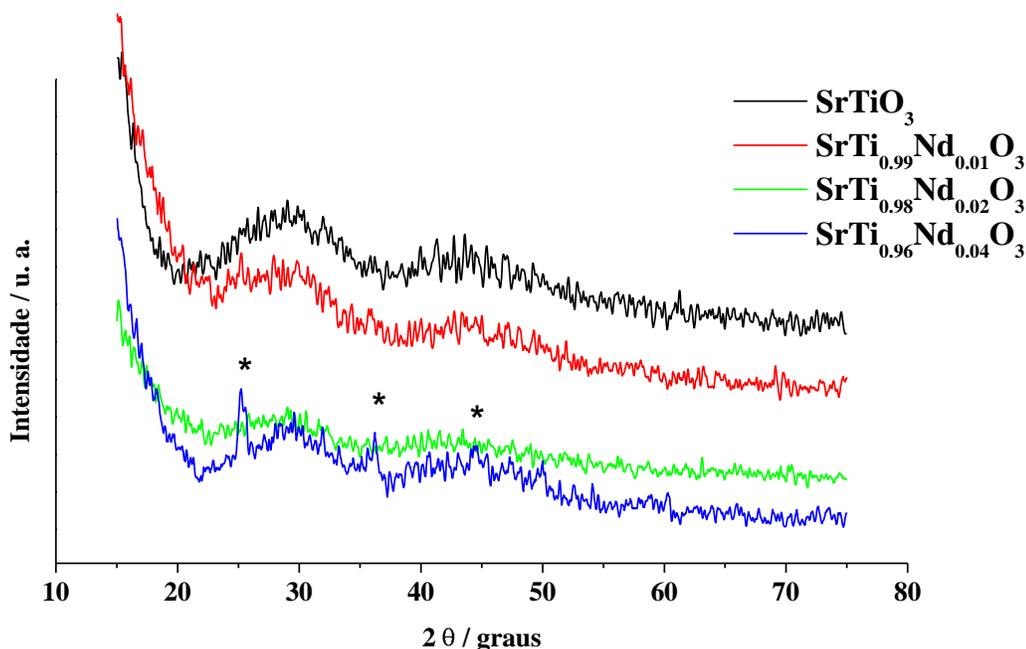


Figura 2.27 Difratogramas de raios X dos pós precursores (300 °C por 12 h); (*) SrCO_3

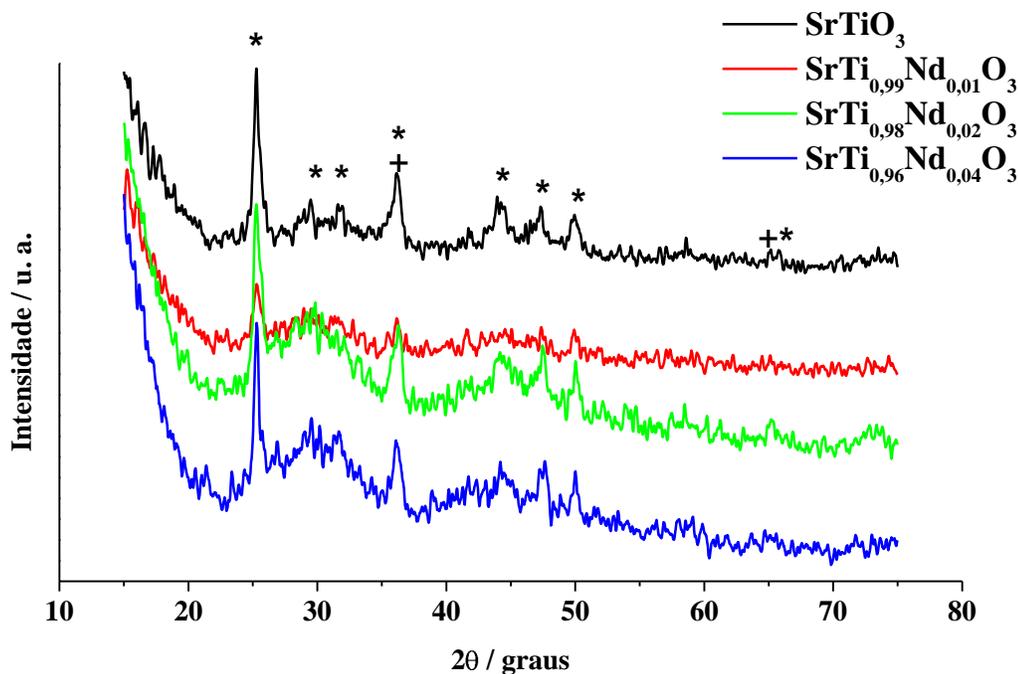


Figura 2.28 Difractogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 400 °C por 2 h; (*) SrCO₃; (+) Ti₄O₇

A 500 °C, o material não dopado ainda não apresenta picos referentes à fase SrTiO₃, somente picos de carbonato. Porém, nas amostras dopadas a fase perovskita já pode ser observada. A intensidade desses picos aumenta com o aumento da quantidade de neodímio adicionada à matriz (Figura 2.29). Neste caso, é possível observar que a entrada do neodímio na rede do SrTiO₃ favorece a organização a longo alcance, o que é melhor evidenciado em quantidades maiores de dopagem. Este resultado está de acordo com os resultados de infravermelho, onde a esta temperatura somente as amostras dopadas já começam a apresentar o início da organização a curto-alcance.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 600 °C (Figura 2.31) o pó precursor não dopado apresenta todos os picos de difração da perovskita de SrTiO₃ bastante intensos e uma diminuição considerável na intensidade dos picos de carbonato. A temperatura de calcinação foi diminuída para 550 °C (Figura 2.30) a fim de se observar mais detalhadamente o início da cristalização desse precursor. A esta temperatura o material também já apresenta um alto grau de cristalinidade.

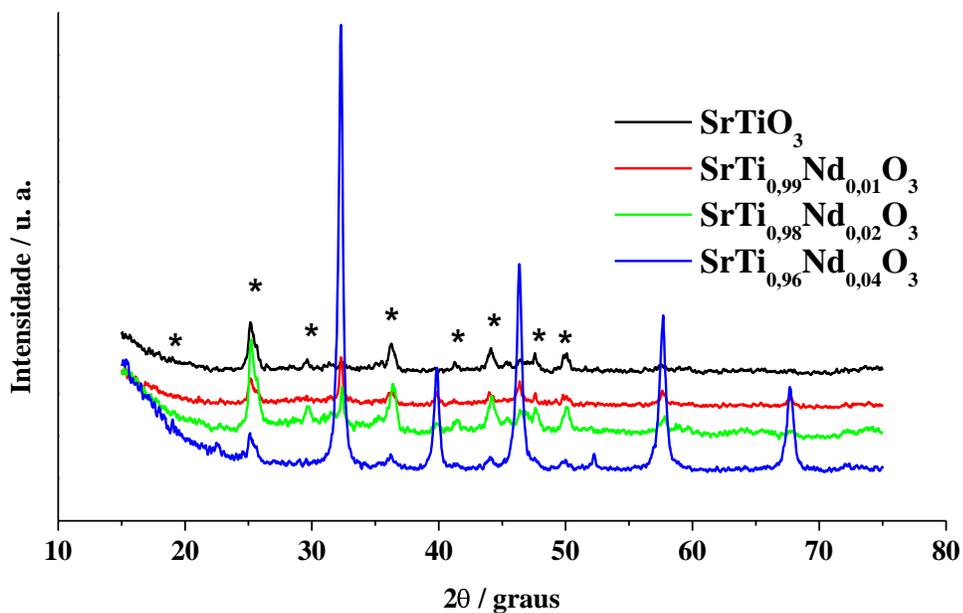


Figura 2.29 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 500 °C por 2 h; (*) SrCO_3

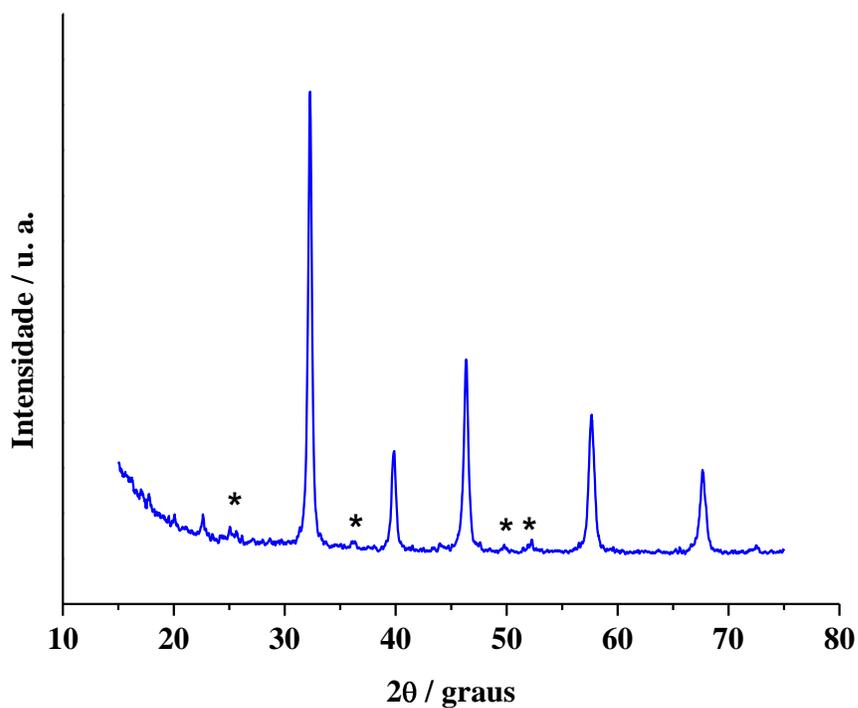


Figura 2.30 Difratoograma de raios X do pó precursor de SrTiO_3 calcinados a 550 °C por 2 h; (*) SrCO_3

Em temperaturas maiores (Figuras 2.31 e 2.32), quando as amostras já apresentam alto grau de ordem a longo alcance observa-se que tanto os picos referentes à fase SrTiO_3 quanto os de SrCO_3 , aumentam de intensidade com o aumento da quantidade de neodímio. A 700°C apenas as amostras $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ apresentam picos de carbonato. Esse comportamento indica que a inserção de neodímio favorece a formação de carbonatos e, conseqüentemente, sua eliminação se torna mais difícil. Essas observações estão de acordo com os resultados obtidos nas análises de infravermelho. Apesar disso, o neodímio favorece o processo de organização do sistema, indicando que a presença de carbonato não é prejudicial ao processo de cristalização.

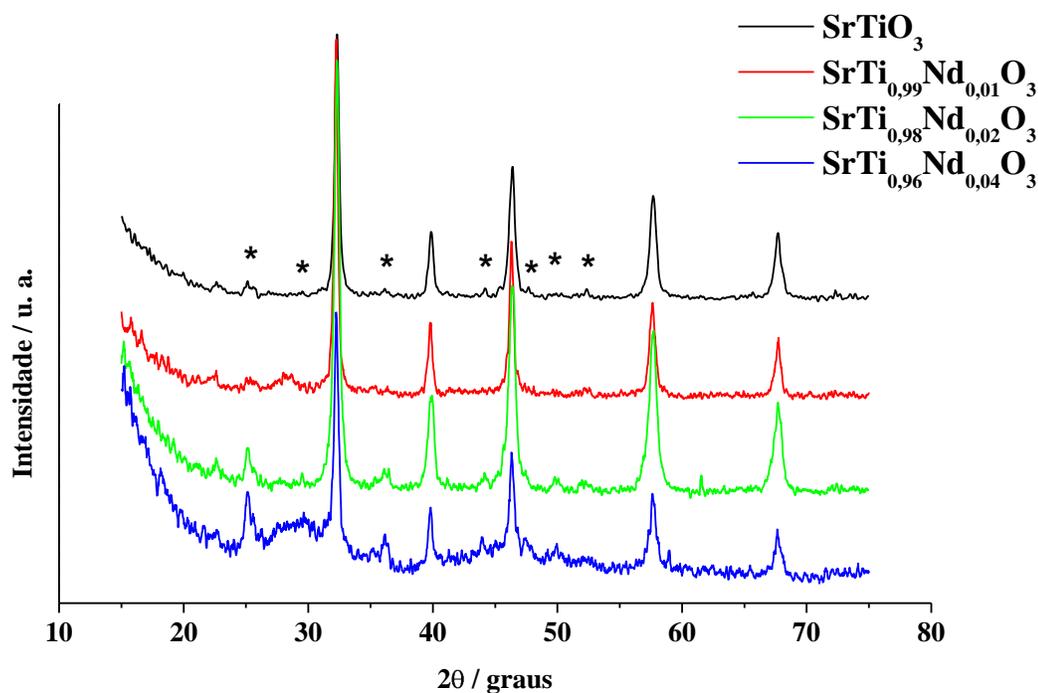


Figura 2.31 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 600°C por 2 h; (*) SrCO_3

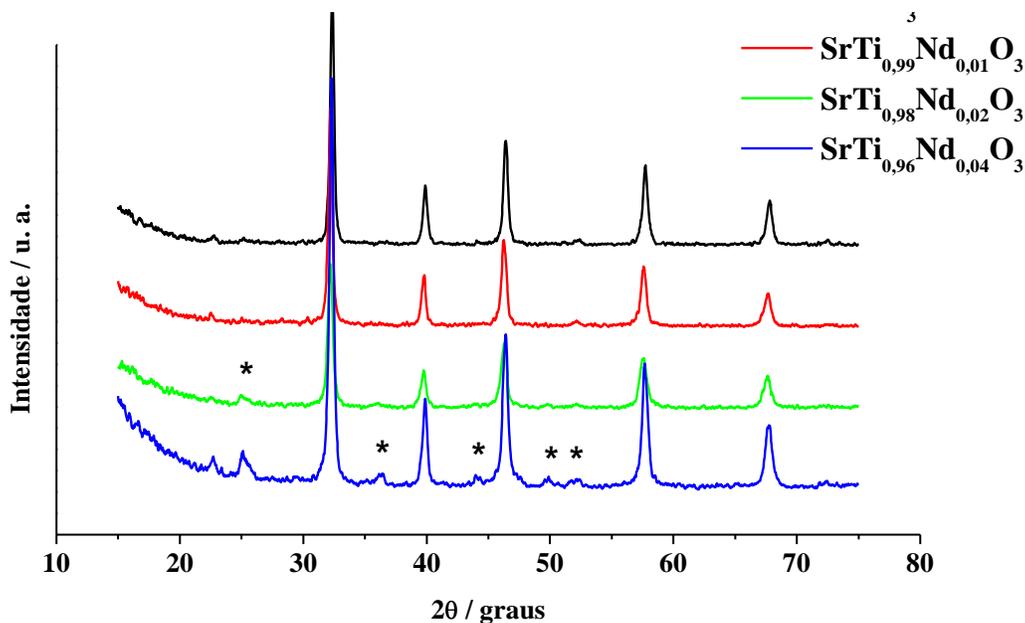


Figura 2.32 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h; (*) SrCO₃

No caso da composição $\text{Sr}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TiO}_3$, o pó precursor apresenta-se bastante desorganizado, não apresentando picos mesmo quando calcinado a 400 °C (Figura 2.33). A 500 °C são observados picos referentes à perovskita e ao carbonato de estrôncio, sendo que este último desaparece quando a amostra é calcinada a temperaturas maiores, em que só aparecem picos intensos da fase perovskita, devido à menor quantidade desse carbonato, como observado nos espectros IV. Além desse fator a inserção de neodímio em substituição ao estrôncio aumenta a cristalinidade da amostra. Pode ser verificado na Figura 2.34 que os picos de difração são melhor definidos e mais intensos para $\text{Sr}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TiO}_3$ do que para a amostra com substituição de neodímio por titânio.

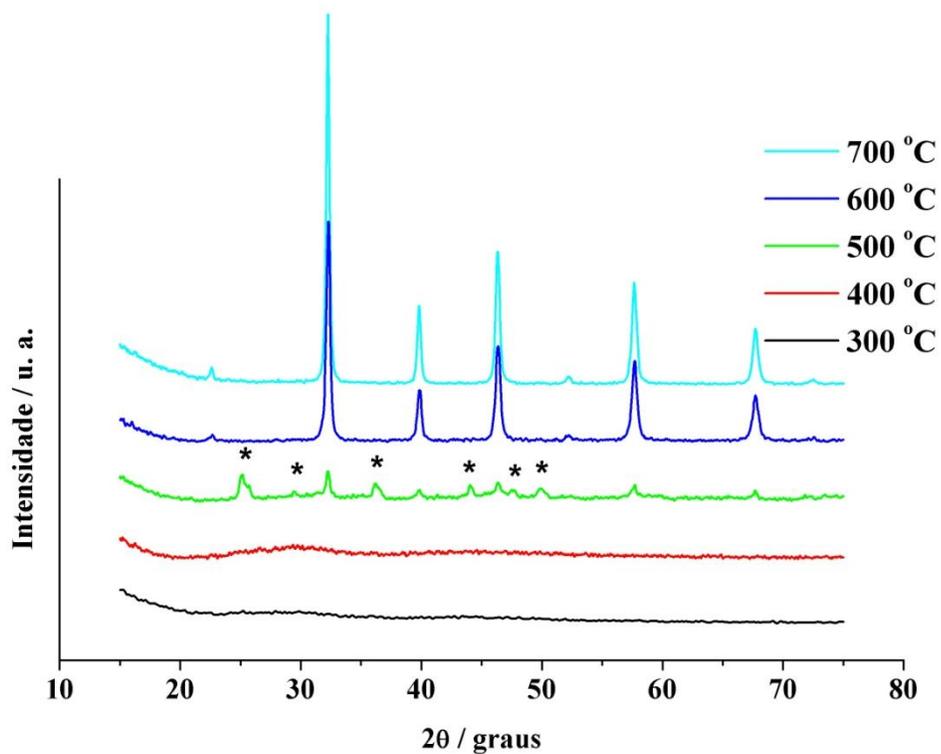


Figura 2.33 Difratoogramas de raios X do pó precursor de $\text{Sr}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TiO}_3$ calcinados a diferentes temperaturas; (*) SrCO_3

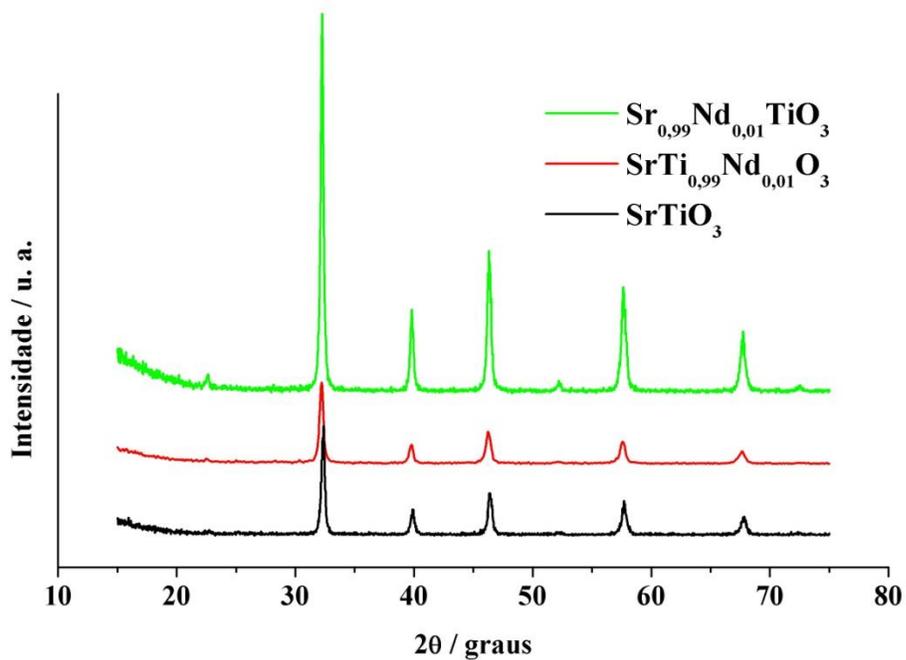
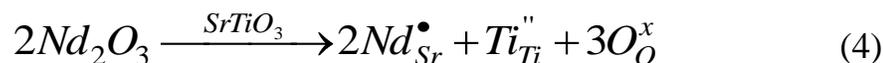
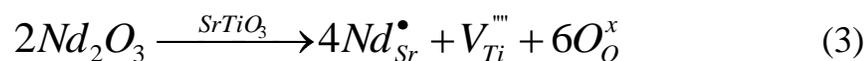
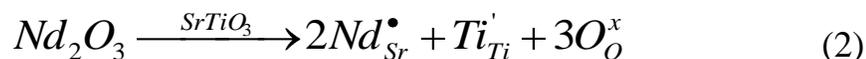
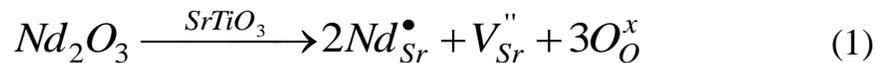


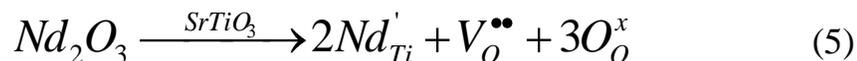
Figura 2.34 Difratoogramas de raios X dos pós precursores calcinados a 700 °C por 2 h

Este comportamento pode ser explicado, em parte, pelos tipos de defeitos formados com a inserção de neodímio na rede do SrTiO_3 . YAMAMOTO et al.¹²³ consideram em seu trabalho que

a adição de Pr^{3+} no lugar de íons alcalinos terrosos cria defeitos tais como vacância do íon alcalino terroso ou Ti^{3+} , para compensar uma carga positiva extra do Pr^{3+} . No caso do Nd^{3+} esses defeitos podem ser descritos de acordo com as Equações (1 a 5):



Por outro lado, quando Nd^{3+} substitui o Ti^{4+} cargas negativas são formadas sendo compensadas por vacâncias de oxigênio, como observado na seguinte equação:



A diminuição da cristalinidade observada neste último caso pode ser atribuída ao menor caráter covalente do Nd^{3+} em relação ao Ti^{4+} , uma vez que os octaedros de titânio são os formadores de rede.

Cálculos de Rietveld foram realizados nas amostras não dopadas tratadas a 550, 600 e 700 °C e nas amostras dopadas tratadas a 700 °C, exceto para a composição $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$. A análise dos índices de refinamento (Tabelas 2.2 e 2.3) indica que um bom refinamento foi obtido para todas as amostras, principalmente levando-se em consideração que existe uma mistura de fases. Nestas Tabelas pode ser observado que os índices de refinamento foram mantidos em uma pequena região de variação com baixos valores, indicando a boa qualidade do refinamento. Os valores de R_F foram obtidos para cada fase analisada, sendo esta uma característica do programa GSAS.

Tabela 2.2 Resultados do refinamento Rietveld para SrTiO₃

T (°C)	Fase	Parâmetro de Rede (Å)			Volume (Å ³)	R _B (%)	RWP (%)	Chi ²
		a	b	c				
550	<i>Pm3m</i>	3,908			59,672	1,82	5,24	1,77
	<i>I4/mcm</i>	5,533	7,818		239,353			
600	<i>Pm3m</i>	3,909			59,749	1,65	5,63	2,11
	<i>I4/mcm</i>	5,532	7,821		239,329			
700	<i>Pm3m</i>	3,913			59,906	1,50	5,51	1,96
	<i>I4/mcm</i>	5,528	7,813		238,739			

Tabela 2.3 Resultados do refinamento Rietveld para SrTiO₃:Nd tratados a 700 °C

Amostra	Fase	Parâmetro de Rede (Å)			Volume (Å ³)	R _B (%)	RWP (%)	Chi ² (%)
		a	c					
Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃	<i>Pm3m</i>	3,903			59,457	1,28	5,74	2,01
	<i>I4/mcm</i>	5,530	7,820		239,113			
SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃	<i>Pm3m</i>	3,911			59,836	2,59	6,51	2,37
	<i>I4/mcm</i>	5,531	7,819		239,24			
SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	<i>Pm3m</i>	3,911			59,825	1,74	5,74	1,60
	<i>I4/mcm</i>	Não observada						

Os resultados indicaram a coexistência das fases cúbica (*Pm3m*) e tetragonal (*I4/mcm*) para o SrTiO₃, em todas as temperaturas, e para as amostras dopadas, Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ e SrTi_{0,98}Nd_{0,02}O₃. O refinamento da amostra de SrTi_{0,96}Nd_{0,04}O₃ mostrou que apenas a fase cúbica está presente. Em todos os casos ainda foi observado SrCO₃. As porcentagens em massa e os valores de R_F para cada fase encontrada são listados na Tabela 2.4.

Pode ser observado que o SrCO₃ apresenta os valores mais altos de R_F, o que é correlacionado com os baixos valores de porcentagem de massa, os quais influenciam diretamente na resolução do pico difratado, prejudicando a obtenção de um bom refinamento para esta fase. Verifica-se ainda que o SrCO₃ tem a sua porcentagem em massa favorecida pela adição do dopante, principalmente quando este entra na rede em substituição ao Ti⁴⁺. Esse resultado corrobora o observado nos espectros de infravermelho dessas amostras (Fig. 2.12), em que as bandas referentes ao carbonato diminuem de intensidade consideravelmente quando Nd³⁺ substitui o Sr²⁺.

A mistura de fases (cúbica e tetragonal) para o SrTiO₃ puro foi observada em todas as temperaturas, mas sempre com maior quantidade de fase tetragonal. Os resultados indicaram que

a dopagem com Nd^{3+} influenciou no predomínio de uma ou de outra fase. Quando Nd^{3+} substituiu Ti^{4+} a porcentagem da fase tetragonal diminuiu de 74,4 para 11% no $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ e no $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ o refinamento não indicou a presença desta fase, enquanto a porcentagem da fase cúbica aumentou de 22,7 para 75,0%, e depois para 84%, respectivamente. Quando Nd^{3+} substituiu Sr^{2+} o comportamento inverso é observado: a porcentagem da fase tetragonal aumenta para 92,8% e a da cúbica diminuiu para apenas 3,2%. Isso indica que a entrada do Nd^{3+} no sítio do Sr^{2+} favorece a estrutura tetragonal. Esse resultado está de acordo com o estudo teórico realizado por DONG e LI¹³⁶ na estrutura tetragonal do SrTiO_3 dopado com Nd^{3+} , no qual foi observado que o sítio do Sr^{2+} [SrO_{12}] acomoda melhor a entrada deste dopante. Os autores mostraram que o centro tetragonal é atribuído ao [NdO_{12}] associado com um oxigênio intersticial ao longo do eixo C4.

Tabela 2.4 Porcentagem em massa e valores de R_F das fases obtidas

Amostra	Temperatura (°C)	cúbica ($Pm3m$)		tetragonal ($I4/mcm$)		SrCO_3	
		Massa (%)	R_F (%)	Massa (%)	R_F (%)	Massa (%)	R_F (%)
SrTiO_3	550	20,9	0,79	72,2	0,94	6,9	2,86
SrTiO_3	600	28,6	0,63	61,0	0,79	10,4	2,37
SrTiO_3	700	22,7	0,56	74,4	0,77	2,9	7,01
$\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$	700	3,2	0,81	92,8	0,63	4,0	0,88
$\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$	700	75,0	1,00	11,0	1,14	14,0	2,07
$\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$	700	84,4	0,62	Não observada		15,6	1,13

Essa mudança de comportamento do Nd^{3+} em diferentes posições da estrutura também pode ser relacionada ao seu caráter covalente, em comparação com o Sr^{2+} e o Ti^{4+} . O Nd^{3+} tem maior caráter covalente que o Sr^{2+} . Como consequência, leva a uma maior distorção da estrutura, quando se localiza no lugar do modificador de rede, pois atrai mais fortemente os oxigênios ligados ao formador, causando a deformação do octaedro. Por sua vez, ao substituir o Ti^{4+} , o menor caráter covalente do Nd^{3+} favorece a relaxação da estrutura, também favorecida pela formação das vacâncias de oxigênio, conforme apresentado na Equação (5).

2.4.4 Espectroscopia micro-Raman

As amostras do precursor não dopado que foram tratadas termicamente a 500, 550, 600 e 700 °C foram analisadas também por espectroscopia Raman. A Figura 2.35 mostra os espectros dessas amostras na região de 150 – 1000 cm^{-1} .

Na maior parte dos trabalhos publicados na literatura, o titanato de estrôncio tem uma estrutura perovskita cúbica ideal a temperatura ambiente com grupo espacial $Pm3m (O_h^1)$. Na fase cúbica nenhum dos modos F_{1u} e F_{2u} é ativo no Raman, de modo que nenhuma linha Raman de primeira ordem é esperada. Ao invés disso, o espectro da fase cúbica deve ser dominado pelo espalhamento de segunda ordem⁵³.

De acordo com NILSEN e SKINNER¹³⁷, os espectros de segunda ordem envolvem a criação ou destruição de dois fônons. No caso das componentes Stokes, bandas de sobretons são obtidas a partir da criação de fônons de um mesmo tipo de vibração, ou bandas de combinação adicionais a partir da criação de dois fônons de diferentes tipos, e ainda bandas de diferença de combinação a partir da criação de um fônon e destruição de outro fônon de energia mais baixa. As componentes anti-Stokes são obtidas por inversão dos papéis nos processos de criação e destruição dos fônons.

Os detalhes estruturais nos espectros de segunda ordem são geralmente devido às variações na densidade de estados combinados, às regras de seleção, e às intensidades de espalhamento para os pontos individuais na zona de Brillouin.

O espectro Raman de segunda ordem para o SrTiO_3 consiste de uma banda de baixa frequência a 79 cm^{-1} e duas bandas largas de segunda ordem centradas nas regiões de 200 – 400 e 600 – 800 cm^{-1} . Estas duas últimas estão de acordo com o observado nos espectros das amostras calcinadas a 550, 600 e 700 °C.

Atividade Raman de primeira ordem é esperada para o SrTiO_3 quando a estrutura é tetragonal⁵³, mas também pode ser observada quando a simetria central é quebrada pela presença de impurezas ou defeitos¹³⁸. A estrutura tetragonal tem sete modos Raman ativos incluindo dois pares de modos degenerados (E_g e B_{1g}) e um modo B_{2g} . As bandas Raman correspondentes a estes modos têm sido observadas nas regiões de 140 – 150, 440 – 460 e 220 – 260 cm^{-1} , respectivamente⁵³. SIRENKO et al.³⁷ observaram picos de primeira ordem para o filme fino de SrTiO_3 , tetragonal, em 170, 264 e um forte pico em 545 cm^{-1} .

Nos espectros das amostras tratadas a 550 e 600 °C é observado uma larga banda na região de 200 – 500 cm^{-1} e dois picos centrados em 541 e 782 cm^{-1} . Por sua vez, o espectro da amostra a 700 °C apresenta o início da formação de mais uma banda em 600 – 750 cm^{-1} e o último pico um pouco deslocado (793 cm^{-1}). De acordo com os dados da literatura as bandas observadas são atribuídas ao espalhamento Raman de segunda ordem relativo à fase cúbica e os picos são atribuídos ao espalhamento Raman de primeira ordem, relativo aos modos fônons TO_4 e LO_4 ^{53,138}.

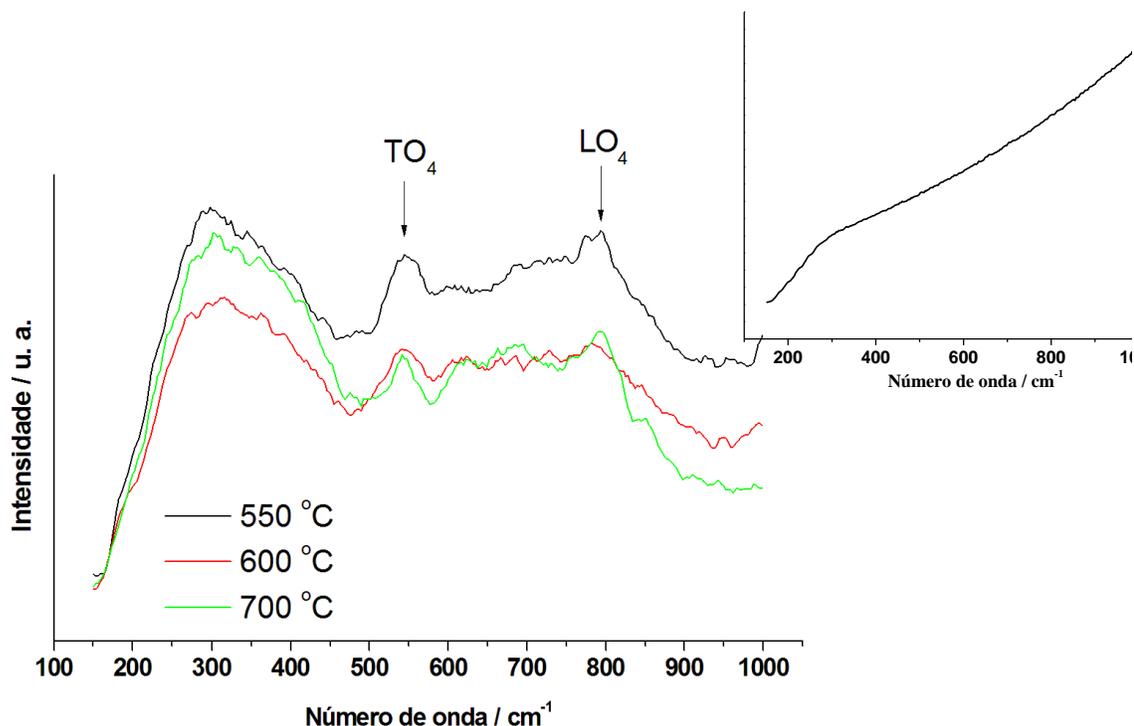


Figura 2.35 Espectros micro-Raman do pó precursor de SrTiO_3 calcinado a diferentes temperaturas, insert: 500 °C

A observação de modos Raman de primeira ordem associada aos resultados obtidos no refinamento Rietveld confirma a coexistência das fases cúbica e tetragonal para o SrTiO_3 a temperatura ambiente. Além disso, indica que a fase tetragonal apresenta um certo grau de ordem já a 550 °C.

A Figura 2.36 apresenta os espectros micro-Raman das amostras tratadas a 400, 500, 600 e 700 °C. Nas temperaturas mais baixas o fenômeno da fluorescência interfere na medida, de

forma que as características do material não podem ser observadas com clareza. Ainda assim no espectro da amostra a 500 °C é possível observar alguns picos em 150, 182 e 1072 cm^{-1} que são atribuídos as vibrações do SrCO_3 . Esse resultado está de acordo com o observado no espectro de infravermelho, o qual também evidencia a presença desta fase.

Com o aumento da temperatura de tratamento térmico os espectros mudam de perfil, apresentando mais picos. As vibrações destacadas em (*), também foram atribuídas ao SrCO_3 . A vibração em 150 cm^{-1} no espectro da amostra a 600 °C também poderia ser referente a um dos modos vibracionais da estrutura tetragonal do SrTiO_3 , porém a presença desse pico parece relacionada ao pico em 1072 cm^{-1} , atribuído ao carbonato. Ao observar o espectro da amostra a 700 °C verifica-se que as suas intensidades diminuem consideravelmente, e o pico em 182 cm^{-1} é deslocado para regiões de frequência mais baixa, 176 cm^{-1} . Isso significa que o aumento da temperatura favoreceu a decomposição do carbonato e revelou o modo vibracional TO_2 , antes sobreposto ao outro pico do carbonato. A observação do pico em 544 cm^{-1} é devido ao modo vibracional de primeira ordem TO_4 do SrTiO_3 . A posição do pico não muda com a temperatura, mas ele se torna mais definido a 700 °C, o que indica uma estrutura mais organizada. O mesmo acontece com o pico observado em aproximadamente 790 cm^{-1} , o qual é atribuído ao modo vibracional Raman de primeira ordem LO_4 . Esses espectros também apresentam duas bandas largas em 215 – 500 e 580 – 770 cm^{-1} , as quais são características do espalhamento Raman de segunda ordem do SrTiO_3 , evidenciando assim a estrutura cúbica.

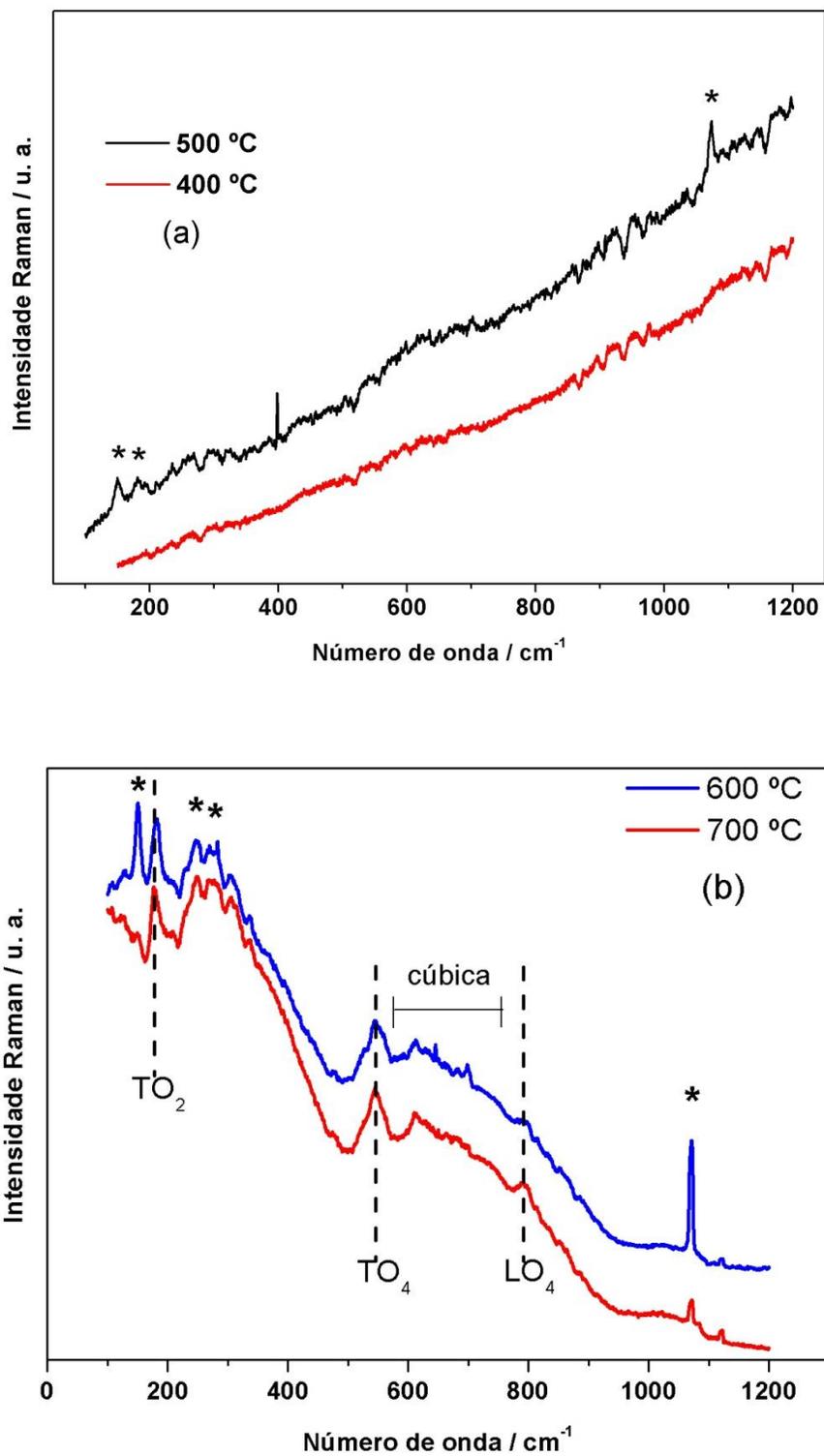


Figura 2.36 Espectros micro-Raman do pó precursor de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃: (a) 400 e 500 °C e (b) 600 e 700 °C; (*) SrCO₃

A Figura 2.37 apresenta os espectros micro-Raman de $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ tratados a 700 °C. O espectro do $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ é similar ao do $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ tratado na mesma temperatura. São observados os modos vibracionais do espalhamento de primeira ordem TO_4 e LO_4 , assim como as bandas características da estrutura cúbica. Essa observação é mais um indicativo da presença da fase tetragonal neste material, uma vez que o resultado do refinamento Rietveld mostrou a coexistência das duas fases. Além disso, o refinamento também mostrou um aumento na porcentagem de carbonato que foi confirmado no espectro micro Raman pelo aparecimento de picos referentes a esta fase. O espectro do $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ apresentou a interferência da fluorescência, não sendo possível observar as vibrações da estrutura deste material.

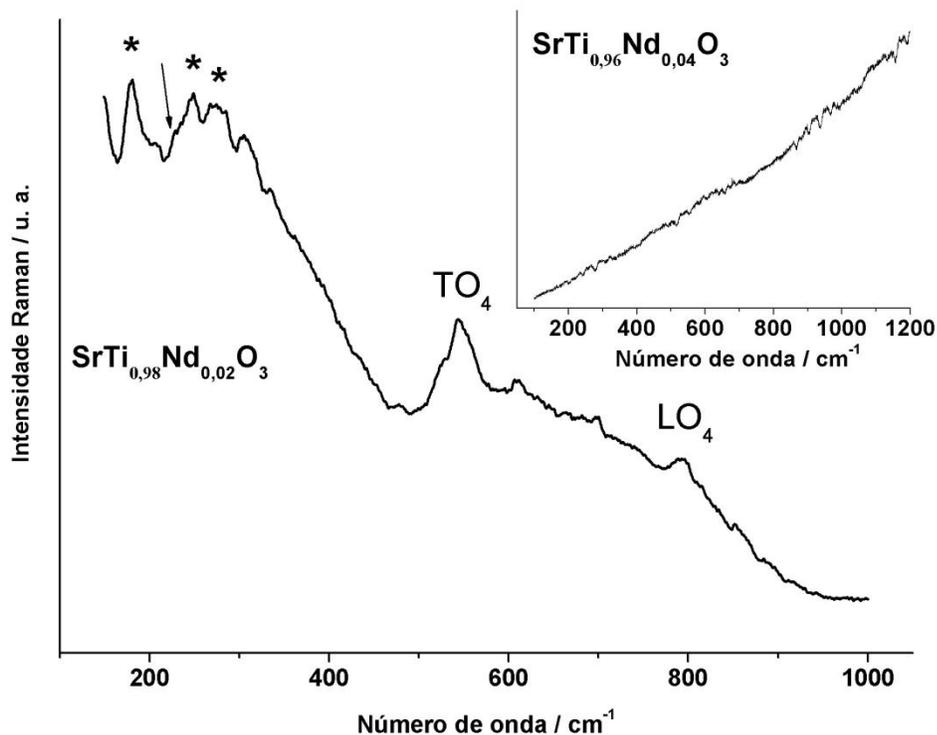


Figura 2.37 Espectros micro-Raman dos pós precursores de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ calcinados a 700 °C; (*) SrCO_3

O espectro micro-Raman do $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ tratado a 600 °C é similar ao do SrTiO_3 (Fig. 2.38). É importante ressaltar que o espectro não apresenta vibrações referentes a SrCO_3 , o que está de acordo com resultados anteriores, os quais mostraram que quando Nd^{3+} substitui o Sr^{2+} o

carbonato é mais facilmente eliminado. Os modos vibracionais TO₄ e LO₄ também aparecem, além das duas bandas largas características da fase cúbica.

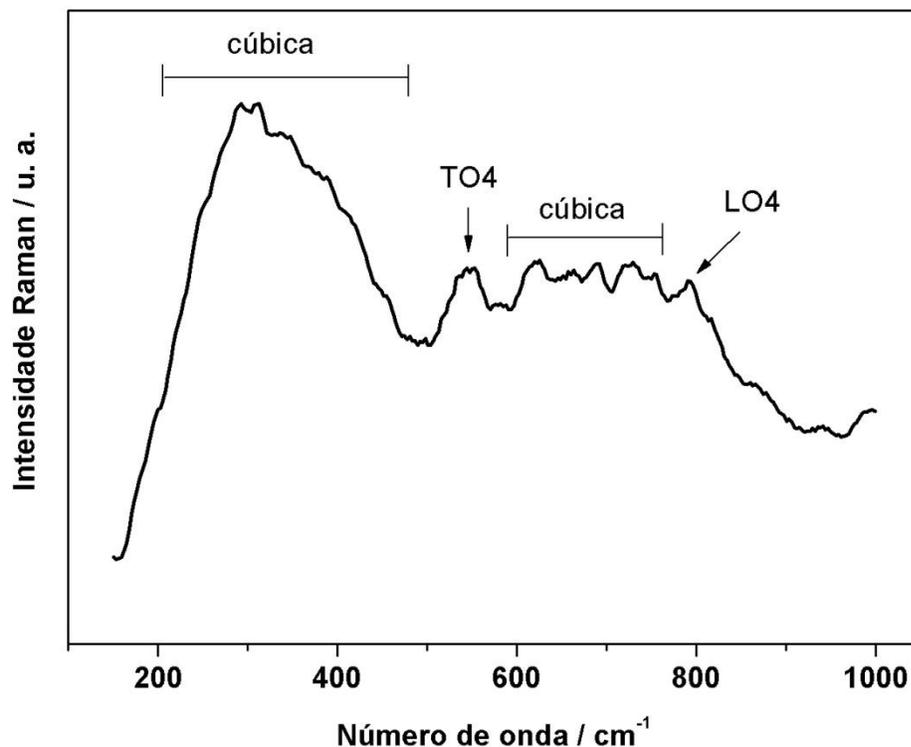


Figura 2.38 Espectro micro-Raman do pó precursor de Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ calcinado a 600 °C;

2.4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os espectros de fotoluminescência (FL) são apresentados nas Figuras 2.39 a 2.44. A 300 e 400 °C, uma única banda larga compreendendo boa parte da região do espectro visível, de ~488 a 850 nm, é observada para todas as amostras. A alta desordem tanto a curto quanto a longo alcance também se reflete nas curvas de FL. Para estas amostras o perfil da banda de emissão é típico de um processo multifonon, ou seja, um sistema no qual a relaxação ocorre em várias etapas, envolvendo a participação de numerosos estados dentro do “band gap” do material⁷. Nenhuma emissão luminescente do Nd³⁺ foi observada.

Para um melhor entendimento das propriedades FL e sua dependência da ordem-desordem estrutural da rede, as curvas FL foram decompostas em regiões onde a máxima intensidade de cada componente aparece. Essas decomposições representam diferentes tipos de transições eletrônicas e estão ligadas a um arranjo estrutural específico. Tais transições

eletrônicas são devido à existência de níveis eletrônicos no “band gap” do material, as quais são possíveis devido à alta desordem estrutural, como indicado pela cauda de Urbach.

A Tabela 2.5 apresenta as componentes obtidas a partir da deconvolução das curvas FL dos pós precursores (300 °C/12 h). Foram obtidas quatro componentes: verde (Vd), amarelo (Am), laranja – vermelho (LaV) e vermelho (V). A principal componente é a amarela que representa quase metade de toda a emissão fotoluminescente. Cabe ressaltar que a componente verde, de maior energia, corresponde a cerca de 15 % do espectro, confirmando a existência de elevada desordem estrutural. O que está de acordo com os valores de energia do “band gap” (Fig. 2.26), além do modo ν_2 nos espectros de infravermelho (Fig. 2.8).

Apesar de as amostras conterem o carbonato de estrôncio, é importante ressaltar que a fotoluminescência nos materiais estudados, mesmo quando desordenados, não é devido à presença desta fase secundária. Em trabalho recente, MOREIRA et al.¹⁴⁰ estudaram a fotoluminescência no BaTiO₃ e obtiveram o BaCO₃ como fase secundária. No entanto, foi mostrado que o carbonato sozinho não apresenta emissão FL, mostrando que esta é devido somente à fase perovskita.

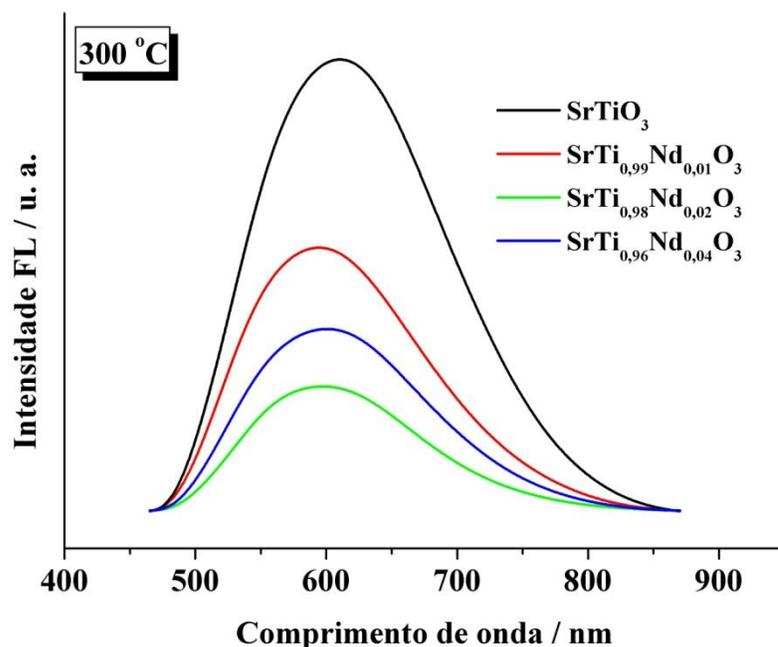


Figura 2.39 Espectros de emissão dos pós precursores (300 °C por 12 h)

Tabela 2.5 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 300 °C

Região do espectro	Amostra / 300 °C							
	SrTiO ₃		SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃		SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃		SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
V	713	22	729	12	717	12	717	15
LaV	667	16	656	27	656	24	656	24
Am	602	49	590	47	596	47	593	47
Vd	544	13	539	15	544	16	539	14

Para as amostras tratadas a 400 °C (Figura 2.40 e Tabela 2.6) a componente vermelha não foi observada, indicando que ocorreu uma pequena organização do sistema. Não houve nenhuma mudança significativa nas energias das outras transições, sendo que a componente amarela ainda se apresentou como a de maior contribuição para a emissão FL, compreendendo mais da metade de toda a emissão.

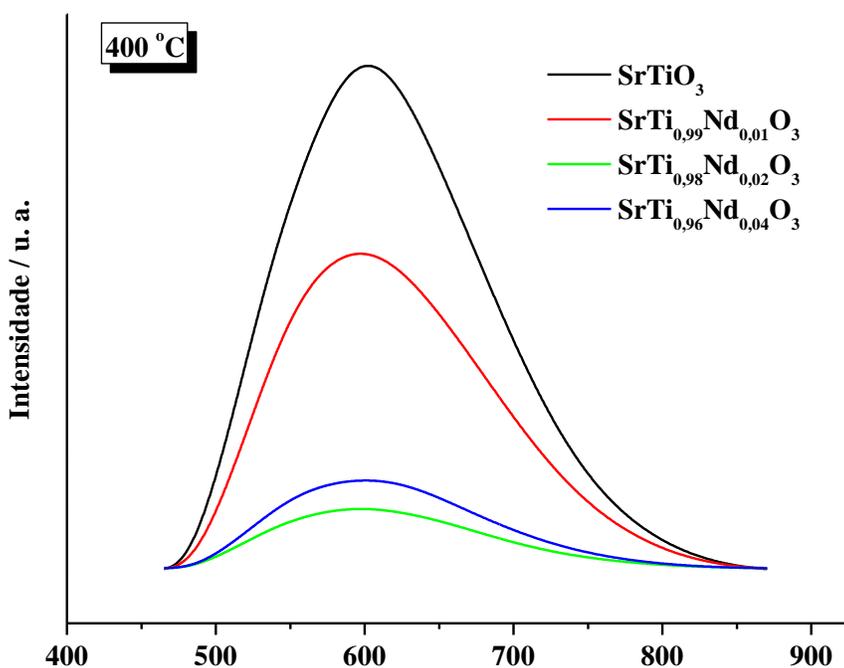
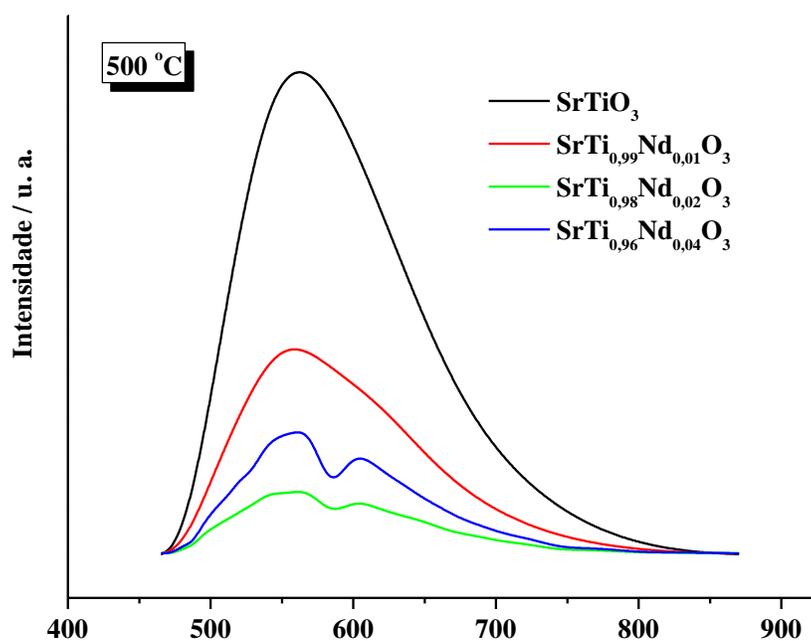
**Figura 2.40** Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 400 °C por 2 h

Tabela 2.6 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 400 °C

Região do espectro	Amostra / 400 °C							
	SrTiO ₃		SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃		SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃		SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
LaV	678	22	674	26	667	28	663	29
Am	596	61	593	56	591	56	590	55
Vd	532	17	537	18	532	16	532	16

A partir de 500 °C (Figura 2.41), para as composições SrTi_{0,98}Nd_{0,02}O₃ e SrTi_{0,96}Nd_{0,04}O₃, foi possível observar uma separação clara em duas bandas de emissão FL. Esse comportamento pode estar relacionado com a coexistência das fases cúbica e tetragonal. Além disso, os espectros de infravermelho dessas amostras indicam que elas apresentam uma maior organização a curto alcance que as amostras pura e com 1 % de Nd³⁺, com o início da definição das bandas Me-O.

**Figura 2.41** Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 500 °C por 2 h

Como consequência da separação das bandas de emissão FL, foi observado um número maior de transições nas amostras com maiores concentrações de Nd³⁺ (Tabela 2.7). Como as regiões são bastante próximas, as áreas foram somadas para facilitar a visualização das componentes. Observa-se que a componente amarela/amarela-verde continua sendo a região mais

importante para a emissão FL. Um ponto muito importante é a maior porcentagem da componente verde (de maior energia) para essas amostras, em comparação com as amostras pura e com 1 % de Nd. Esse resultado corrobora os dados de infravermelho e os valores de energia do “band gap”, que indicam uma maior organização a curto alcance, que leva a mais transições de maior energia, ou seja, na região verde.

Por sua vez, a amostra não dopada apresenta três componentes. Com o aumento da temperatura de calcinação para 500 °C, ocorre um deslocamento das três componentes para maiores energias, a saber, laranja, amarela (mais de 60 % da emissão) e verde. Por outro lado, há uma redução na porcentagem da contribuição verde, indicando que ainda há uma elevada desordem no sistema, como indicado nos resultados de infravermelho e de DRX, que mostram que o sistema ainda não apresenta ordem a longo alcance.

Quando a amostra é dopada com 1% em mol de neodímio, $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$, um pequeno deslocamento de energia é observado para a componente amarelo-verde, que detêm mais de 60 % da emissão FL. Pode ser observada ainda uma transição na região do laranja-vermelho. Assim como no caso do sistema puro, há uma redução na porcentagem da contribuição verde, indicando que ainda há uma elevada desordem no sistema.

Tabela 2.7 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 500 °C

Região do espectro	Amostra / 500 °C							
	SrTiO ₃		SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃		SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃		SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
V	-	-	-	-	765	1	775	0,2
LaV	-	-	674	13	663	16	663	17
La	639	27	617	23	626	24	626	25
Am	-	-	-	-	602		599	
	563	63	-	-	567	33	569	36
AmVd	-	-	554	57	542		549	
Vd	521	10	508	7	512	26	517	22

A 600 °C (Figura 2.42 e Tabela 2.8) todas as amostras apresentam comportamento semelhante em relação à organização a curto e longo alcance, como observado nos resultados anteriores, porém as curvas FL apresentam perfis distintos, especialmente para a amostra $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$, indicando que diferentes tipos de defeitos estão presentes nos materiais.

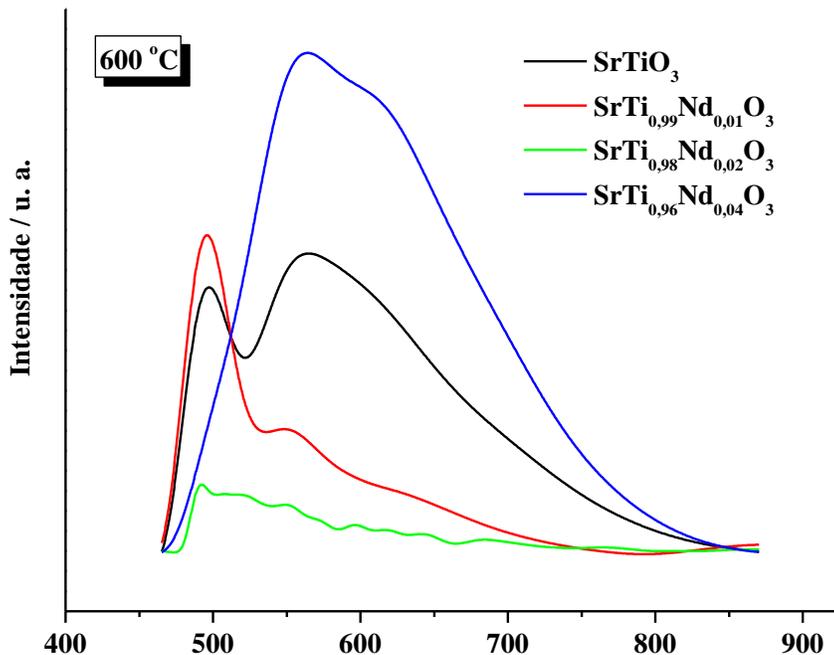


Figura 2.42 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 600 °C por 2 h

Nas amostras não dopada e com concentração de até 2% de Nd^{3+} é observada uma transição de maior energia (2,51 eV/494,0 nm) bem próxima a energia de excitação do laser, que é de 2,54 eV (488 nm). Acredita-se que esta transição seja devido à presença de defeitos bastante rasos na estrutura. Para o SrTiO_3 a componente amarela continua sendo a mais importante para a emissão FL, indicando que o sistema não se apresenta tão organizado quando os dopados com 1 ou 2 % de Nd^{3+} , nas quais a componente verde é responsável por quase metade da emissão. Para uma concentração de Nd^{3+} mais alta volta a predominar a componente amarela. Esse comportamento indica uma maior concentração de defeitos mais profundos, provavelmente relacionado com o estado de oxidação das vacâncias de oxigênio (V_{O}^{\bullet} ou $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$).

Tabela 2.8 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 600 °C

Região do espectro	Amostra / 600 °C							
	SrTiO ₃		SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃		SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃		SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
V	-	-	-	-	760,7	1	-	-
LaV	705	11	-	-	688,9	6	670	27
La	-	-	-	-	645,8	15	-	-
	623	25	626	17	620		626	4
	-	-	-	-	596		-	-
Am	-	-	-	-	577	2	-	-
	561	37	-	-	551		563	69
AmVd	535	8	544	35	523	24	-	-
Vd	-	-	-	-	502	17	-	-
	494	20	5	49	490	11	-	-

O perfil das curvas dos espectros de FL para os pós precursores tratados a 700 °C não apresenta grandes mudanças (Figura 2.43), exceto pelo aparecimento da transição em 494 nm na mais alta concentração de Nd³⁺. Para essa amostra, ainda observa-se uma elevada porcentagem das componentes de menor energia (Tabela 2.9), indicando que os defeitos não são eliminados com a temperatura. Acredita-se que esses defeitos sejam relacionados à entrada do Nd no lugar do Ti, gerando vacâncias de oxigênio.

A linha de excitação utilizada para registrar espectro da amostra de SrTi_{0,98}Nd_{0,02}O₃ tratada a 600 °C foi diferente das demais (350,7 nm). Devido a isso, transições na região do Azul/Violeta puderam ser observadas.

As emissões observadas acima de 800 nm provavelmente são devido ao Nd³⁺. Neste caso, seriam as transições $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{9/2}$ (823 nm) e $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{3/2}$ (873 nm).

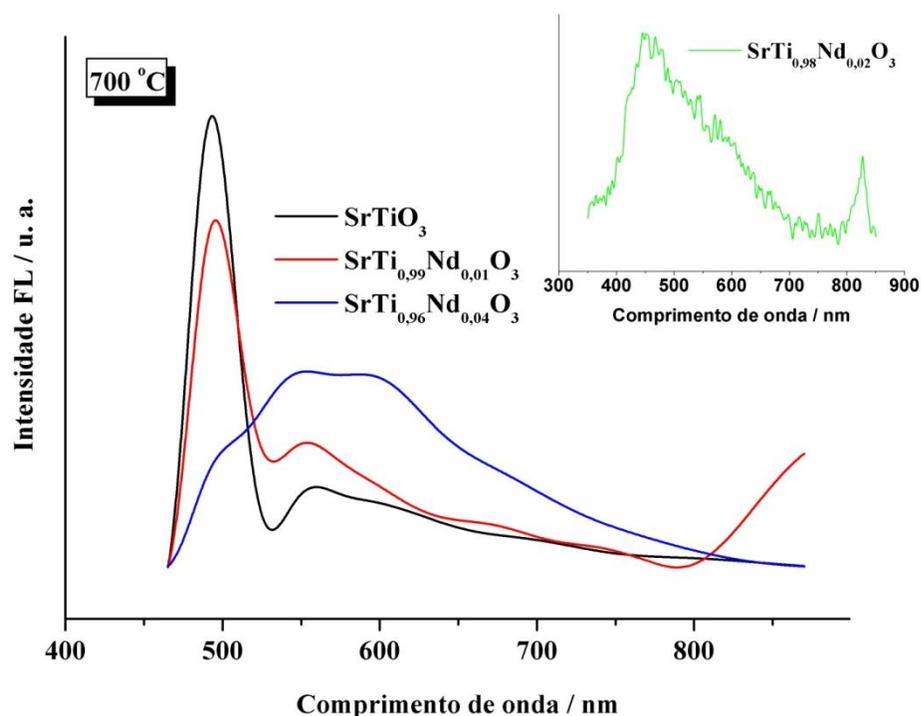


Figura 2.43 Espectros de emissão dos pós precursores tratados a 700 °C por 2 h

Tabela 2.9 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL dos materiais calcinados a 700 °C

Região do espectro	Amostra							
	SrTiO ₃		SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃		SrTi _{0,98} Nd _{0,02} O ₃		SrTi _{0,96} Nd _{0,04} O ₃	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
IV	-		873	11	823	5	-	
V	775	6	-	8	763	7	-	26
	-		738		727		-	
	689		670		665		667	
La	591	21	614	4	595	19	593	30
Vd	554	4	554	31	521	29	537	34
Az	494	69	494	46	-		496	10
AzVi	-		-		449	42	-	

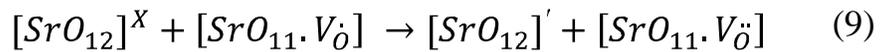
Como a energia da linha de excitação utilizada (2,54 eV) é menor que a energia do “band gap” do SrTiO₃ (3,2 eV), é impossível excitar um elétron diretamente da banda de valência para a banda de condução. Dessa forma, a emissão no visível não pode ser atribuída a uma transição banda-a-banda. Estas observações confirmam que a emissão FL é associada diretamente com os

estados localizados que existem no “band gap” e que o grau de ordem-desordem altera esses estados localizados.

Conforme os resultados de refinamento Rietveld e da espectroscopia micro Raman as amostras de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,98}\text{Nd}_{0,02}\text{O}_3$ tratadas a $700\text{ }^\circ\text{C}$ apresentam a coexistência das fases cúbica e tetragonal. Isso parece indicar que a divisão da grande banda larga nos espectros FL está relacionada com a presença dessas duas fases.

Dois momentos devem ser considerados acerca dos mecanismos que regem a propriedade fotoluminescente destes materiais: o antes e o depois da divisão da grande banda larga e, ainda, a influência da adição de Nd^{3+} na matriz de SrTiO_3 .

Em recente estudo sobre a propriedade FL no SrTiO_3 não dopado, LONGO et al.⁷ sugerem que uma maior temperatura de tratamento térmico reduz as vacâncias de oxigênio monoionizadas em pós de titanato de estrôncio desordenados, criando vacâncias de oxigênio capturadoras de elétrons, de acordo com as equações a seguir:



Nas equações acima, $[\text{TiO}_6]'$ e $[\text{SrO}_{12}]'$ são doadores, $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}]$ ou $[\text{SrO}_{11} \cdot V_{\text{O}}]$ são doadores/aceitadores e $[\text{TiO}_5 \cdot V_{\text{O}}]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot V_{\text{O}}]$ são aceitadores. A redistribuição pode levar à recombinação do par elétron-buraco de éxcitons localizados, o que favorece a emissão FL. Neste caso, a etapa mais importante do mecanismo da FL ocorre antes da excitação, isto é, antes da chegada do fóton, que é a presença de um dipolo permanente, devido a clusters $\text{TiO}_5 - \text{TiO}_6$.

No presente caso, a substituição do titânio pelo neodímio leva à presença de vacâncias de oxigênio, fazendo com que a fotoluminescência seja observada mesmo após calcinação em temperaturas mais elevadas.

A Figura 2.44 apresenta os espectros de emissão do pó precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ tratado a diferentes temperaturas. Essas amostras foram excitadas com um comprimento de onda de 350,7 nm (3,54 eV). Em temperaturas mais baixas (300 e 400 °C) os materiais exibem fortemente emissão laranja. No entanto, com o aumento da temperatura a porcentagem de contribuição nessa região diminui e o material passa a exibir emissão principalmente na região do Verde/Azul, que são as regiões de maior energia do espectro (Tabela 2.10). Esse comportamento está de acordo com o observado nas caracterizações anteriores, em que o material se organiza com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Dessa forma, como os níveis localizados vão diminuindo devido à eliminação dos defeitos mais profundos, transições de maiores energias são observadas.

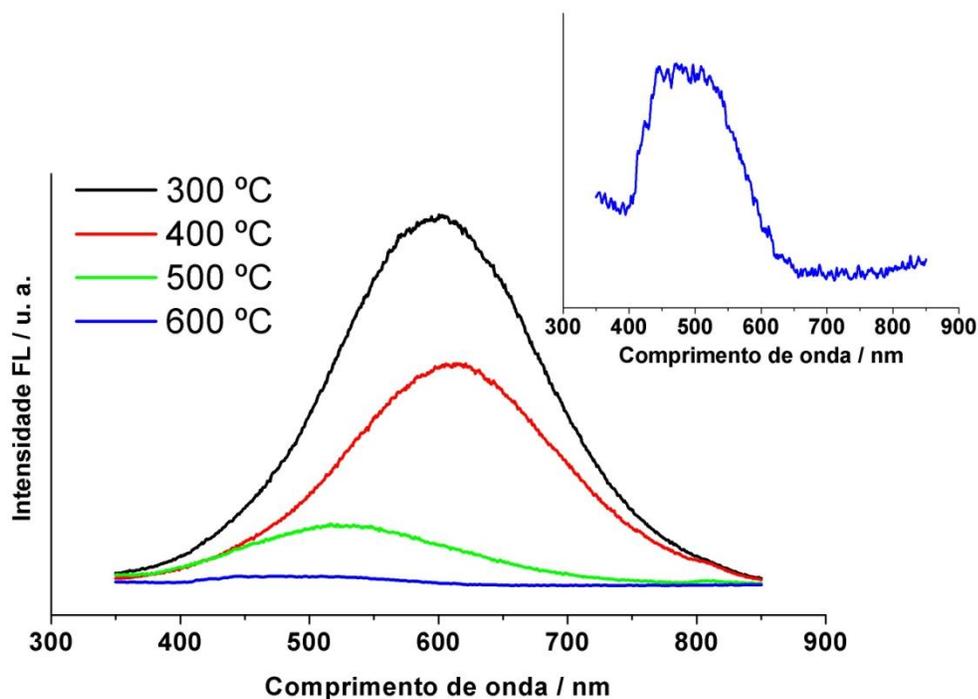


Figura 2.44 Espectros de emissão do pó precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ tratado a diferentes temperaturas. Inset: 600 °C

Tabela 2.10 Dados obtidos a partir da deconvolução das curvas FL do pó precursor de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ tratados a diferentes temperaturas

Região do espectro	Temperatura (°C)							
	300		400		500		600	
	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)	Centro (nm)	Área (%)
IV	-		-		815	1	846	2
							812	
V	753	2	765	3	693	3	-	
La	599	96	610	94	611	25	-	
Vd	-		-		521	63	515	66
ViAz	431	3	448	3	444	9	441	22

2.5 CONCLUSÕES

- SrTiO_3 foi obtido pelo método dos precursores poliméricos com SrCO_3 como fase secundária. A quantidade de SrCO_3 formada diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que é resultado do prévio tratamento em oxigênio realizado no pó precursor, melhorando assim a eliminação da matéria orgânica;
- A inserção de Nd^{3+} na rede do SrTiO_3 favorece a organização do sistema, tanto a curto quanto a longo alcance, em ambos os casos, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ e $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$. O aumento da quantidade de Nd^{3+} , no lugar do titânio, dificulta a eliminação do SrCO_3 .
- A coexistência das fases cúbica e tetragonal para o SrTiO_3 , confirmada pelas análises Raman e pelo refinamento Rietveld, influencia no comportamento FL destes materiais.
- A principal região de emissão destes materiais é a região do amarelo, mas com o aumento da temperatura essa região se desloca para a região do verde (de maior energia), indicando a organização do sistema.

CAPÍTULO 3

Síntese de Filmes Finos de SrTiO₃:Nd

3.1 INTRODUÇÃO

Filmes finos cerâmicos são camadas finas de material cerâmico, com espessura abaixo de 1µm, suportadas por um substrato. A síntese de novos filmes finos e novas estruturas está avançando em duas frentes: na complexidade dos materiais que estão sendo depositados e na redução das dimensões típicas características¹⁴¹. A pesquisa em filmes finos cerâmicos é um campo interdisciplinar em pleno desenvolvimento no mundo todo. A motivação das pesquisas, tanto em laboratórios industriais quanto nas universidades, é devido aos filmes finos apresentarem uma infinidade de aplicações tecnológicas, entre as quais podem ser citadas: dispositivos eletrocromicos, fotovoltaicos, fotoluminescentes, sensores, baterias de estado sólido, células solares, células a combustível, gravadores e leitores magneto-ópticos. As possibilidades de se estender, ainda mais, a gama de aplicações dos materiais, bem como a modulação das diversas propriedades são inúmeras¹⁴². Assim, diversos materiais estudados anteriormente na forma de cerâmicas passaram a ser desenvolvidos na forma de filmes finos.

3.1.1 Crescimento dos filmes

Os filmes finos começam a ser formados quando átomos ou moléculas entram em contato com o substrato. O processo se inicia pela formação de pequenos aglomerados de material, denominados núcleos, espalhados aleatoriamente sobre a superfície do substrato. Forças de atração eletrostática são as responsáveis pela fixação dos átomos à superfície. O mecanismo de fixação é denominado adsorção química quando ocorre a transferência de elétrons entre o material do substrato e a partícula depositada e adsorção física se isto não ocorrer. Átomos adsorvidos migram sobre a superfície do substrato interagindo com outros átomos para formar os núcleos. O processo é denominado nucleação. À medida que mais átomos interagem, os núcleos crescem. Quando os núcleos entram em contato uns com os outros ocorre a coalescência que resulta em estruturas maiores. O processo continua formando canais e regiões de substrato exposto, preenchidos com novos núcleos até a formação de um filme contínuo¹⁴³.

Basicamente existem três modos de crescimento: (1) crescimento em ilhas (Volmer – Weber); (2) crescimento em camadas (Frank – van der Merwe); (3) e o crescimento Stranski – Krastanov. Esses modelos estão representados na Figura 3.1. O crescimento em ilhas acontece quando a afinidade de ligação do material depositado é maior com os átomos da própria espécie

química do que com os átomos do substrato, de modo que o aglomerado cresce nas três dimensões. Quando a afinidade de ligação do material depositado é maior com o material do substrato do que com os átomos da própria espécie química tem-se o crescimento por camadas, e os núcleos crescem em duas dimensões. O crescimento denominado Stranski – Krastanov compreende os dois modos anteriores. Nas primeiras camadas a afinidade de ligação do material depositado é maior com os átomos do substrato do que da própria espécie química, proporcionando o crescimento por camadas, depois disso a situação é invertida e o crescimento por ilhas é favorecido^{144,145}.

De acordo com FUKUSHIMA e SHIBAGAKI⁷² o modo de crescimento dos filmes pode ser observado por Microscopia de Força Atômica (MFA). Em seu trabalho esses autores verificaram a mudança de crescimento dos grãos de duas para três dimensões em filmes finos de $\text{SrTiO}_x:\text{Nb}$ depositados no substrato de STO (100). Essa mudança caracteriza o crescimento do tipo Stranski – Krastanov.

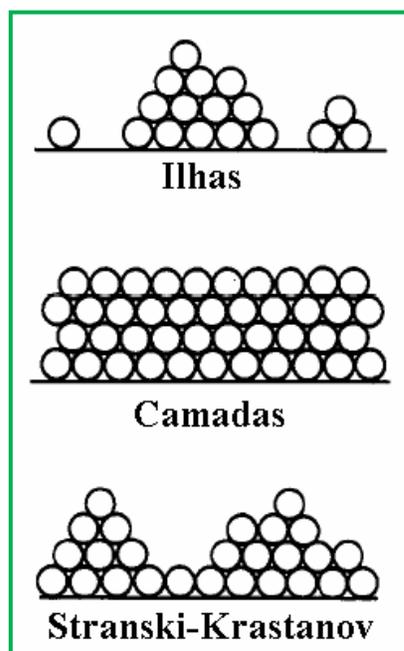


Figura 3.1 Representação dos modos básicos de crescimento de filmes finos¹⁴⁶

Segundo CHAMBERS¹⁴⁴, a energética de crescimento do filme pode ser calculada de uma forma particularmente simples supondo o equilíbrio entre os componentes do filme na fase gasosa e na superfície do filme. Neste formalismo, o crescimento camada sobre camada de A sobre B requer que

$$\Delta\gamma = \gamma_A + \gamma_i - \gamma_B \leq 0$$

onde γ_A e γ_B são as energias livres das superfícies de A e B, respectivamente, e γ_i a energia livre da interface. A quantidade posterior depende da tensão e da força das interações químicas entre A e B para a interface. A equação diz que a soma da energia superficial do filme e a energia da interface deve ser menor que a energia da superfície do substrato para que o molhamento ocorra. Alternativamente, isso torna mais fácil o crescimento camada sobre camada porque a energia da superfície do substrato aumenta. Assim, o crescimento Frank – van der Merwe é esperado se a equação é obedecida. Contudo, a energia livre de interface (γ_i) aumenta linearmente com o número de camadas tensionadas. Na mesma intensidade, $\gamma_A + \gamma_B$ excede γ_i e o modo de crescimento transforma-se de Frank – van der Merwe para Stranski – Krastanov, resultando em ilhas 3D sobre a camada inicial. Alternativamente, γ_A pode exceder γ_B suficientemente para que a equação nunca seja satisfeita, mesmo que haja uma forte interação entre A e B e uma pequena tensão ($\gamma_i < 0$). Neste caso, as ilhas 3D nucleiam, resultando em um crescimento do tipo Volmer – Weber. Finalmente, no limite de diferença de rede igual zero e de fracas interações químicas entre A e B para a interface ($\gamma_i \approx 0$), o modo de crescimento é determinado pelas energias livres de superfície do filme e do substrato.

3.1.2 Cristalização dos filmes

Durante o processo de cristalização, os filmes finos podem ter dois tipos de crescimento: o crescimento aleatório e o crescimento orientado. Este último, por sua vez, pode acontecer de forma texturizada ou epitaxial. A Figura 3.2 mostra uma representação esquemática do crescimento dos filmes finos.

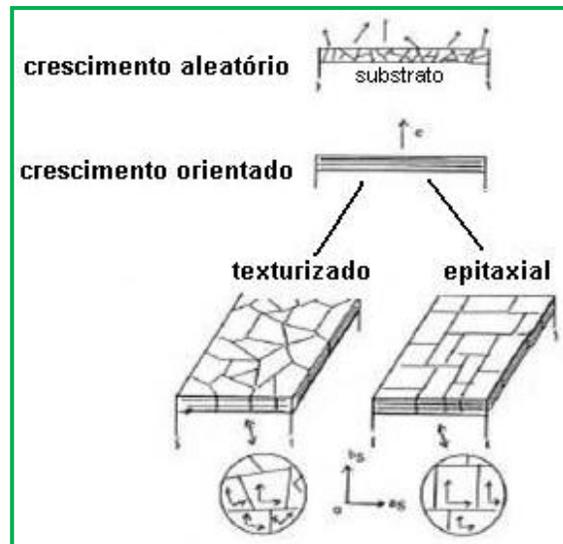


Figura 3.2 Representação esquemática do crescimento de filmes finos¹⁴⁷

O crescimento aleatório dos cristalitos em um filme indica que este não apresenta orientação preferencial. Dessa forma, o crescimento ocorre em todas as direções. Esse filme é denominado policristalino. Um filme é definido como orientado quando uma determinada direção é privilegiada no crescimento, geralmente, a direção perpendicular ao substrato. Na Figura 3.2 essa direção é representada como sendo a direção c . O tipo da orientação, por sua vez, está relacionado a como os cristalitos se encontram no plano do filme. Quando ainda não há uma completa orientação também no plano do filme, o filme é considerado texturizado. Por outro lado, se a orientação também existe no plano do filme (todos os cristalitos são paralelos entre si) ele é considerado epitaxial. Este último tipo de crescimento é fortemente influenciado pelas características cristalográficas entre o substrato de um material monocristalino e o filme^{145,148}. Ao passo que o filme texturizado pode ser observado mesmo sobre substratos amorfos, como por exemplo, o crescimento na direção (111) da platina sobre a sílica¹⁴⁸.

Existem várias propriedades importantes que devem ser consideradas na escolha de um substrato para o crescimento epitaxial de um óxido. Existem dois tipos de epitaxia: a homoepitaxia e a heteroepitaxia. Na primeira, os filmes crescidos são da mesma espécie química do substrato, por exemplo, SrTiO_3 sobre SrTiO_3 . A homoepitaxia é utilizada para crescer um filme que é mais puro que o substrato e para fabricar camadas contendo diferentes níveis de dopagem. Já na heteroepitaxia, os filmes crescidos são de espécie química diferente do substrato, por exemplo, SrTiO_3 sobre LaAlO_3 . Neste último caso, as propriedades cristalográficas do substrato monocristalino são muito importantes, dentre as quais se destacam a simetria do cristal

e os parâmetros de rede. O “mismatch” ou “misfit” se refere a uma comparação quantitativa dos parâmetros de rede do substrato e do filme no plano do filme (plano de crescimento) e é definido na Equação 10. Essa diferença pode ser definida na Equação 10, onde ambos os parâmetros de rede (filme e substrato) estão no plano crescimento. Esta quantidade deve ser tão pequena quanto possível, a fim de reduzir a tensão no filme e obter um crescimento epitaxial^{144,145}.

$$f = \frac{a_{filme} - a_{substrato}}{a_{substrato}} \quad (10)$$

3.1.3 Métodos utilizados na preparação de filmes finos de SrTiO₃

Há várias tecnologias para fabricação de filmes finos as quais são enquadradas em dois principais grupos: métodos físicos e métodos químicos. A Tabela 3.1 apresenta estes métodos.

Tabela 3.1 Métodos de deposição de filmes finos

Métodos Físicos	Métodos Químicos	
	Deposição em fase vapor	Deposição em fase líquida
Sputtering ¹⁴⁹	Deposição química de vapor de organometálicos (MOCVD) ¹⁵²	Decomposição de organometálicos (MOD) ¹⁴²
Evaporação ¹⁵⁰	Deposição química de vapor por plasma (PECVD) ¹⁵³	Sol-gel ¹⁵⁵
Deposição por laser pulsado (PLD) ¹⁵¹	Deposição química de vapor em baixa pressão (LPCVD) ¹⁵⁴	

Nos métodos de deposição por vapor químico o crescimento do filme é determinado por reações químicas nas proximidades e/ou na superfície de um substrato. Nos métodos de deposição por vapor físico, por sua vez, o crescimento dos filmes ocorre a partir de um fluxo de partículas atingindo a superfície de um substrato¹⁴⁹.

Filmes finos de SrTiO₃ têm sido preparados por sputtering^{69,73,156}, PLD^{18,72-75,138}, MOD⁶⁶, spray pyrolysis⁶⁵, sol-gel⁶⁷ e derivados⁶⁸.

Neste trabalho foram utilizados o método de deposição física, PLD, e o método por deposição química, método dos precursores poliméricos, sendo os filmes depositados pela técnica “spin coating”. O método dos precursores poliméricos já foi discutido no item 2.1.3 desta tese. O método PLD e a técnica de spin coating serão discutidos posteriormente.

(I) Deposição de solução química

Os primeiros filmes finos de óxidos depositados a partir de solução química foram preparados somente nos anos 80¹⁵⁵. Desde então, uma grande variedade de filmes finos de compostos do tipo perovskita tem sido sintetizada pelas técnicas de deposição de solução química.

O processo de deposição por solução química começa com a preparação dos precursores apropriados, os quais são frequentemente sais, tipicamente, carboxilatos, ou outros compostos organo-metálicos¹⁴², geralmente, alcóxidos. Os precursores são dissolvidos em solventes apropriados e misturados em uma razão estequiométrica que produzem a composição desejada. A próxima etapa de processamento é a deposição da solução em um substrato por “spin”, “spray” ou “dip coating”. Posteriormente, o filme depositado passa pelas etapas de secagem, calcinação, cristalização e, opcionalmente, pode ser novamente tratado para promover a densificação ou manipular a microestrutura. A conversão do filme assim que foi depositado no filme cristalino desejado é induzida por tratamentos térmicos controlados, os quais empregam tipicamente uma placa quente e um forno convencional.

Dependendo do método de deposição, numerosas variações nas condições de tratamento térmico são utilizadas. Por exemplo, se a espessura desejada do filme final não for obtida no primeiro ciclo, a deposição e a sequência de tratamento térmico são repetidas para preparar filmes mais espessos. Quando a espessura desejada do filme final é obtida, um tratamento térmico a uma temperatura ainda mais alta pode ser empregado.

Uma vez preparada a solução precursora, os filmes são depositados como ilustrado na Figura 3.3.

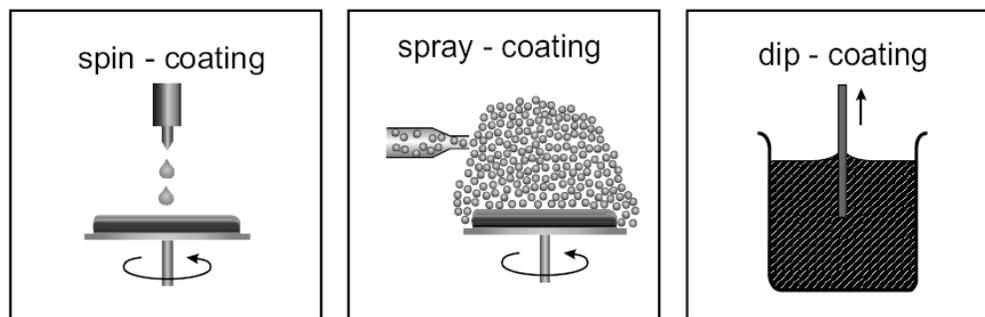


Figura 3.3 Ilustração das técnicas de deposição comumente utilizadas¹⁵⁵

A técnica de *spray coating* consiste na transformação da solução em um aerosol por meio de nebulizador¹⁵⁵. A viscosidade da solução deve ser reduzida significativamente a fim de facilitar o processo de nebulização e a formação de gotículas suficientemente pequenas. A “nuvem” de solução é transferida da câmara de deposição e as gotículas se ajustam na superfície do substrato pela gravidade, ou mais eficientemente, por um campo eletrostático.

A técnica *dip coating* envolve a formação de um filme através de um processo de arraste de um líquido¹⁵⁵. As etapas gerais podem ser divididas como segue: (1) o substrato é imerso na solução a uma velocidade constante e (2) permanece dentro da solução por um instante antes de começar a ser retirado; então (3) a camada do filme se deposita no substrato enquanto ele é retirado da solução. A retirada do substrato também é realizada a uma velocidade constante para manter a espessura constante; (4) A drenagem do excesso de líquido ocorre, seguida da (5) evaporação do solvente, formando a camada do filme. A velocidade de retirada do substrato determina a espessura do filme, quanto mais rápido ele for retirado mais espesso será o filme.

A técnica *spin coating* consiste, basicamente, em depositar gotas da solução sobre um substrato, o qual é rapidamente acelerado (movimento de rotação). A evaporação dos solventes mais voláteis já ocorre no momento da deposição. A velocidade angular e o tempo da rotação, junto com a viscosidade da solução, podem ser usados para controlar a espessura do filme^{155,157}.

(II) Deposição por laser pulsado – PLD (*Pulsed Laser Deposition*)

O uso de um laser pulsado para induzir a transferência estequiométrica de um material a partir de uma fonte sólida para um substrato é reportado na literatura antes mesmo de 1965, quando filmes de materiais semicondutores e dielétricos foram crescidos usando um laser de rubi.

Desde então, a deposição por laser pulsado tem sido usada extensivamente no crescimento de óxidos complexos¹⁵¹.

A técnica PLD é conceitualmente simples. Um feixe de laser pulsado leva a uma rápida remoção de material de um alvo sólido e à formação de um plasma energético, que então condensa sobre um substrato¹⁵¹.

A ilustração esquemática de um sistema típico de PLD é mostrada na figura 3.4.

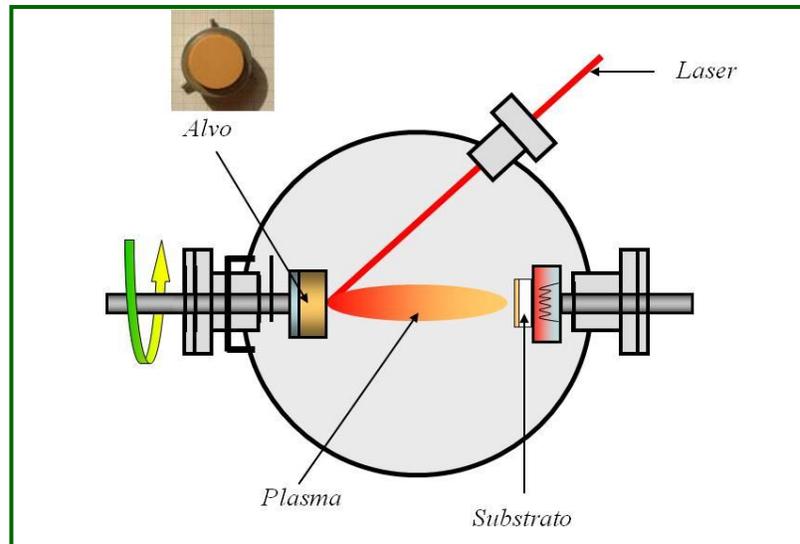


Figura 3.4 Representação esquemática do sistema PLD¹⁵⁸

O sistema consiste na montagem de um porta-alvo e um porta-substrato em uma câmara de vácuo. Filmes finos de composições e materiais desejados são depositados em um substrato aquecido pela ablação do material da superfície de um alvo sólido, o qual se encontra em rotação¹⁵⁹. O alvo normalmente é uma pastilha cerâmica, com a ablação ocorrendo na superfície plana, porém outros arranjos também são possíveis (como forma dos alvos, posicionamento dos substratos)^{151,160}. Tipicamente, é empregado um laser ultravioleta com uma largura de pulso da ordem de nanossegundos ou mais curto. ArF (193 nm), KrF (248 nm) e XeCl (308 nm) são os mais utilizados¹⁶¹, mas outros lasers, como os de YAG (do acrônimo em inglês Yttrium Aluminum Garnet), também são efetivos. Um conjunto de componentes ópticos é usado para regular o feixe do laser para uma densidade de energia entre 1 J/cm^2 e 50 J/cm^2 . Esse parâmetro, também chamado de fluência do laser, significa a densidade de energia por unidade de área e influencia o tamanho e a densidade das partículas libertadas do alvo, podendo ser modificado

variando-se a potência do laser. O crescimento do filme pode acontecer em um ambiente reativo contendo um gás, ou no vácuo, a uma distância substrato-alvo de 2 a 10 cm, geralmente¹⁵⁹. Esses dois últimos parâmetros também podem ser controlados, de forma que ambos influenciam no processo de crescimento no filme.

O processo PLD pode ser tipicamente dividido em quatro estágios: (1) interação da radiação do laser com o alvo (ablação); (2) formação do plasma e a propagação deste até o substrato; (3) interação das espécies que sofreram ablação com o substrato; e (4) nucleação e crescimento do filme na superfície do substrato^{151,159}. Em contraste com a simplicidade da técnica, esses mecanismos são bastante complexos¹⁵⁹.

A interação laser – alvo é complicada. O mecanismo que leva à ablação do material depende das características do laser assim como das propriedades óptica, topológica e termodinâmica do alvo. Quando a radiação de um laser é absorvida por uma superfície sólida, energia eletromagnética é convertida primeiro em excitação eletrônica e então em energia térmica, química e mecânica, resultando na rápida remoção do material da superfície. Mais detalhadamente, de acordo com ASHFOLD et al.¹⁶², o pulso do laser incidente induz um aquecimento extremamente rápido de um volume/massa significativo do alvo. O material iniciará a ebulição e formará uma pluma, que expandirá na fase gasosa. A ejeção do material começa em uma escala tempo de picosegundos. Ao término da pulsação do laser o alvo resfriará e ressolidificará.

A remoção estequiométrica de material a partir de um alvo sólido é, sem dúvida, o fator mais importante no sucesso da deposição. Para a maioria dos alvos cerâmicos, a remoção de material de fato preserva a estequiometria, mas não necessariamente traduz o crescimento de materiais estequiométricos, porque nem todos os elementos são incorporados na mesma rota, podendo ocorrer um novo espalhamento e ainda elementos voláteis podem ser evaporados novamente a partir do crescimento da superfície. Desse modo, os processos de nucleação e crescimento dos filmes dependem de muitos fatores tais como densidade, energia, grau de ionização, tipo de partículas condensadas, assim como a temperatura e propriedades físico-químicas dos substratos.

Assim, filmes finos altamente orientados ou mesmo epitaxiais podem ser facilmente obtidos pelo método PLD.

3.1.4 Filmes finos de SrTiO₃ – Crescimento por PLD

Filmes finos de SrTiO₃ têm sido largamente estudados. A obtenção de filmes orientados ou policristalinos é de grande interesse devido a grande tendência da miniaturização de alguns dispositivos. Filmes finos de SrTiO₃ de alta qualidade cristalina já foram obtidos por diversos métodos e em diferentes substratos.

(I) Filmes homoepitaxiais – Substratos de SrTiO₃

Filmes finos homoepitaxiais de SrTiO₃ (deposição sobre substratos de SrTiO₃) já foram obtidos por deposição por laser pulsado. A Tabela 3.2 apresenta uma breve descrição das condições de processamento.

Tabela 3.2 Filmes finos homoepitaxiais de SrTiO₃ obtido por PLD

Filme	Laser	Pressão (O ₂) mbar	Temperatura (°C)	Orientação do substrato	Referência
SrTiO ₃	KrF	0,04	600	(100)	163
Nb _{0,5%} - SrTiO ₃	ArF	4 x 10 ⁻⁷ a 4 x 10 ⁻⁴	650	(100)	72
SrTiO ₃	KrF	6,7 x 10 ⁻⁴	ambiente até 740	(100)	164
SrTiO ₃	KrF	2,7 x 10 ⁻⁴ a 0,02	600	(001)	36
La _{0,15} Sr _{0,85} TiO ₃	não informado	0,001; 0,01 e 0,1	700	(001)	165
Ce _x Sr _{1-x} TiO ₃ (0 < x < 0,5)	KrF	1,3 x 10 ⁻⁶	830	(100)	166
SrTiO ₃ :Nd	ArF	0,2	200 e 600	(100)	167

Os trabalhos realizados por FUKUSHIMA⁷² e LIANG¹⁶⁵ envolvem materiais dopados, mas não avaliam a mudança que o dopante causa nas propriedades estruturais e morfológicas dos filmes. Sobre a investigação da dopagem de Ce⁴⁺ em filmes de SrTiO₃, os resultados de difração de raios-X indicaram que os parâmetros de rede fora do plano dos filmes aumentaram sutilmente

(~ 0,2 %) com aumento da quantidade de Ce^{4+} . Já os parâmetros de rede no plano permaneceram os mesmos do substrato. Nenhuma outra variação a respeito do efeito do dopante foi observada.

OVERWIJK et al.¹⁶⁷ depositaram filmes de $SrTiO_3$ dopados com Nd^{3+} por PLD com a finalidade de compará-los com os filmes de $SrTiO_3:Nd$ obtidos por implantação do íon. Esse estudo comparativo foi realizado por meio da espectroscopia de FL, na região de 1020 a 1120 nm. Os substratos utilizados foram similares nas duas técnicas (substratos de $SrTiO_3$). O alvo utilizado para a ablação continha 0,5 % em mol de Nd em substituição ao Sr, além de pequenas concentrações de Al e Cu. A espessura dos filmes obtidos foi de 200 – 400 nm. Os espectros FL foram coletados a temperatura do He líquido, utilizando-se um laser de íon Ar (514 nm). O filme depositado a 600 °C foi epitaxial e seu espectro FL mostrou-se um pouco diferente do espectro obtido para a melhor implantação do Nd^{3+} . Aparentemente, essa temperatura de deposição suficiente para proporcionar filmes de alta qualidade cristalina, mas não o suficiente para resultar em uma boa organização a curto alcance dos íons Nd^{3+} no sítio do Sr^{2+} . Esse filme foi, então, tratado a 1000 °C em oxigênio e as características do espectro mudaram pouco. Outra deposição foi realizada a 200 °C, e em seguida o filme foi calcinado a 1000 °C para cristalização. Nessa condição, o espectro FL foi idêntico ao espectro obtido para a melhor implantação do Nd^{3+} , porém o filme foi policristalino. De acordo com os autores, esses resultados indicaram que as condições utilizadas não foram eficientes para uma boa organização do Nd^{3+} no $SrTiO_3$ por PLD.

(II) Filmes heteroepitaxiais – substratos de $LaAlO_3$, MgO , Al_2O_3-R e SiO_2

YU et al.¹⁶⁸ depositaram filme fino de $SrTiO_3$ sobre um substrato monocristalino de $LaAlO_3$ (001), LAO, e estudaram as características estruturais e o mecanismo de crescimento dele. O processo PLD foi utilizado com um laser de KrF (248 nm) a uma frequência de 5 Hz, durante 30 minutos. A pressão de oxigênio na câmara foi mantida a 20 Pa e a temperatura do substrato a 700 °C. Após o processo de deposição o filme ainda passou por um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio. Os resultados de difração de raios-X indicaram que o filme se apresentou orientado na direção (h00), mesma orientação do substrato, e apresentou crescimento do tipo epitaxial. A microscopia de força atômica mostrou que os filmes cresceram em ilhas (3D).

LU et al.¹⁶⁹ depositaram $SrTiO_3$ sobre um substrato monocristalino de LAO (100) e estudaram suas propriedades microestruturais. Um laser de XeCl (308 nm) foi utilizado a uma frequência de 5 Hz, durante 30 minutos. A pressão de oxigênio na câmara foi mantida a 20 Pa e a

temperatura do substrato a 785 °C. O filme foi obtido com crescimento epitaxial de alta qualidade cristalina em que a largura completa a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) da *rocking curve* (θ -scan ou ainda ω -scan) do pico (200) foi de 0,19°, sutilmente maior que a do substrato, 0,18°, na mesma reflexão.

Filmes finos de SrTiO₃ dopados com 0,3% em massa de Nb, depositados sobre o substrato monocristalino de LAO (001) e STO (001), foram estudados por RAMADAN et al.¹⁷⁰ O processo PLD foi utilizado com um laser de KrF (248 nm) a uma frequência de 10 Hz. As deposições foram realizadas a 800 e 870 °C. Os filmes homoepitaxiais mostraram a alta qualidade epitaxial esperada, com os picos do filme se sobrepondo aos picos do substrato, porém com um sutil deslocamento, refletindo uma tensão compressiva muito pequena. O valor de FWHM da *rocking curve* foi aproximadamente 0,2° para o filme sobre LAO a 870 °C, o que representa um crescimento de alta qualidade apesar de um valor significativo de tensão. Os coeficientes de dilatação térmica para o SrTiO₃:Nb e para o LAO, são 10,3x10⁻⁶/K e 9,2x10⁻⁶/K. Assim, as tensões compressivas para o SrTiO₃ sobre o LAO a 800 e 25 °C são 3,337 % e 3,27 %, respectivamente. Os dados de microscopia de força atômica mostraram filmes de superfície lisa e de espessura em torno de 140 nm.

Em outro trabalho⁷⁴, filmes finos de SrTiO₃ foram depositados sobre os substratos de LAO e MgO por PLD. O laser utilizado foi KrF, com uma frequência de 10 Hz. Os substratos foram mantidos a uma distância de 8,5 cm do alvo e a temperatura de 775 °C. Durante as deposições a pressão de oxigênio foi de 40 mTorr. Os resultados mostraram que o filme sobre LAO têm crescimento epitaxial na direção (001) e estrutura ortorrômbica com uma coexistência de tensão compressiva ao longo do eixo *a* e uma tensão elástica sobre o eixo *b*, de modo que forças termo-compressivas geram essa estrutura. O filme crescido sobre o substrato de MgO mostra orientação preferencial (001), mas os picos (110) e (111) também foram observados. A célula unitária do SrTiO₃ é alongada ao longo do eixo *c* e comprimida no plano, caracterizando a estrutura tetragonal. De acordo com PETROV et al.⁷⁴ esses comportamentos são atribuídos ao impacto causado pelos substratos. Uma das principais fontes de tensão residual em um filme fino é o *mismatch*. Porém, um outro fator pode se tornar importante, a diferença entre o coeficiente de expansão térmica do filme e do substrato. O parâmetro de rede e o coeficiente de expansão térmica para os materiais em questão segue a tendência LAO < STO < MgO. No entanto, a peculiaridade estrutural do filme de SrTiO₃ sobre o substrato de MgO pode ser entendida considerando as duas fontes de tensão residual agindo em direções opostas: a diferença de

parâmetro de rede expandindo a célula unitária do SrTiO₃, e o alto coeficiente de expansão térmica do MgO comprimindo-a.

Substituições aniônicas no SrTiO₃ são menos exploradas. Entretanto, este tipo de substituição pode oferecer possibilidades adicionais de estudar a estrutura eletrônica e as propriedades dos óxidos. Neste sentido, MAROZAU et al.³² depositaram filmes finos de SrTiO₃ dopados com nitrogênio sobre substratos de LAO (001), MgO (001) e STO (001) pelo método PLD modificado. Um laser de KrF (248 nm) foi utilizado a uma frequência de 10 Hz. A temperatura do substrato foi mantida a 650 °C. Todos os filmes foram monofásicos e orientados, com crescimento epitaxial. As espessuras dos filmes estudados são de 500 – 1000 nm. Para essas espessuras de filmes relativamente altas, nenhuma influência do substrato nos parâmetros da célula unitária do filme pôde ser observada. Os parâmetros estimados da célula unitária ficaram entre 0,391 – 0,394 nm. Esses valores são sutilmente maiores comparados com o do SrTiO₃ (0,3905 nm). Isto pode ser atribuído ao maior raio cristalográfico do nitrogênio ($R_N \approx 0,129$ nm) comparado ao oxigênio ($R_O \approx 0,121$ nm) e/ou desvios da estequiometria ideal do SrTiO₃.

KATAYAMA et al.¹⁷¹ depositaram filmes finos de SrTiO₃ sobre substratos de MgO (100) pelo método PLD. Um laser de KrF (248 nm) foi utilizado com um frequência de 2 Hz. Durante a deposição a temperatura do substrato foi mantida a 850 °C sob atmosfera de oxigênio (50 Pa) para evitar as vacâncias de oxigênio. Foi confirmado por difração de raios-X que os filmes são orientados no eixo *c*.

MCMITCHELL et al.¹⁷² mostraram que o modo de crescimento bidimensional é possível em sistemas com grande diferença de parâmetro de rede (7,9 %). Eles depositaram filmes de SrTiO₃ sobre substratos de MgO utilizando o método PLD padrão e modificado. Os filmes foram crescidos com um laser de KrF. A pressão de oxigênio na câmara foi mantida a 0,1 mbar e a temperatura do substrato foi de 850 °C, o qual foi distanciado do alvo em 45 mm. A diferença entre as duas metodologias foi na frequência do laser. No modo padrão o laser foi pulsado a 5 Hz e na outra metodologia, no modo de intervalo, tiros curtos do laser foram dados, porém a uma alta frequência (60 Hz). Os autores concluíram que a deposição por intervalos no pulso do laser força o crescimento bidimensional por reduzir a probabilidade de nucleação de uma segunda camada antes de a primeira camada ser completada.

Filmes finos de SrTiO₃ foram depositados sobre o substrato de SiO₂ em condições bastante similares. A influência da temperatura de tratamento térmico após a deposição foi avaliada. O laser utilizado foi de KrF e a densidade de energia na superfície do alvo foi de 2,5

J/cm². Os filmes foram depositados a 600 °C durante 30 minutos a uma pressão de oxigênio de 30 Pa e foram posteriormente tratados termicamente a 600¹⁷³ e 700 °C⁷⁵ por 30 minutos 0,05 Pa de oxigênio. Ambos os filmes apresentam crescimento aleatório (filmes policristalinos), sendo todos os picos referentes à fase cúbica do SrTiO₃. Os filmes apresentaram espessuras similares, 250 e 260 nm, bem como valores de “band gap” também similares, 3,5 e 3,6 eV.

3.1.5 Filmes finos de SrTiO₃ – Deposição por “spin coating”

Para a síntese de filmes finos de SrTiO₃, CHEN et al.⁶⁷ prepararam uma solução pelo método sol-gel (decomposição de organometálicos) e depositaram por “spin coating” sobre substrato de LAO (100), tratando termicamente a 800, 900, 950 e 1000 °C por 60 minutos. Todos os filmes foram orientados na mesma orientação do substrato (100). Para o filme tratado a 1000 °C os valores de FWHM para a *rocking curve* realizada em torno do pico (200) e para o phi-scan sobre o plano (111) do SrTiO₃ foram 0,5° e 1,6°, respectivamente. De acordo com os autores, esses dados revelam que os filmes apresentam crescimento texturizado. A espessura desse filme foi de 70 nm.

Não foram encontrados estudos sobre a propriedade FL de filmes de SrTiO₃:Nd sobre os substratos utilizados neste trabalho e nas técnicas supracitadas.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo Geral

Sintetizar filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ pelo método de deposição de solução química e pelo método de deposição a laser pulsado.

3.2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar filmes finos nas composições $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,01$ e $0,04$) e $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$;
- Obter filmes finos orientados e policristalinos sobre substratos monocristalinos de LaAlO_3 (100), MgO (100), SrTiO_3 (100) e (110) e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$ e substratos amorfos de SiO_2 a fim de avaliar a influência dos mesmos no modo de crescimento dos filmes obtidos;
- Verificar a influência da adição de neodímio em substituição ao Ti^{4+} (formador da rede) e ao Sr^{2+} (modificador da rede) no modo de crescimento dos filmes;
- Verificar a influência dos métodos nas características dos filmes;
- Estudar a microestrutura e morfologia dos filmes.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A preparação e as caracterizações estruturais (DRX) e microestruturais (MEV) dos filmes foram realizados no Laboratório de “Sciences Chimiques” da Universidade de Rennes 1 (França), no grupo “Chimie du Solide et Matériaux” durante um estágio de seis meses financiado pela CAPES, dentro do projeto de Cooperação Internacional CAPES/COFECUB n° 644/09 intitulado “Desenvolvimento de Materiais para Aplicações Ambientais: Filmes Finos como Fotocatalisadores e Sensores”.

3.3.1 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

3.3.1.1 Preparação dos alvos cerâmicos

Os alvos cerâmicos de SrTiO₃ puro (STO) e dopado com Nd³⁺ nas composições Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ (SrNd), SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ (TiNd) e SrTi_{0,96}Nd_{0,04}O₃ (TiNd4) foram sintetizados pelo método convencional de reação no estado sólido utilizando TiO₂, SrCO₃ e Nd₂O₃ como reagentes de partida (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 Reagentes utilizados na preparação dos alvos cerâmicos

Reagente	Fornecedor	Fórmula	Massa molar (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)
Dióxido de titânio	Alfa Aesar	TiO ₂ (rutilo)	79,9	99,8
Carbonato de estrôncio	Merck	SrCO ₃	147,63	99,0
Óxido de neodímio	Merck	Nd ₂ O ₃	336,48	-

As respectivas massas foram pesadas e misturadas com o auxílio de um moinho de bolas de ágata durante 25 – 30 minutos. Após essa primeira etapa, o pó foi prensado para a obtenção de uma pastilha cerâmica e sinterizado a 900 °C por 4 horas a fim de promover a interdifusão das partículas. A próxima etapa consistiu em pulverizar a pastilha e submeter o pó a uma nova mistura. Em alguns casos, 1,2-propanodiol foi utilizado como “ligante”, antes da nova moagem. Esse procedimento é comum na produção de pastilhas cerâmicas^{174,175}. O pó junto com o “ligante” foi prensado para formar uma nova pastilha que foi sinterizada entre 1250 e 1500 °C.

Um esquema da preparação dos alvos cerâmicos é resumido na Figura 3.5. Os alvos foram, então, caracterizados por difração de raios-X (Bruker D8) e por espectroscopia de energia dispersiva para confirmação da composição química.

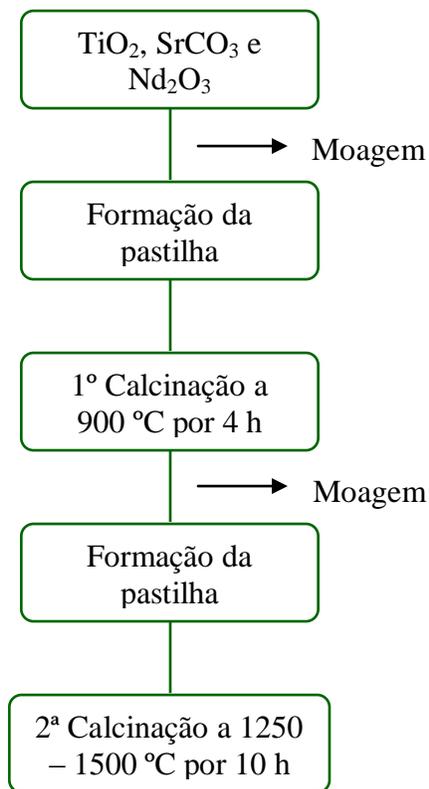


Figura 3.5 Fluxograma esquemático da preparação dos alvos cerâmicos

3.3.1.2 Preparação dos filmes finos

Os substratos foram adquiridos nas dimensões $10 \times 10 \times 0,5 \text{ mm}^3$, sendo estes posteriormente cortados, quando necessário, em quatro substratos de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Os substratos utilizados foram limpos por imersão em acetona e depois em álcool isopropílico, por 10 minutos em cada etapa em uma cuba ultrassônica. Para a deposição dos filmes, uma fonte de laser excímero de KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) foi utilizada com uma frequência de 2 Hz. A energia do laser foi de aproximadamente 210 mJ. Todos os filmes foram depositados a uma pressão de oxigênio de 0,3 mbar na câmara de deposição sendo os substratos mantidos a uma distância de 45 mm do alvo. As Tabelas 3.4 e 3.5 apresentam um resumo das condições de deposição e as informações

sobre os substratos utilizados. Para um tempo de deposição de 20 minutos, os filmes apresentaram uma espessura da ordem de 200 nm.

Tabela 3.4 Condições de deposição dos filmes

Laser	KrF
Comprimento de onda	248 nm
Duração do pulso	20 ns
Frequência	2 Hz
Energia do pulso	210 mJ
Gás utilizado	O ₂
Pressão da câmara de deposição	0,3 mbar
Distância substrato-alvo	4,5 cm
Tempo de deposição	20 min / 60 min
Temperatura do substrato	400, 600 e 700 °C

Tabela 3.5 Informações sobre os substratos

Tipo	Estrutura cristalina	Orientação	Mismatch (%)	Área (mm ²)	Faces polidas
LaAlO ₃	Pseudo-cúbica	(100)	+2,9	5x5 / 10x10	1
MgO	Cúbica	(100)	-7,9	5x5 / 10x10	1
Al ₂ O ₃ -r	Romboedral	(012)	-18/+1,4	5x5 / 10x10	1
SrTiO ₃	Cúbica	(100)	0	5x5	1
SrTiO ₃	Cúbica	(110)	0	10x10	1
SiO ₂	amorfo	-	-	10x10	1 e 2

3.3.2 Deposição por solução química

A preparação das resinas para a deposição dos filmes já foi descrita no item 2.3.2 do capítulo 2 desta tese. Após a preparação, a resina foi depositada por “spin coating” como apresentado na Figura 3.6.

Os substratos passaram pelo seguinte procedimento de limpeza: (1) Imersão em solução de um tensoativo (RBS) a temperatura ambiente por 1 hora ou mais (dependendo do substrato) e depois a 80 °C por 30 min. Essa solução foi utilizada para melhorar a aderência do filme ao substrato; (2) Lavagem com água destilada, para retirar o RBS; (3) Lavagem com isopropanol; (4) Lavagem com acetona.

Depois de preparada, a resina passou por um ajuste na viscosidade (entre 25 e 30 cP) por adição ou evaporação de água e, em seguida, foi depositada sobre o substrato limpo com o auxílio de um spin coater modelo KW-4A da Chemat Technology. Durante a deposição o substrato + resina foram submetidos a uma velocidade inicial de 1000 rpm, por 3 segundos, e 4000 rpm, por 10 segundos. Após a deposição, os filmes devem ser transparentes, indicando filmes homogêneos sem nenhum precipitado ou segregação. Esta primeira etapa é muito importante para as seguintes uma vez que no processo de deposição por solução química a mistura de átomos na solução de partida é considerada homogênea a nível molecular, mas existem algumas preocupações com a segregação no processo de combustão devido às diferentes temperaturas de combustão das espécies químicas individuais. O filme foi, então, levado a uma mufla para um pré-tratamento térmico a 300 °C por 4 h, inicialmente. Esse procedimento é realizado para eliminar o material orgânico antes de sintetizar a fase cristalina a temperaturas maiores. Porém, esta condição parece não ter sido eficiente, uma vez que foi observada a presença de SrCO₃ como fase secundária nos filmes, e foi, então, modificada para 400 °C por 2 h. Após sofrer este pré-tratamento, os filmes foram calcinados novamente a 700 °C por 2 h para cristalização da fase. Apenas os filmes de SrTiO₃ puros depositados sobre os substratos de sílica foram calcinados a 500, 600 e 700 °C. Todos os filmes foram depositados em uma única camada e apresentaram uma espessura de 250 nm. O pré-tratamento e o tratamento térmico posterior foram realizados a uma razão de aquecimento de 5 °C/min.

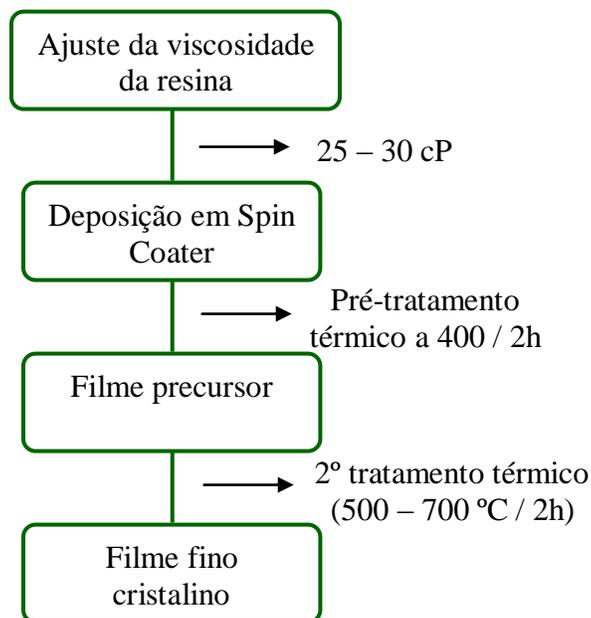


Figura 3.6 Fluxograma esquemático da preparação dos filmes

Os filmes depositados por PLD e “spin coating” foram caracterizados por difração de raios-X (θ -2 θ , ω - and ϕ -scans), espectroscopia micro-Raman, espectroscopia UV – Vis, espectroscopia de Fotoluminescência, e Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo.

- Os difratogramas de raios-X padrão (scan em θ -2 θ) foram obtidos em um difratômetro Bruker D8 de dois círculos. Para estudar a qualidade cristalina (ω -scan) e a organização no plano (ϕ -scan) dos filmes os difratogramas foram obtidos em um difratômetro avançado Bruker D8 de quatro círculos. Nos dois casos, a radiação $K\alpha_1$ do cobre foi utilizada como fonte de radiação monocromática. As análises foram realizadas no grupo de “Chimie Du Solide et Materiaux” no Laboratório de “Sciences Chimiques de Rennes”, na Universidade de Rennes 1, França.
- Os espectros micro-Raman foram obtidos em um espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Sistem Alpha 300 S/Witec com laser de Nd: YAG de potencia 150 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 514 nm, com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} e na faixa de $50 - 1000 \text{ cm}^{-1}$. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE/PE.

- A microestrutura dos filmes foi avaliada em Microscópio Eletrônico de Varredura com Emissão de Campo, Jeol 6301-F operado a baixa voltagem (tipicamente 7 – 9 kV) a fim de limitar os efeitos de carga e alcançar uma alta resolução sem a necessidade de metalizar a superfície. As análises foram realizadas no “Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA)” na Universidade de Rennes 1, França.
- Os espectros de fotoluminescência foram obtidos utilizando-se um laser de íons kriptônio (Coherent Innova) com comprimento de onda de excitação de 350,7 nm. As análises foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (Campus de São Carlos).
- As medidas de refletância difusa foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica – LIEC, no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

3.4.1.1 Preparação dos alvos

Os difratogramas dos alvos de SrTiO_3 (STO), $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ (SrNd) e $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ (TiNd) mostraram que apenas a fase perovskita está presente (Fig. 3.7). A melhor temperatura para obtenção de cada alvo foi 1250, 1250 e 1300 °C, respectivamente. Todos os picos do SrTiO_3 foram indexados de acordo com a ficha JCPDS nº 35-0734. A análise de EDX (Fig. 3.8 e 3.9) mostrou que somente os elementos Sr, Ti, O e Nd (para os dopados) compõem a fase. Os espectros dos alvos dopados são semelhantes, por isso apenas um deles foi apresentado.

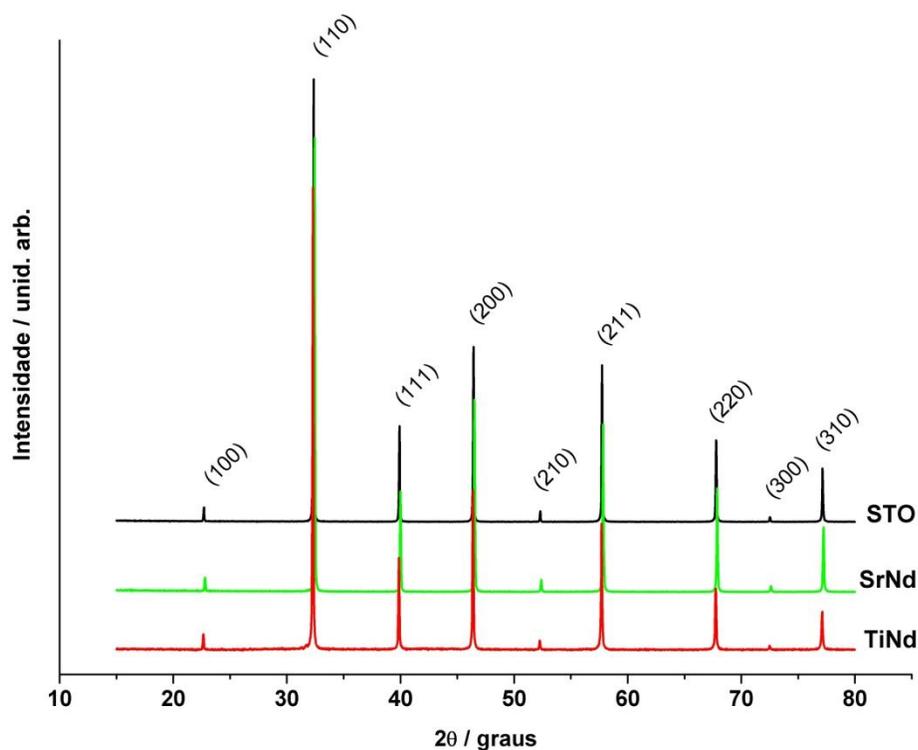


Figura 3.7 Difratogramas de Raios-X dos alvos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$

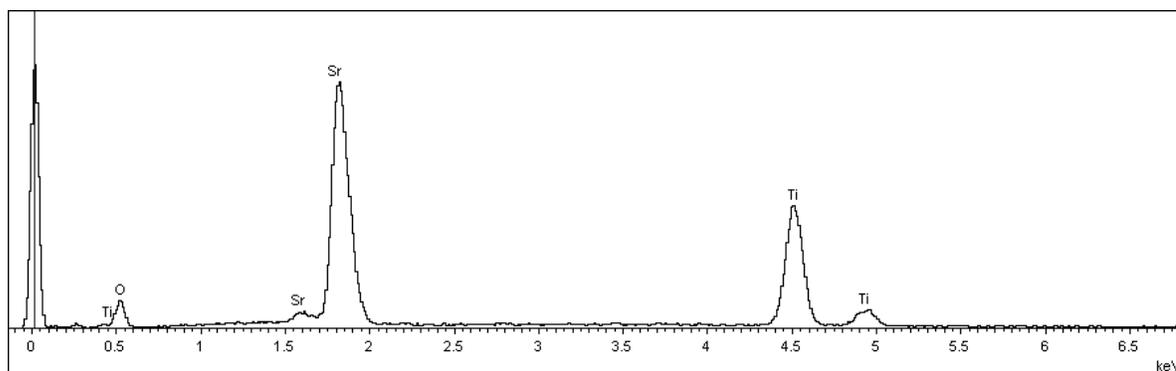


Figura 3.8 Espectro de EDX do alvo de SrTiO₃

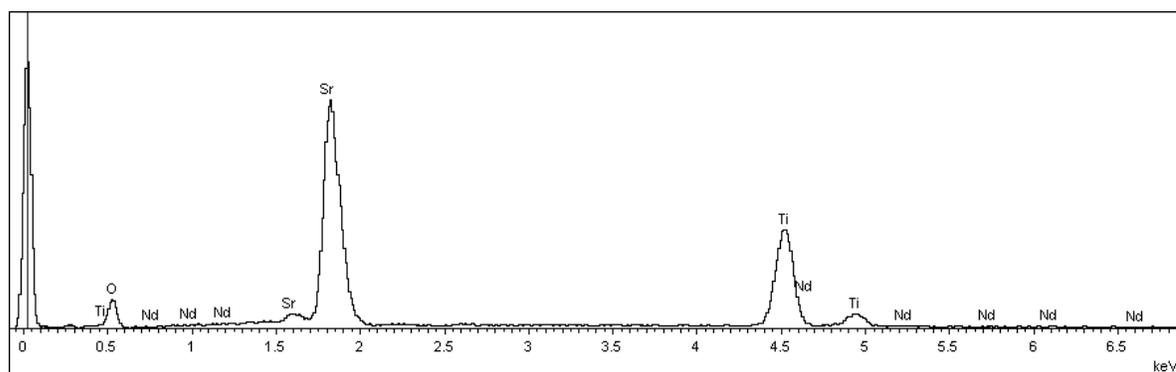


Figura 3.9 Espectro de EDX do alvo de Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃

Devido a uma maior quantidade de Nd³⁺ na rede, o alvo de SrTi_{0,96}Nd_{0,04}O₃ foi o que apresentou uma maior dificuldade na síntese. A pastilha foi calcinada a 1300 °C por 10 horas, em seguida, foi calcinado novamente a 1400 °C por mais 10 horas e o difratograma de raios-X mostrou a presença de várias outras fases além da perovskita de SrTiO₃, inclusive Nd₂O₃, o que indica que o Nd³⁺ não entrou na rede. Em vista disso, outro alvo foi preparado, agora com segunda temperatura de calcinação de 1500 °C por 10 horas. O resultado foi uma redução bastante significativa nas intensidades e no número de picos das outras fases, principalmente do Nd₂O₃ (Fig. 3.10).

O método por deposição a laser pulsado é conhecido por ser muito eficiente para sintetizar filmes finos monofásicos, mesmo a partir de alvos que apresentem mais de uma fase¹⁶⁰. Então, uma deposição foi feita com cada alvo e ficou confirmado, através dos resultados, que apenas a fase SrTiO₃ foi obtida nos filmes depositados a partir de ambos os alvos. Assim, eles foram considerados adequados para as deposições.

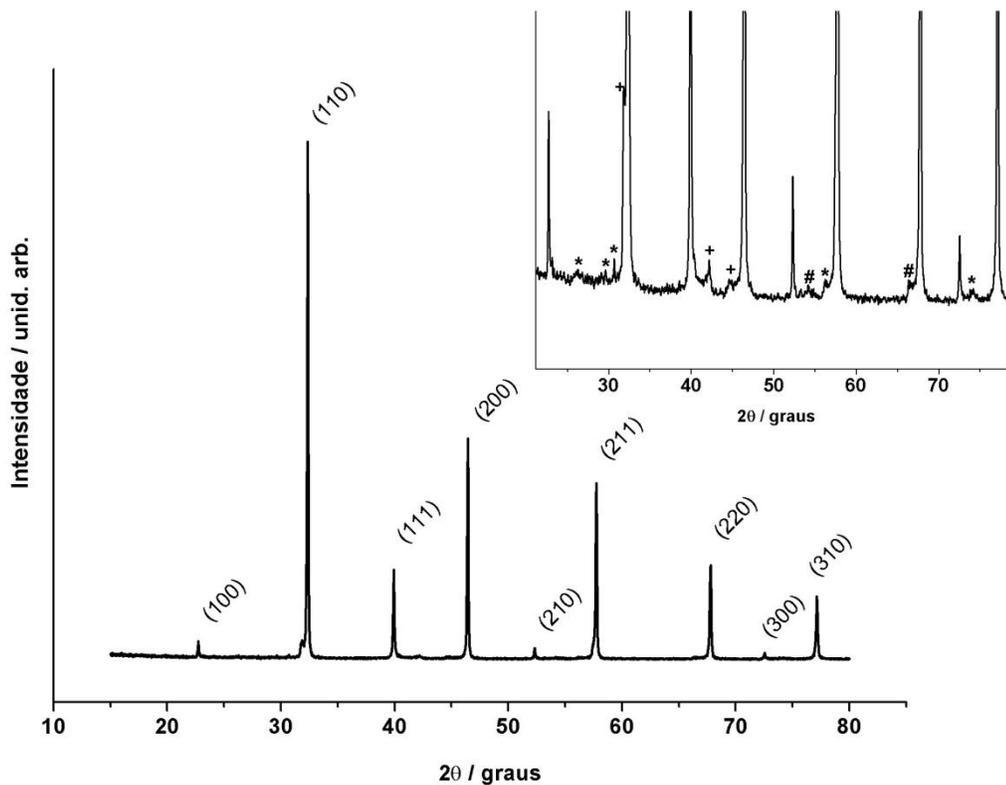


Figura 3.10 Difratoograma de Raios-X do alvo de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$; Inset: Ampliação do difratoograma para visualizar as outras fases; (*) Nd_2O_3 , (#) Ti_xO_y , (+) $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$

3.4.1.2 Filmes finos

(i) Substrato de LaAlO_3 (LAO)

Os filmes finos, puros e dopados, obtidos por PLD sobre o substrato de LaAlO_3 apresentaram crescimento orientado na mesma direção de orientação do substrato. A Figura 3.11 mostra os difratogramas dos filmes de SrTiO_3 depositados sob várias condições. Os picos (100), (200) e (300) da fase perovskita aparecem a 600 °C, mas com o aumento da temperatura eles se tornam mais intensos, evidenciando uma melhor cristalização. Além destes, há um pico em aproximadamente 63°, referente à prata residual no substrato (a prata foi utilizada para colar o substrato no porta-amostra usado na deposição). Uma deposição foi realizada em 60 minutos a temperatura de 700 °C e verificou-se que com o aumento do tempo o difratoograma apresentou picos mais intensos e ainda a presença do pico principal (110) da fase perovskita, o que não é

suficiente para considerar que este filme é policristalino. Portanto, a orientação continua sendo a mesma do substrato.

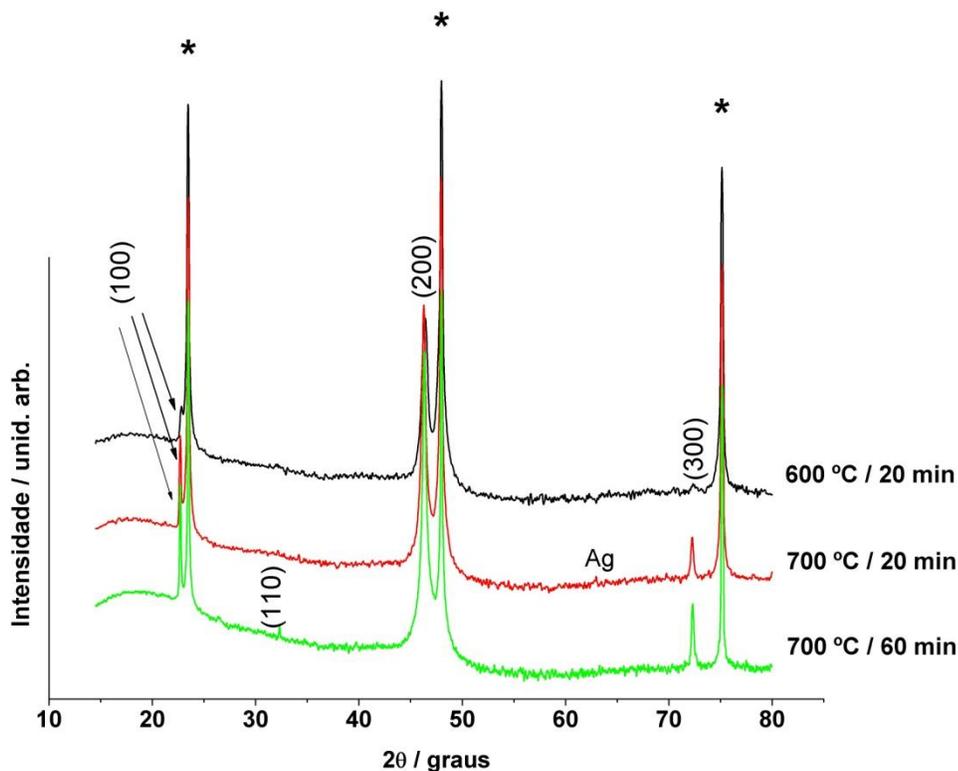


Figura 3.11 Difrátogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO₃ sobre o substrato de LaAlO₃ obtidos por PLD a diferentes condições; (*) substrato

Os filmes dopados com 1% de Nd³⁺ (Fig. 3.12) também se apresentam orientados na direção (h00). O filme de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ apresenta também o pico (110) do SrTiO₃ pouco intenso. O aparecimento deste pico é um fenômeno comum no processo de deposição a laser pulsado de filmes de SrTiO₃¹⁶⁸. O filme de Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ apresenta somente picos da família (h00), e alguns picos referentes à prata residual no substrato. A dopagem com 4% em mol de Nd³⁺ também proporcionou filmes com alta qualidade cristalina e também orientado na direção (h00), como mostra a Figura 3.13.

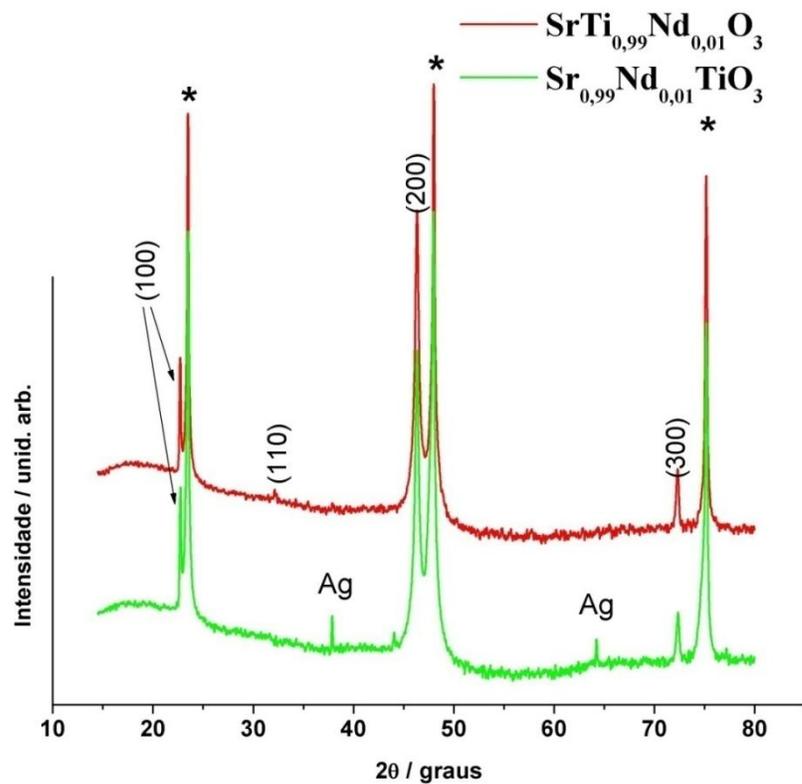


Figura 3.12 Difratoogramas de Raios-X do filme fino de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato

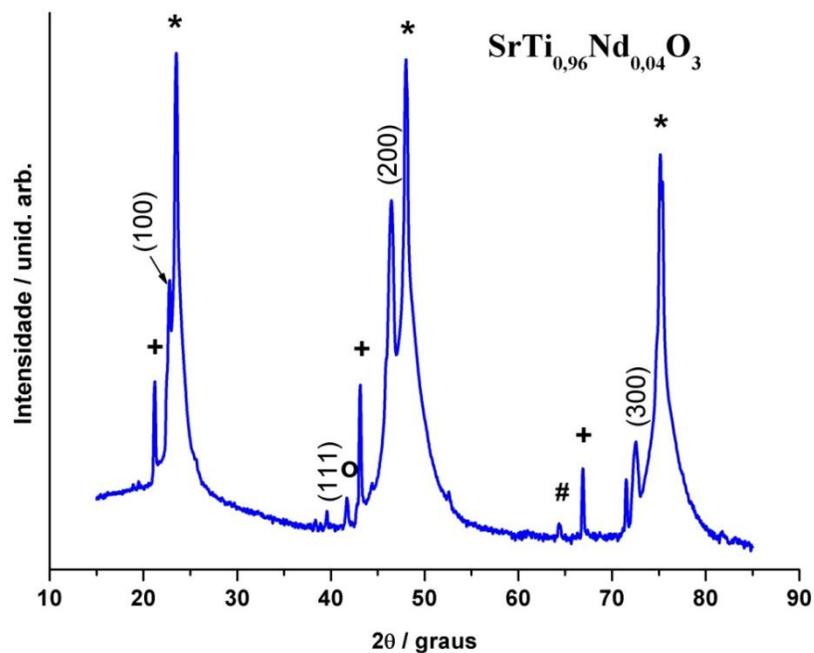


Figura 3.13 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{SrTi}_{0.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag, (+) K_β LAO, (O) K_β STO

O parâmetro de rede foi calculado (Tabela 3.6) e foi observado que os valores não variam com a adição de Nd^{3+} , mesmo quando comparados com o valor teórico, que é de 3,905 Å. O LAO tem estrutura romboédrica, com uma sub-célula de estrutura perovskita pseudo cúbica, similar a estrutura cúbica do SrTiO_3 . O *mismatch* entre eles é menor que 3 % ($a_{\text{SrTiO}_3} = 3,905 \text{ \AA}$; $a_{\text{LAO}} = 3,790 \text{ \AA}$)^{12,168}, valor considerado pequeno para que seja provocada alguma distorção significativa em função do substrato.

A observação dos valores de FWHM do pico (200) para os filmes depositados em substratos de diferentes áreas mostrou um alargamento de pico maior para os substratos de maior área (Fig. 3.14). O fenômeno de alargamento de pico pode ser devido ao tamanho do cristalito e ao efeito da tensão, provocada pelo substrato. No presente caso, o efeito de tensão é o mesmo, porque somente o tamanho do substrato é diferente e o tamanho de grão não é significativo em relação ao tamanho do substrato. O processo de nucleação também, uma vez que as mesmas condições foram utilizadas para ambos. Assim, o alargamento de pico observado pode estar relacionado à qualidade dos filmes, uma vez que, em filmes de mesma espessura, o número de defeitos é proporcional à superfície do substrato, sendo que quanto maior o substrato, maior o número de defeitos e maior será o valor de FWHM.

Tabela 3.6 Parâmetro de rede dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700 °C

Filme	Parâmetro de rede (Å)
SrTiO_3	3,92
$\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$	3,92
$\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$	3,92
$\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$	3,91

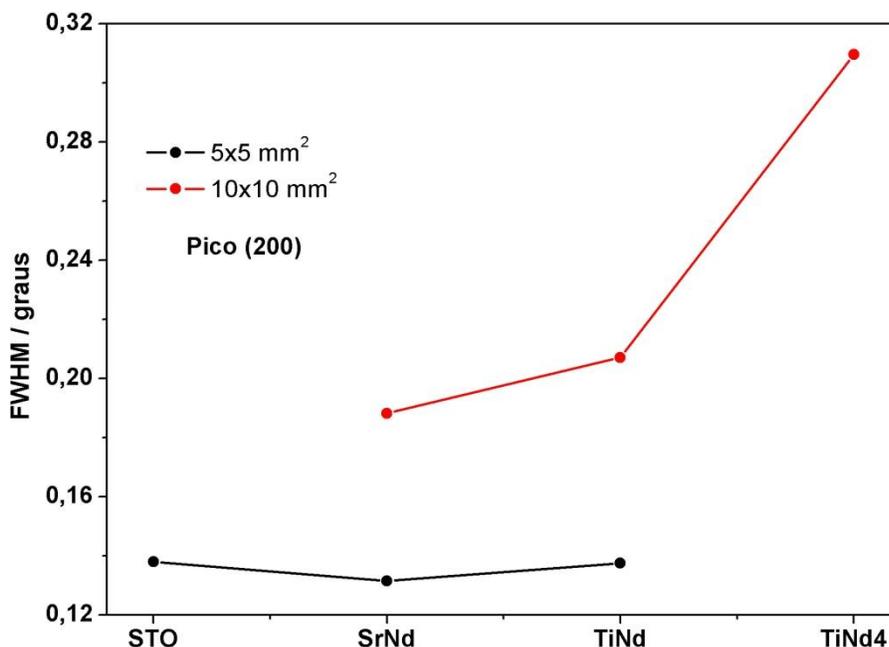


Figura 3.14 Avaliação da FWHM do pico (200) dos filmes finos de SrTiO₃ puro e dopados sobre o substrato de LaAlO₃ (de diferentes áreas) obtido por PLD a 700 °C

Os resultados da Difração de Raios X de 4 círculos revelam filmes finos de alta qualidade epitaxial. Os difratogramas dos filmes de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd são apresentados nas Figuras 3.15 a 3.19. Os dados para os substratos também são apresentados (Tabela 3.7) para comparar a qualidade cristalina dos filmes. Pode ser observado que os valores de $\Delta\omega$ são inferiores a 0,3°, indicando a alta qualidade cristalina dos substratos utilizados. Os baixos valores de FWHM ($\Delta\omega$) dos picos no ω -scan indicam a alta qualidade da orientação desses filmes. Para o filme de SrTiO₃ depositado a 700 °C por 20 minutos, a FWHM da *rocking curve* é de 0,09°. O mesmo filme depositado durante 60 minutos apresentou FWHM = 0,36°. Essa diferença pode ser explicada devido ao aumento do tempo de deposição proporcionar um filme de espessura mais alta, o que dificulta o efeito do substrato sobre a epitaxia do filme. Quando a temperatura de deposição foi diminuída em 100 °C (mantendo o tempo de 20 min) a FWHM foi de 0,09°.

Comparando-se esses valores com os dos substratos, é observado que o filme de SrTiO₃ depositado a 700 °C por 20 minutos apresenta qualidade cristalina semelhante à do substrato, enquanto que o mesmo filme depositado por 60 minutos apresenta valor de $\Delta\omega$ em torno de 40% maior que o do substrato, nessas mesmas condições. Comparando as duas deposições, o maior tempo leva a um $\Delta\omega$ 35% maior, devido à maior espessura do filme, conforme comentado anteriormente. Esses resultados indicam filmes de alta qualidade cristalina e o pequeno

alargamento da *rocking curve* reflete a pequena diferença entre os parâmetros de rede do STO e do LAO.

Tabela 3.7 Valores de FWHM da *rocking curve* e phi-scan para o substrato de LAO

Filme	$\Delta\omega^\circ$ (100)	$\Delta\phi^\circ$ (110)
SrTiO ₃ -700 °C	0,09	0,32
SrTiO ₃ -600 °C	0,03*	0,27
SrTiO ₃ -700 °C-60 minutos	0,26	0,31
SrTi _{0,99} Nd _{0,01} O ₃	0,22	0,25
Sr _{0,99} Nd _{0,01} TiO ₃	0,14	0,38

*(200)

Os difratogramas phi scan foram utilizados para verificar a natureza da orientação no plano do filme. Devido o SrTiO₃ ter uma simetria 3m (grupo espacial Pm), um filme epitaxial deve apresentar 4 picos de simetria no phi scan separados entre si por 90°, o que foi observado nos difratogramas de todos os filmes. Essa é a assinatura de um filme epitaxial de estrutura cúbica^{13,18}. Os baixos valores de FWHM dos picos observados ($\Delta\phi$) indicam a alta qualidade da epitaxia.

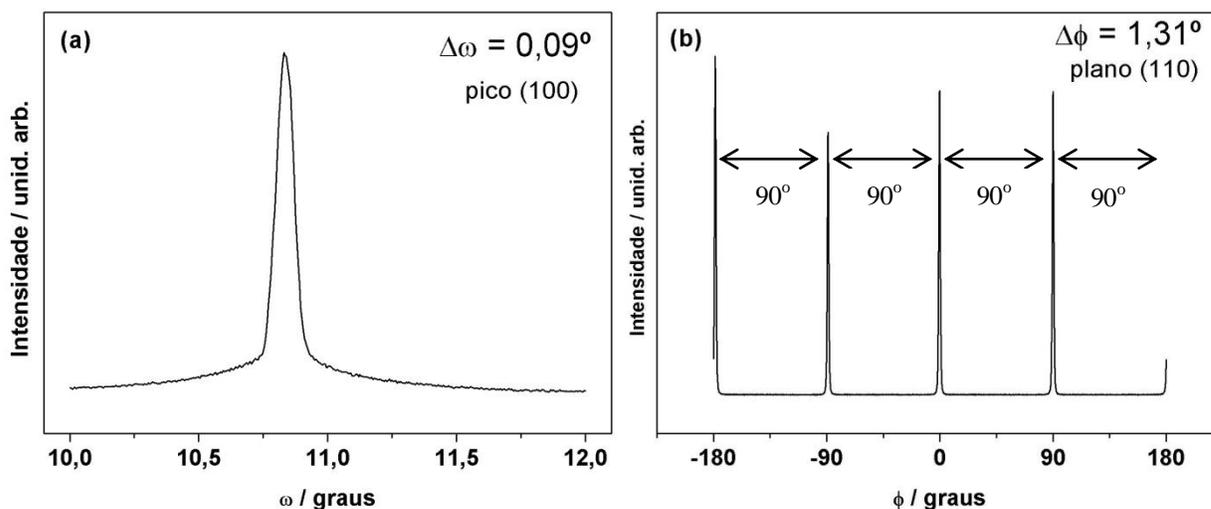


Figura 3.15 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO₃ sobre o substrato de LaAlO₃ obtido por PLD a 700 °C: (a) *rocking curve* e (b) phi scan

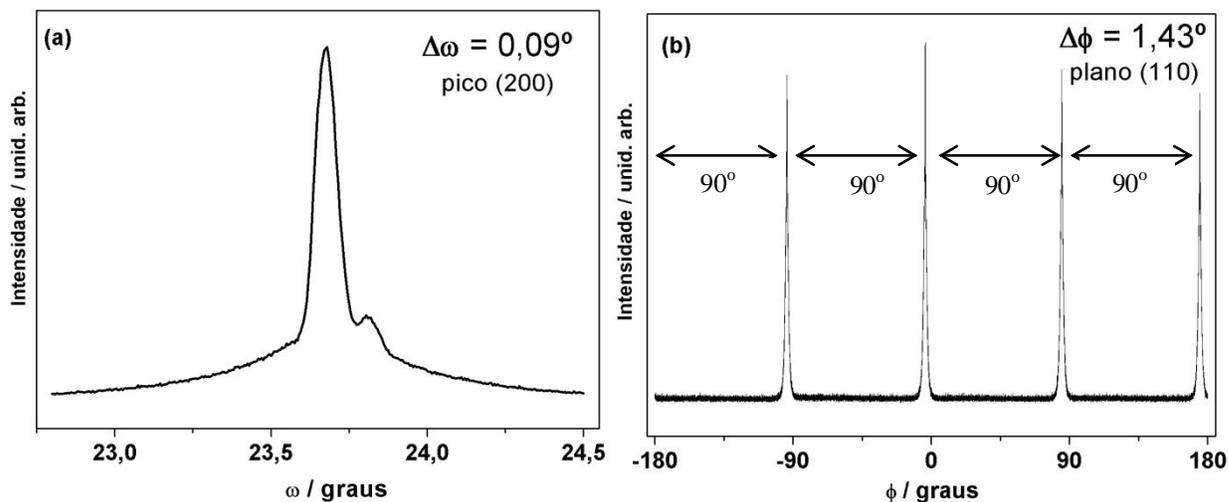


Figura 3.16 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 600°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

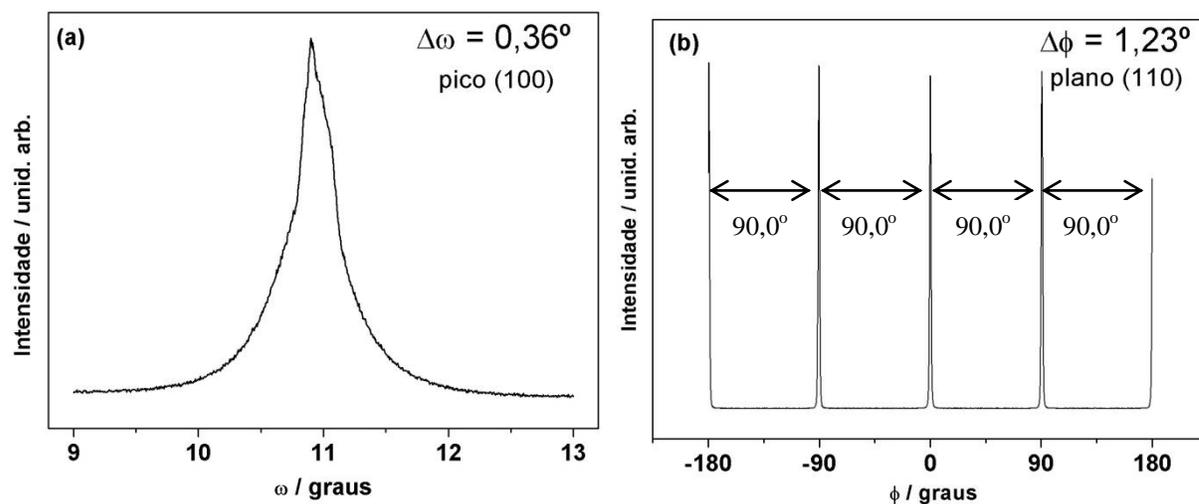


Figura 3.17 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700°C por 60 minutos: (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

Os filmes dopados também são orientados e os baixos valores de FWHM da *rocking curve* mostram a alta qualidade cristalina, confirmada pela análise comparativa feita entre os valores obtidos de $\Delta\omega$ para os filmes e para os substratos. O valor de $\Delta\omega$ para o $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ é somente 4% maior que o do substrato e para o $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ $\Delta\omega$ é 17% superior. Assim, embora os valores de $\Delta\omega$ para esses filmes sejam muito superior ao do filme não dopado depositado nas mesmas condições, essa análise indica que eles também apresentam boa qualidade

crystalina. Os filmes de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ e $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ apresentam valores de $\Delta\phi$ similares, indicando que a qualidade da epitaxia independe da dopagem.

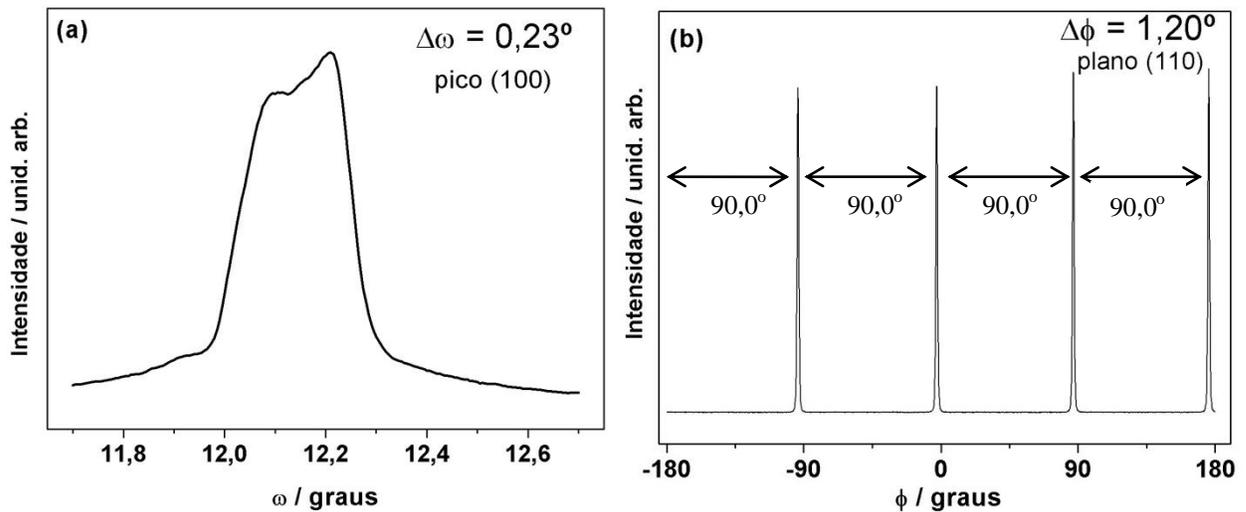


Figura 3.18 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

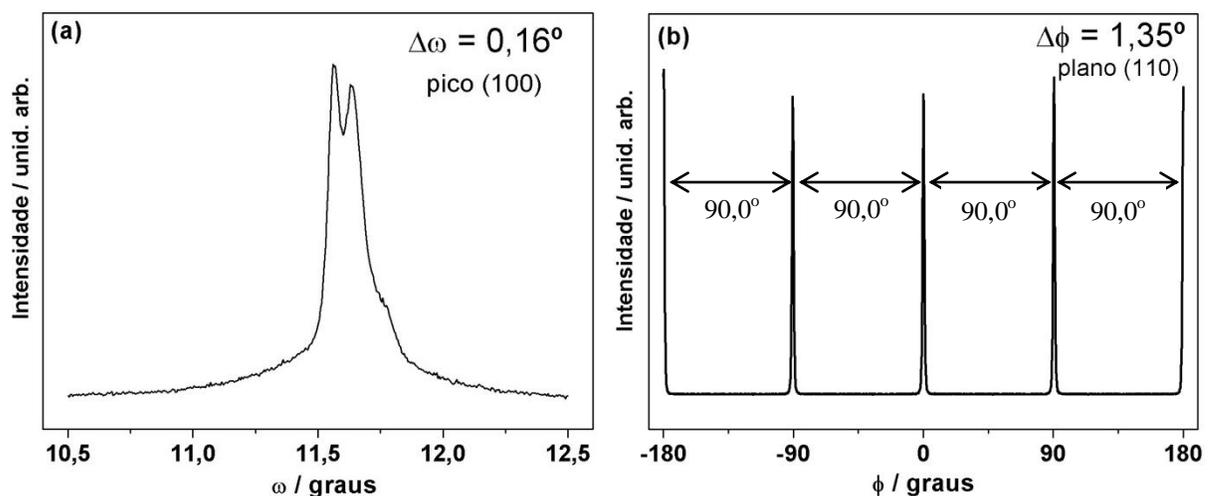


Figura 3.19 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

Os resultados da espectroscopia micro-Raman dos filmes finos depositado sobre o substrato de LAO são apresentados na Figuras 3.20 e 3.21. É bem conhecido que o espectro Raman do SrTiO_3 cúbico é dominado pelo espalhamento de segunda-ordem. Neste caso, o espectro consiste de uma banda de baixa frequência a 79 cm^{-1} , e duas bandas largas centradas em $200 - 400\text{ cm}^{-1}$ e $600 - 800\text{ cm}^{-1}$. Algumas combinações e sobretons contribuem para essas

bandas^{53,137} em 251, 308, 369, 629, 684 e 721 cm^{-1} . Entretanto, quando a simetria é quebrada pela presença de impurezas e defeitos, o espalhamento Raman de primeira-ordem pode ser observado.

Os espectros dos filmes puro e dopados com 1% de Nd^{3+} apresentam somente três picos em 163, 218, 499 cm^{-1} , os quais são caracterizados como sendo do substrato. Essa observação indica que esses filmes demonstram um alto grau de organização a curto alcance, visto que a estrutura cúbica não apresenta modos Raman de primeira-ordem. Quando a quantidade de Nd^{3+} aumenta é possível observar, além dos picos do substrato, duas combinações a 290 e 369 cm^{-1} , referentes à fase cúbica do SrTiO_3 .

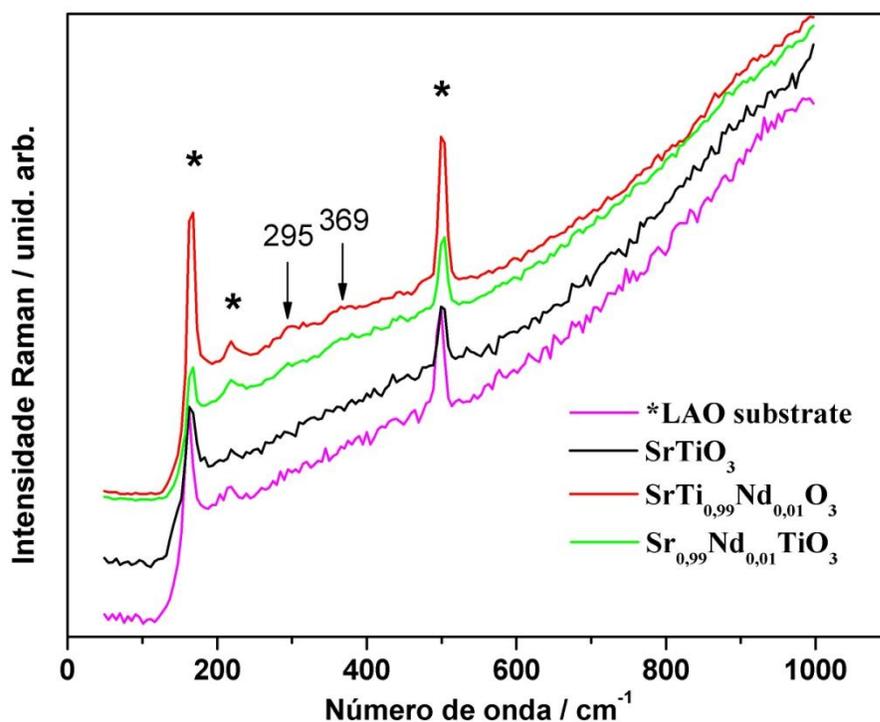


Figura 3.20 Espectros micro-Raman dos filmes finos sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por PLD a 700 °C

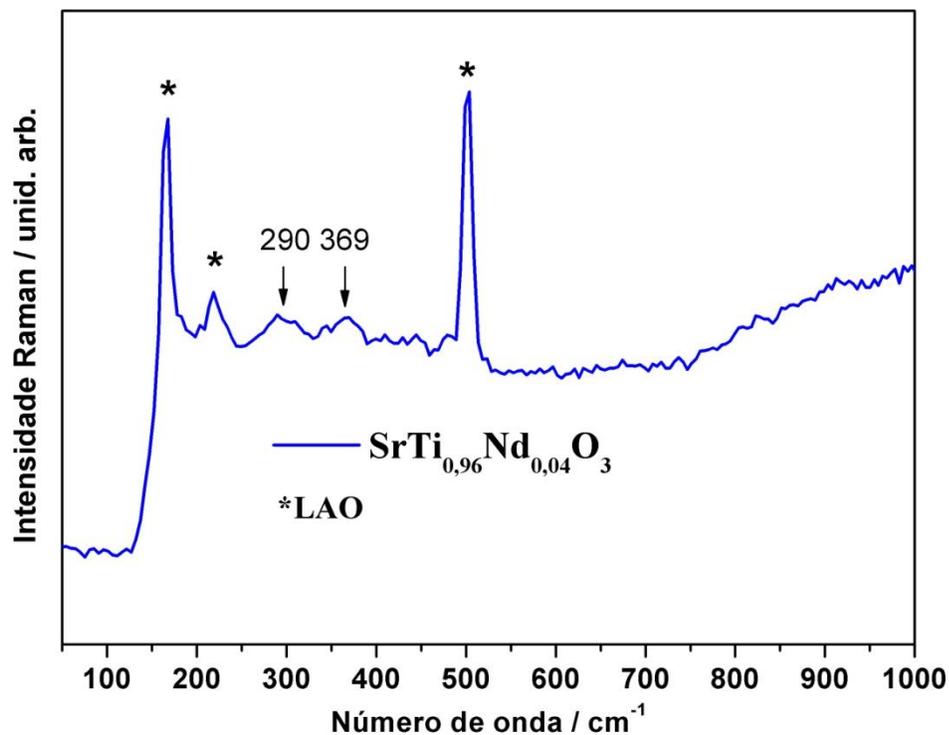


Figura 3.21 Espectros micro-Raman do filme fino de $\text{Sr}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

O espectro UV-Vis do filme de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ depositado sobre LAO é apresentado na Figura 3.22. O filme tem um “band gap” de $3,6\text{ eV}$, mostrando o alto grau de organização a curto alcance. A região do espectro entre $1,3$ e $3,3\text{ eV}$ foi ampliada para tentar visualizar as transições do Nd^{3+} . As componentes obtidas a partir da deconvolução desta parte do espectro indicam transições em $1,54\text{ eV}$ (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^2\text{H}_{9/2}$), $2,05$ e $2,19\text{ eV}$ (${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^2\text{G}_{7/2}$), $2,32$ e $2,44\text{ eV}$ (${}^4\text{I}_{9/4} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2} + {}^2\text{G}_{9/2} + {}^2\text{K}_{13/2}$).

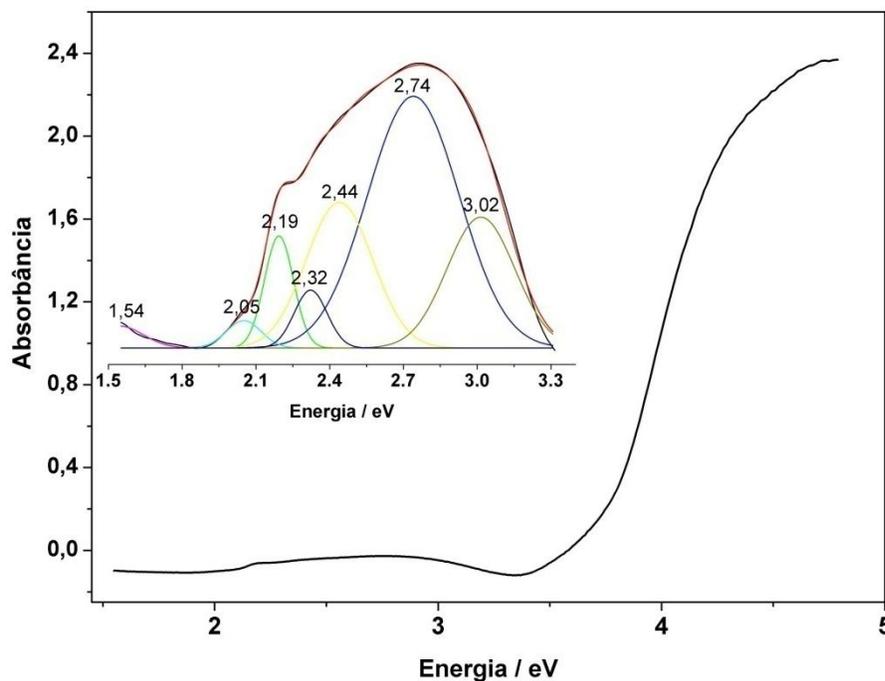


Figura 3.22 Espectro UV-Vis do filme fino de SrTi_{0.96}Nd_{0.04}O₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C; insert: Deconvolução do espectro na região de 1,3 – 3,3 eV

Os espectros de FL do substrato LAO e do filme de SrTi_{0.96}Nd_{0.04}O₃ são mostrados na Figura 3.23. Pode ser observado que o espectro do filme apresenta regiões sobrepostas as do espectro do substrato. De forma que não é possível atribuir nenhuma emissão FL a este filme. Por outro lado, observa-se a absorção de energia emitida pelo substrato em 698 e 725 nm, 1,78 e 1,71 eV, respectivamente. Como essa energia é bem menor que a energia do “band gap” essa absorção não gera uma transição eletrônica banda-a-banda, sendo apenas de baixa energia, de modo que não gera decaimentos radiativos.

Todos esses resultados confirmam a elevada organização a curto alcance dos filmes epitaxiais, mesmo na presença do dopante.

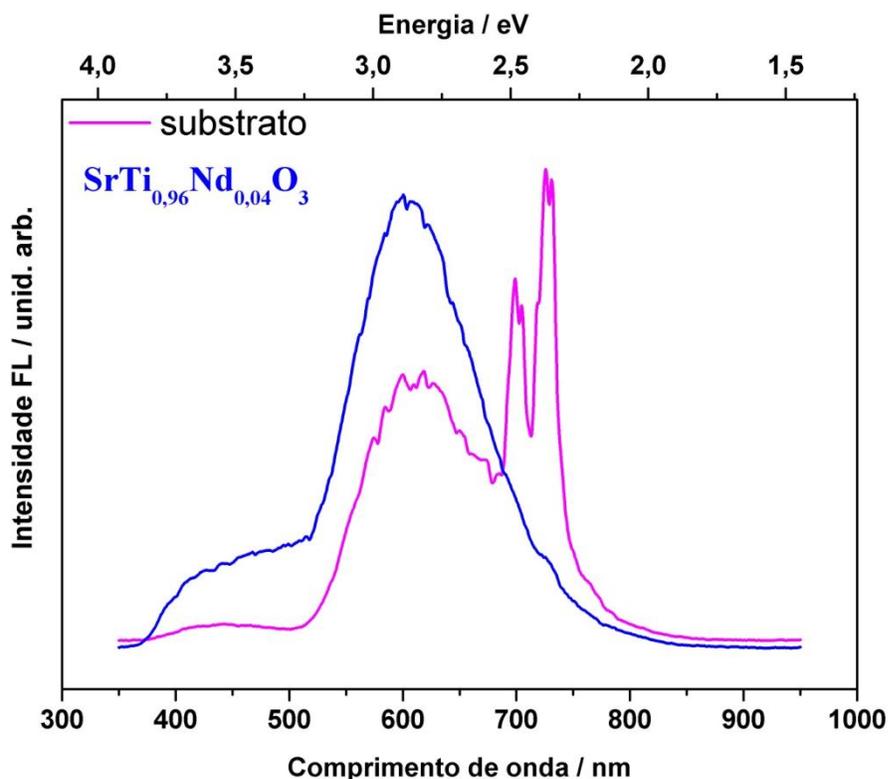


Figura 3.23 Espectro de FL do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

As imagens de MEV para os filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ depositados sobre o substrato de LAO são apresentadas nas Figuras 3.24 a 3.28. O filme depositado a $600\text{ }^\circ\text{C}$ não foi homogêneo, apresentando algumas falhas. Com o aumento da temperatura ($700\text{ }^\circ\text{C}$) o filme se tornou mais homogêneo, livres de fissuras, e apresentou uma espessura de aproximadamente 200 nm. Na mesma temperatura, porém com um maior tempo de deposição, o filme foi mais espesso (520 nm), de modo que algumas partículas se aglomeraram na superfície do filme, o que pode indicar uma mudança no modo de crescimento, em virtude da perda de contato com substrato. A dopagem também proporcionou filmes homogêneos de morfologia semelhante aos filmes não dopados, com pequenos grãos esféricos. Por outro lado, observa-se uma maior coalescência entre os grãos.

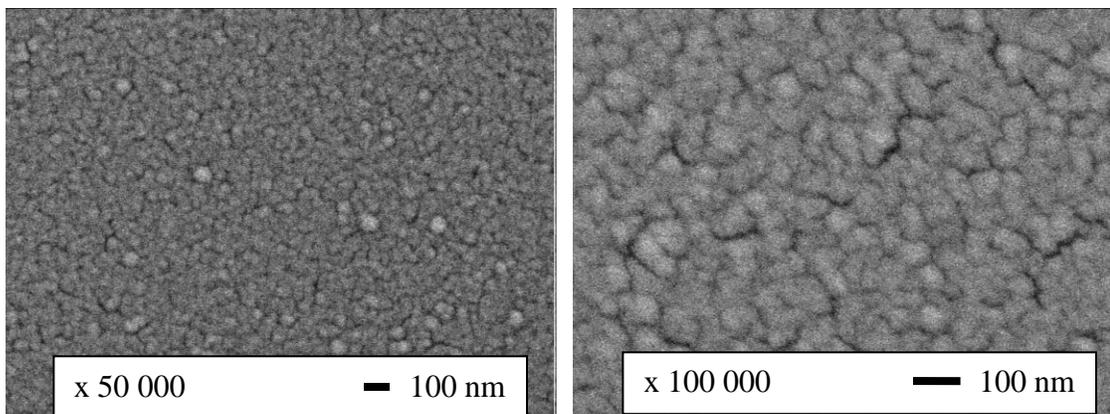


Figura 3.24 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 600 °C

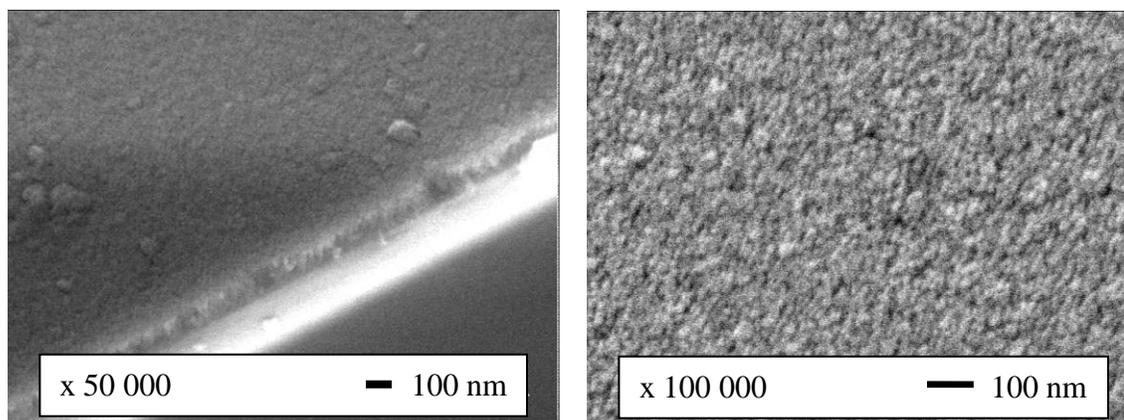


Figura 3.25 Imagens de MEV (com inclinação de 45°) do filme fino de SrTiO₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C

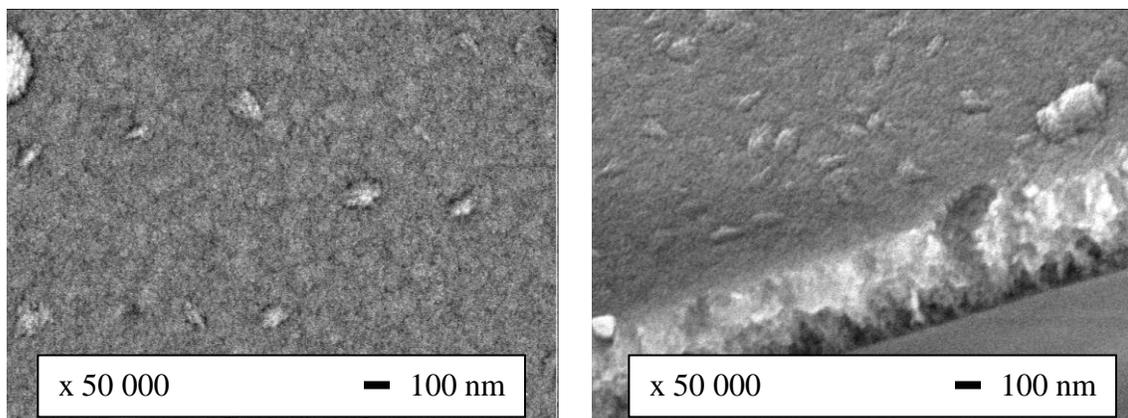


Figura 3.26 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO₃ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C (60 minutos)

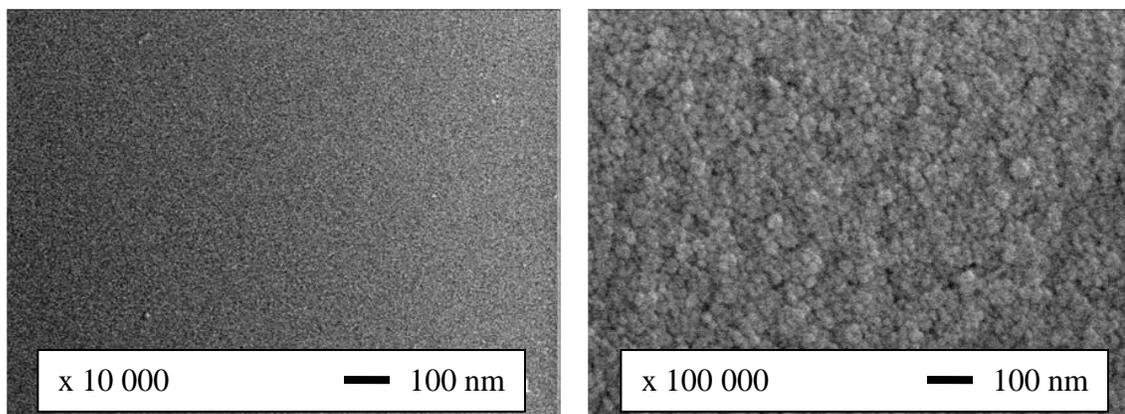


Figura 3.27 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

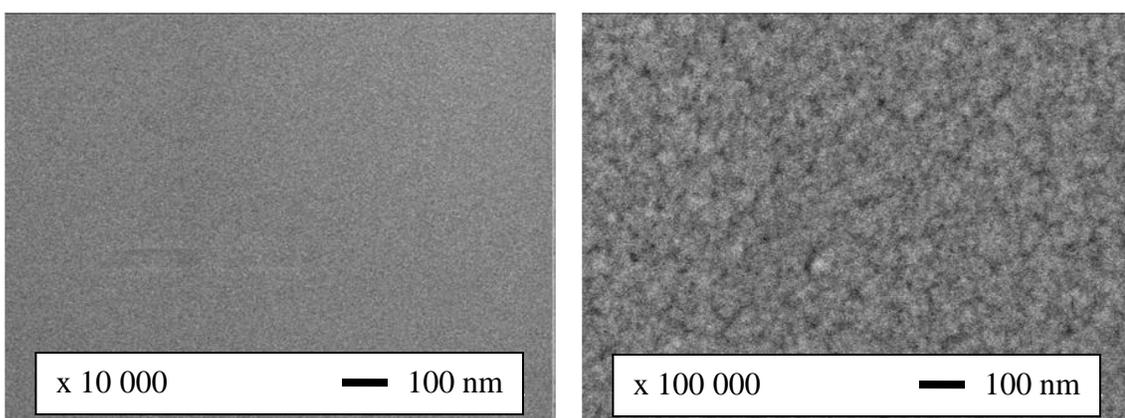


Figura 3.28 Imagens de MEV do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

(ii) Substrato de MgO

O filme fino de SrTiO_3 depositado sobre o substrato de MgO é orientado na direção (h00), mesma orientação do substrato. O pico (110) aparece com baixa intensidade, não descaracterizando o crescimento orientado, como observado na Figura 3.29. A *rocking curve* (Fig. 3.30a) indica também um filme de alta qualidade cristalina e o difratograma phi scan (Fig. 3.30b) observado apresenta a assinatura de um filme epitaxial de estrutura cúbica. Para o substrato de MgO os valores $\Delta\omega$ e $\Delta\phi$ são $0,06^\circ$ e $0,29^\circ$, respectivamente.

Comparando os valores de $\Delta\omega$ dos filmes em função dos substratos observa-se que para o mesmo filme depositado sobre LAO praticamente não houve diferença, enquanto que para o filme depositado sobre MgO o valor de $\Delta\omega$ é muito superior ao do substrato. Além disso, a FWHM dos picos no phi-scan realizado sobre o plano (110) dos filmes depositados sobre LAO e MgO é maior para este último ($1,31^\circ$ e $2,82^\circ$, respectivamente). Isto ocorre devido à maior diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato, aumentando a tensão e dificultando o processo de orientação. Apesar de apresentar estrutura cúbica assim como o SrTiO_3 , o parâmetro de rede do MgO é muito maior ($a_{\text{MgO}} = 4,211 \text{ \AA}$) que o do SrTiO_3 ($a_{\text{SrTiO}_3} = 3,905 \text{ \AA}$). A diferença do parâmetro de rede entre eles é grande, $-7,9 \%$, o que pode causar uma forte interferência na interface filme-substrato¹⁷². No presente caso, a observação de outros picos no difratograma deve-se, em parte, também a este fenômeno.

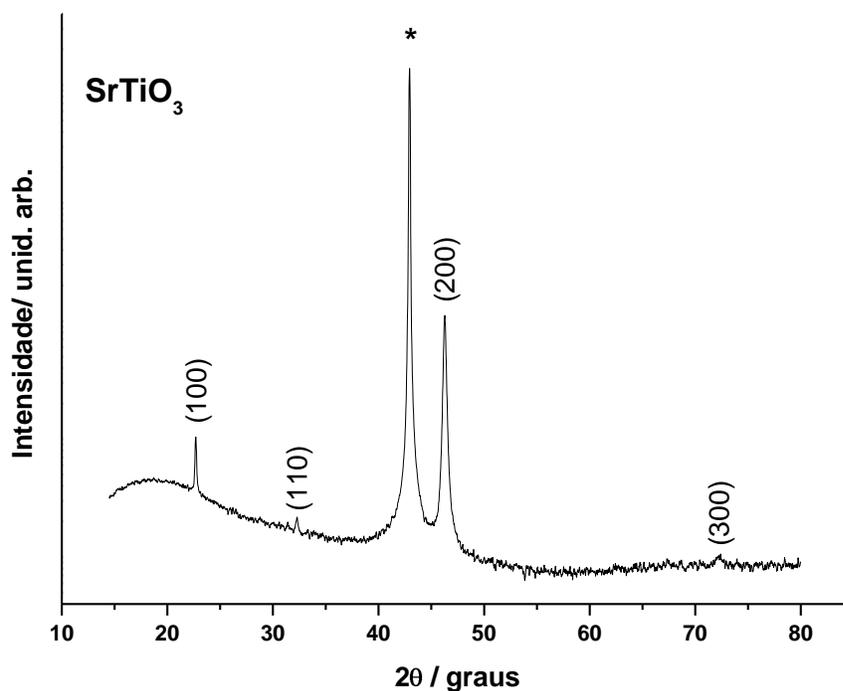


Figura 3.29 Difratograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700°C ; (*) substrato

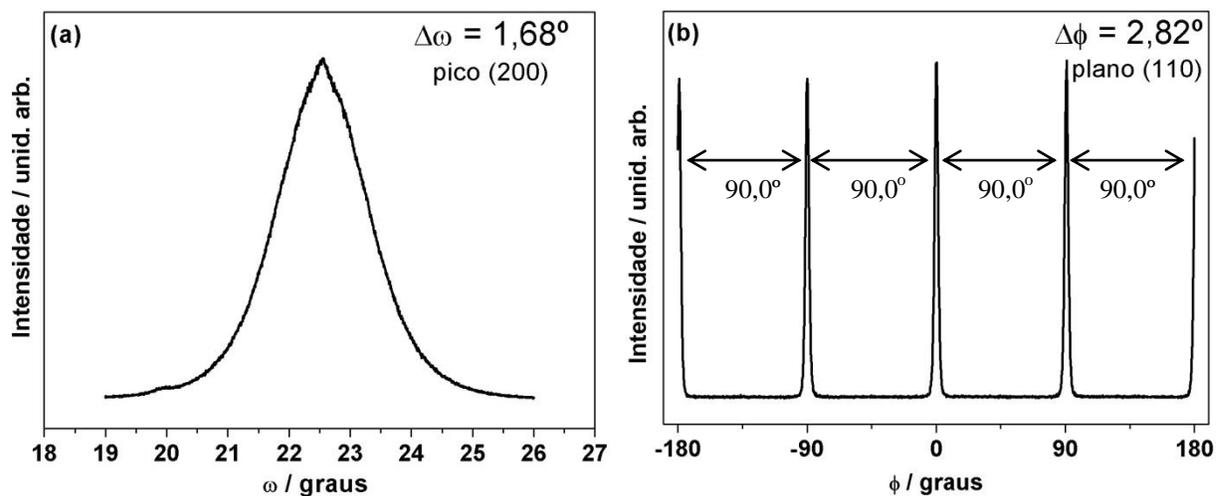


Figura 3.30 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

A Figura 3.31 mostra que quando Nd^{3+} entra na rede substituindo o Sr^{2+} dois outros picos podem ser observados, (110) e (111). Porém, são também de baixa intensidade. Quando Nd^{3+} substitui o Ti^{4+} (Fig. 3.32) as intensidades desses picos extras aumentam consideravelmente, e o pico (220) também está presente. O aparecimento desses 3 picos extras indica uma forte diminuição da orientação (h00) quando comparado com os outros filmes. MAROZAU et al.³² encontraram em seu trabalho que o pico extra, cuja intensidade não excede 10 % da intensidade do pico mais intenso, indica uma tendência de orientação preferencial dos cristais. No presente trabalho a intensidade do pico (110) no difratograma do filme de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ é somente 13 % da intensidade do pico (200). Os filmes podem ser considerados como policristalinos, porém com uma pequena orientação preferencial (h00).

Os resultados indicam que há distorção na rede com a entrada do Nd^{3+} , gerando os picos extras. Essa observação está de acordo com DONG e LI¹³⁶ que verificaram através de estudos teóricos na estrutura do SrTiO_3 dopado com Nd^{3+} há uma preferência em relação ao sítio de ocupação deste dopante. Nd^{3+} e Sr^{2+} apresentam tamanhos similares, o que torna o sítio do Sr^{2+} capaz de acomodar esta impureza. Ao passo que se o Nd^{3+} ocupar o sítio do Ti^{4+} , o qual é aproximadamente 50% menor, isso deverá causar uma distorção de rede local significativa, além de instabilidade.

Uma forma de analisar esse resultado é em relação à covalência do dopante e à sua entrada no lugar do modificador ou do formador de rede. Quando o Nd^{3+} substitui o Sr^{2+} , a mudança ocorre com a entrada de um cátion de maior covalência na região do modificador de

rede, enquanto a substituição do Ti^{4+} leva a um cátion menos covalente na região do formador. Como consequência, uma maior desordem será gerada no último caso.

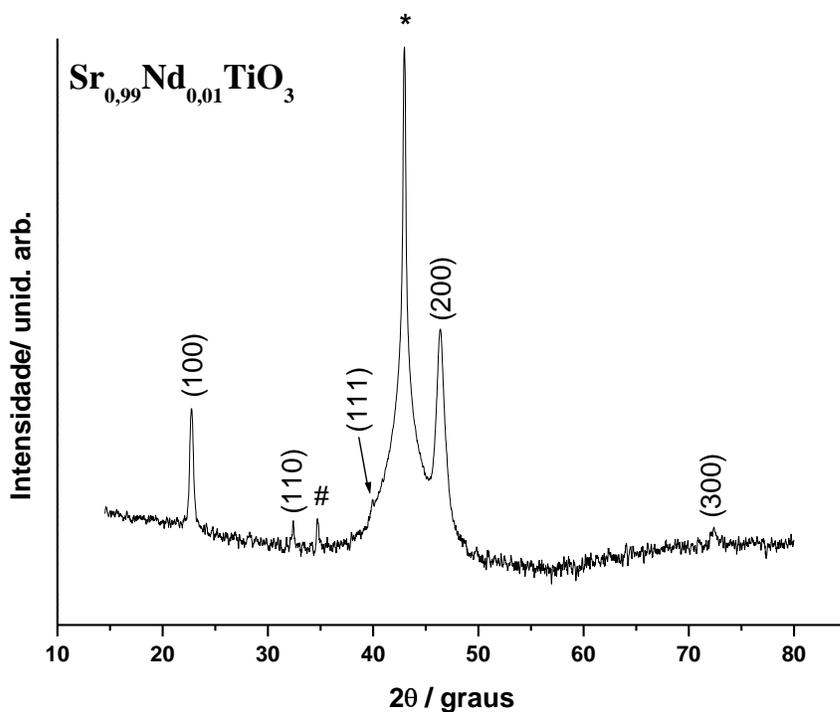


Figura 3.31 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{Sr}_{0.99}\text{Nd}_{0.01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de MgO obtidos por PLD a 700 °C; (*) substrato, (#) Ag

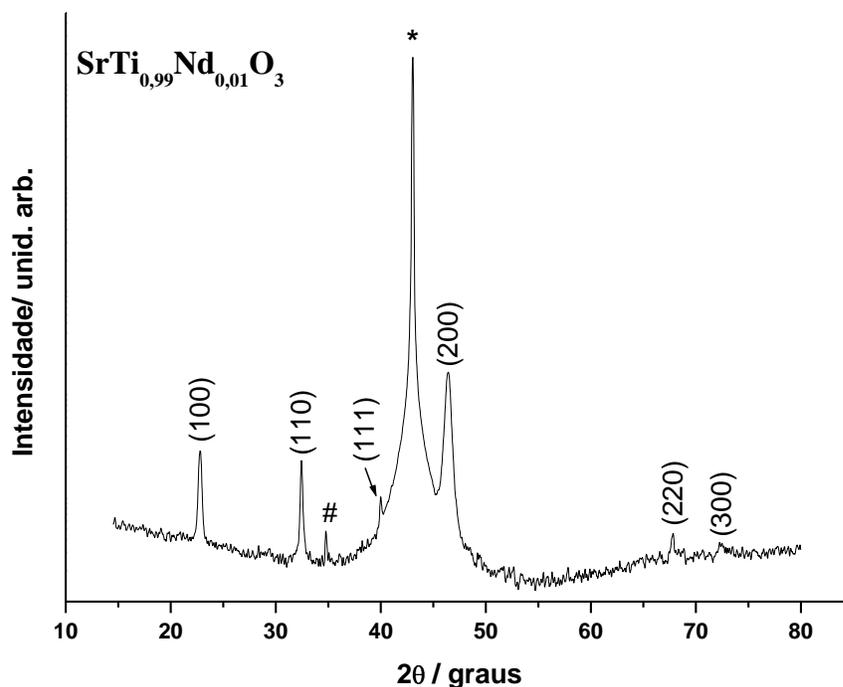


Figura 3.32 Difratoograma de Raios-X do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de MgO obtidos por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (*) substrato, (#) Ag

A avaliação do parâmetro de rede (Tabela 3.8) dos filmes obtidos mostrou que a dopagem não trouxe mudança significativa, provavelmente devido à baixa quantidade de Nd^{3+} adicionada.

Tabela 3.8 Parâmetro de rede dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

Filme	Parâmetro de rede (Å)
SrTiO_3	3,92
$\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$	3,92
$\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$	3,91

Os espectros micro-Raman dos filmes de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentados na figuras 3.33 e 3.34. O pico pouco intenso depois de 900 cm^{-1} refere-se ao MgO^{176} . A banda larga entre 200 e 500 cm^{-1} é referente a estrutura cúbica do SrTiO_3 . As vibrações que aparecem em $190 - 192$, $558 - 560$ e $803 - 809\text{ cm}^{-1}$ podem ser consideradas como sendo os modos TO_2 , TO_4 e LO_4 do espalhamento Raman de primeira-ordem. Esses modos são normalmente observados em 175 , 545

e 795 cm^{-1} , respectivamente⁵³. O aparecimento e o deslocamento podem ser atribuídos ao efeito de tensão induzido pela diferença de parâmetro de rede entre o filme e o substrato, $-7,9\%$ neste caso, originando regiões macro polares. Em recente trabalho¹⁷⁶ sobre filmes finos de $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ depositados sobre MgO , o espectro Raman do SrTiO_3 indicou a presença de picos de primeira ordem. SIRENKO et al.³⁷ observaram modos Raman de primeira-ordem a temperatura ambiente em filmes finos de SrTiO_3 de estrutura tetragonal crescidos sobre substrato de LAO. Em filmes finos policristalinos crescidos sobre substrato de quartzo¹³⁸ também foram observados os mesmos modos Raman discutidos aqui. Nos trabalhos citados, os filmes foram depositados pelo método PLD.

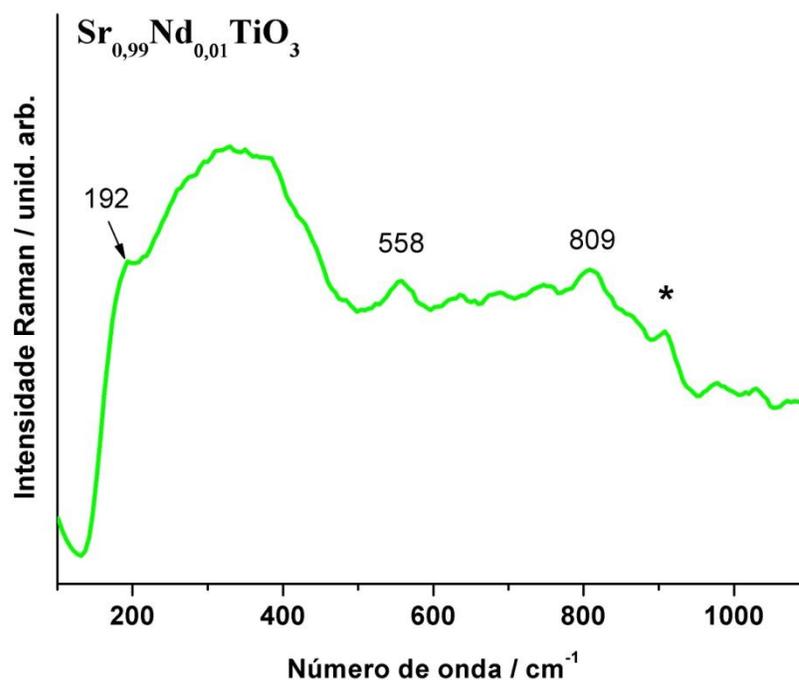


Figura 3.33 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (*) substrato

A partir desses resultados, acredita-se que o filme tenha estrutura cúbica, porém com distorções a curto alcance, que levam à presença dos modos de primeira ordem, de forma semelhante ao observado na estrutura tetragonal, porém, sem que ocorra mudança na simetria a longo alcance.

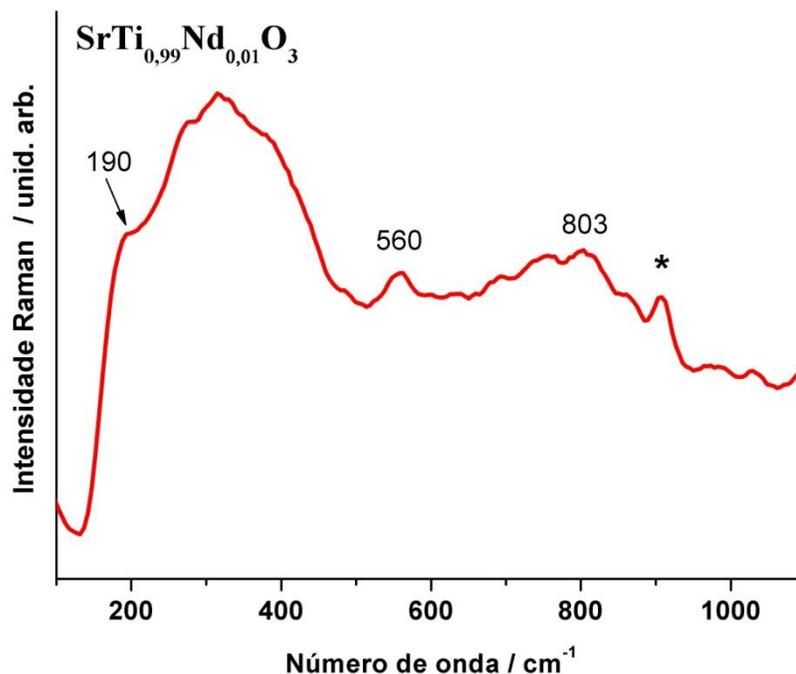


Figura 3.34 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (*) substrato

As imagens de MEV dos filmes depositados sobre o substrato de MgO são apresentadas nas Figuras 3.35 a 3.37. Pode ser observado que a dopagem influencia na morfologia das partículas, uma vez que os filmes dopados apresentam grãos mais esféricos. Por outro lado, os filmes de SrTiO_3 e $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ são homogêneos, ao passo que o filme de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ não, apresentando aglomerados de partículas na superfície do filme, o que também pode indicar mudança no modo de crescimento. Esse comportamento pode estar ligado ao tipo de orientação dos cristais, pois a difração de raios-X mostrou que o filme de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ é policristalino, porém com uma orientação preferencial, e os demais, orientados. O que evidencia também a distorção provocada pelo Nd^{3+} quando este substitui o Ti^{4+} , prevista teoricamente por DONG e LI¹⁴¹. É importante ressaltar ainda que todos os filmes apresentam grãos nanométricos.

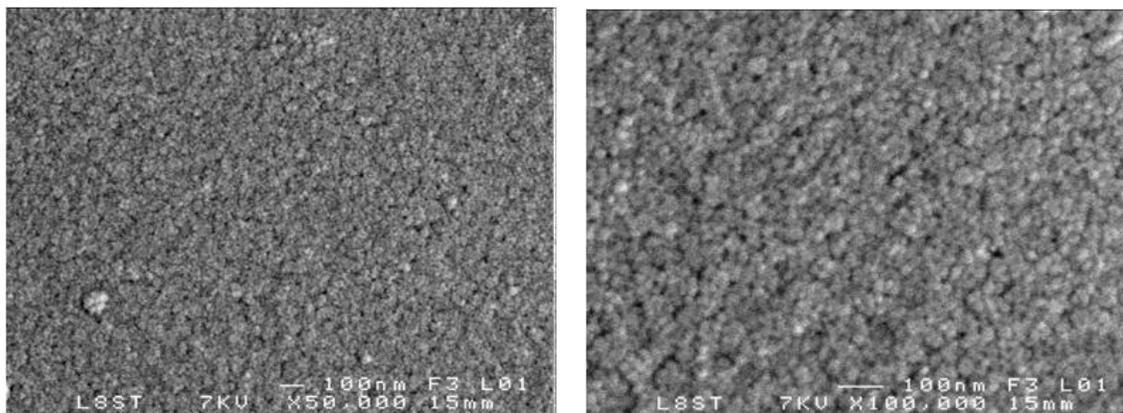


Figura 3.35 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700°C

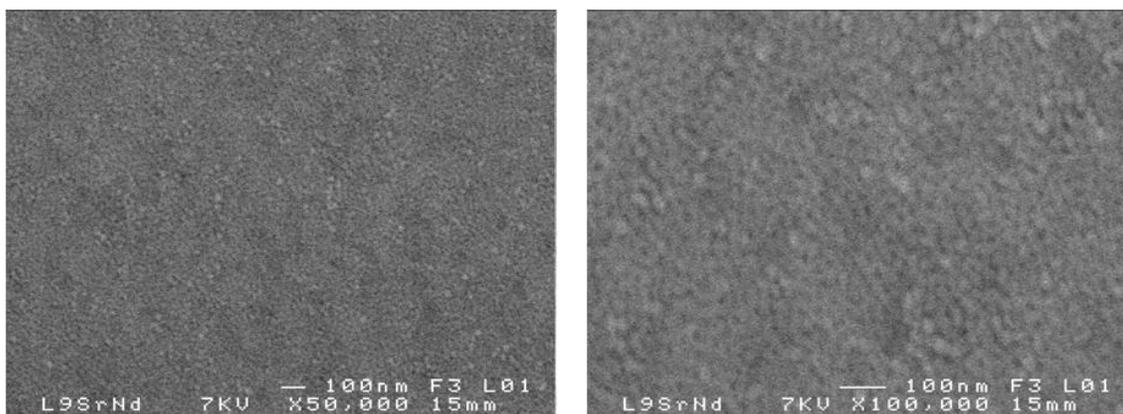


Figura 3.36 Imagens de MEV do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700°C

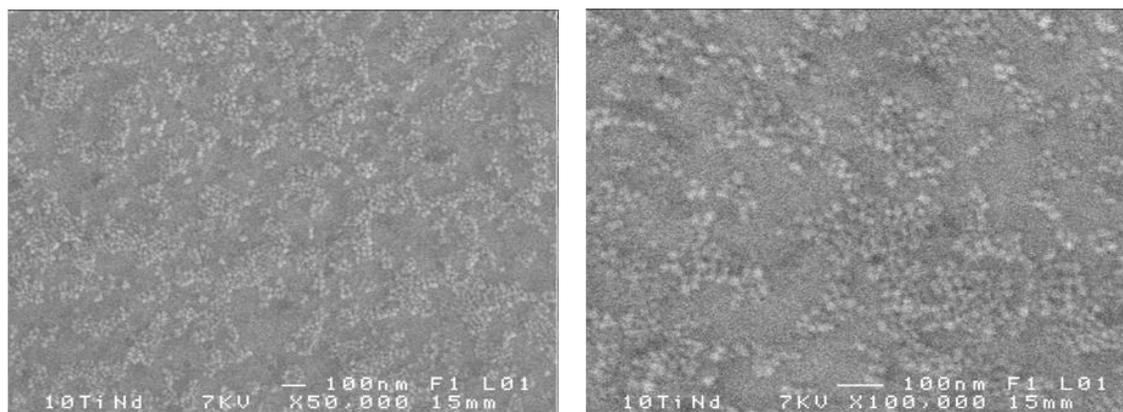


Figura 3.37 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de MgO obtido por PLD a 700°C

(iii) Substrato de Al_2O_3 -R (safira R)

Todos os filmes finos depositados sobre o substrato de safira-R apresentam crescimento aleatório dos cristais (Fig. 3.38). A grande diferença entre os parâmetros de rede do filme e do substrato (*mismatch*), que é de -18% // $[100]$ e $+1,4\%$ // $[\bar{1}\bar{2}1]$, contribuiu para este resultado. As condições utilizadas neste trabalho não foram as melhores para o crescimento orientado do SrTiO_3 sobre este substrato, mas elas foram necessárias em virtude da comparação com os outros substratos.

Geralmente, o tipo de crescimento do SrTiO_3 depende (i) da escolha do substrato e (ii) da energia da partícula durante o crescimento e nucleação. A primeira se dá principalmente pela diferença de parâmetro de rede entre o substrato e o SrTiO_3 , enquanto que a segunda é principalmente definida pela energia da partícula no alvo, a pressão durante a deposição e a temperatura do substrato. Dependendo da energia da partícula e a taxa de deposição, a fase e a tensão resultante no filme são modificadas. WÖRDENWEBER et al.¹⁷⁷ verificaram que a mudança na taxa de deposição e na pressão promoveu o crescimento orientado de filmes finos de SrTiO_3 sobre substrato de $\text{Ce}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$. Com o aumento da energia da partícula e da taxa de deposição, a fase mudou de policristalina para orientada na direção (h00).

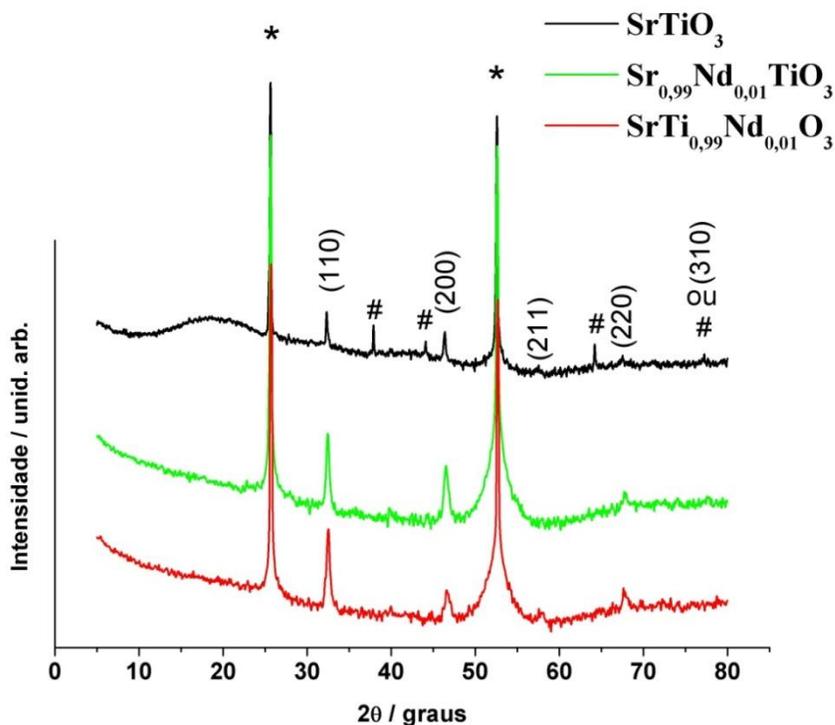


Figura 3.38 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$ obtidos por PLD a 700°C ; (*) substrato, (#) Ag

Os espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO_3 dopados apresentam cinco picos intensos e bem definidos (392 , 430 , 592 , 659 e 764 cm^{-1}) atribuídos aos modos Raman da safira-R. Quando Nd^{3+} é adicionado um alargamento no espectro, na região de $150 - 500\text{ cm}^{-1}$, pode ser observado (Fig. 3.39). Essa região compreende a banda mais larga do espalhamento de segunda-ordem do SrTiO_3 . O pico em 187 cm^{-1} pode estar relacionado ao modo TO_2 do SrTiO_3 , o qual ocorre no espectro Raman em 175 cm^{-1} . O alargamento observado em 554 cm^{-1} pode ser atribuído ao modo TO_4 do SrTiO_3 . Nestes últimos casos, o deslocamento observado se dá em função do substrato, devido a sua estrutura romboédrica. Além disso, o aparecimento destes modos indica a presença de macro regiões polares nos filmes finos policristalinos de SrTiO_3 .

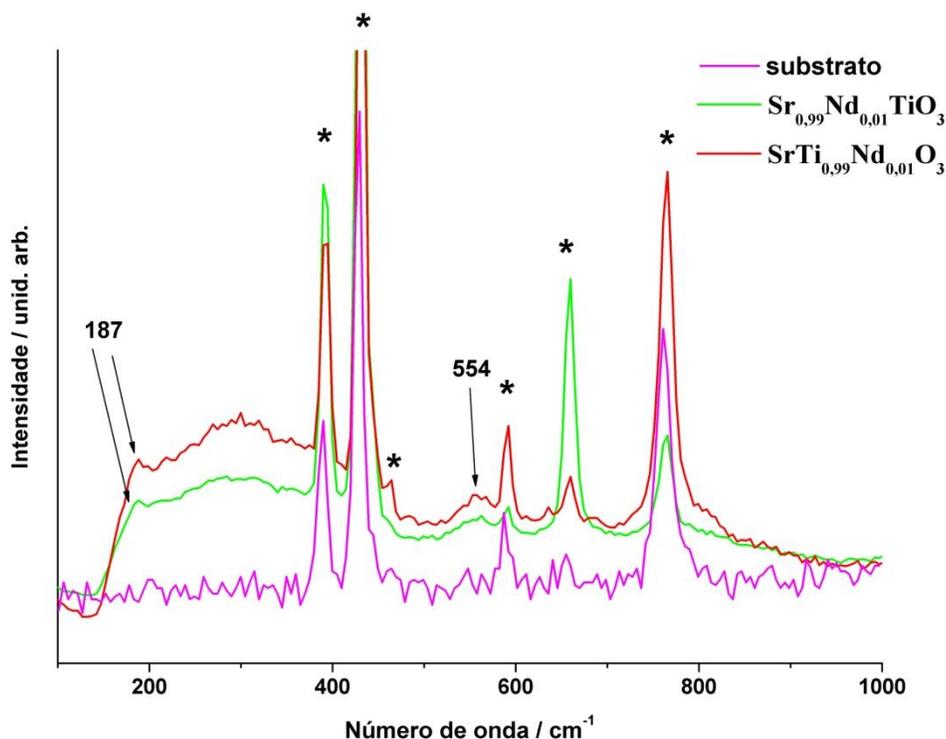


Figura 3.39 Espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO₃:Nd sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C; (*) substrato

Os espectros de absorção dos filmes finos de SrTiO₃:Nd são semelhantes e mostram duas regiões de absorção (Fig. 3.40). Esse comportamento também foi observado para os pós de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd tratados a 600 e 700 °C sintetizados neste trabalho e pode estar relacionado com a produção de defeitos, como a redução do Ti⁴⁺ para Ti³⁺, por exemplo. De qualquer forma, os filmes apresentam um alto grau de ordem visto que o “band gap” de menor energia é de 3,4 eV para o SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ e 3,5 eV para o Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ e de maior energia é de 3,6 e 3,7 eV, respectivamente. Este resultado indica que, apesar da deformação a curto alcance, observada nos espectros micro Raman, ainda há uma elevada ordem a curto alcance.

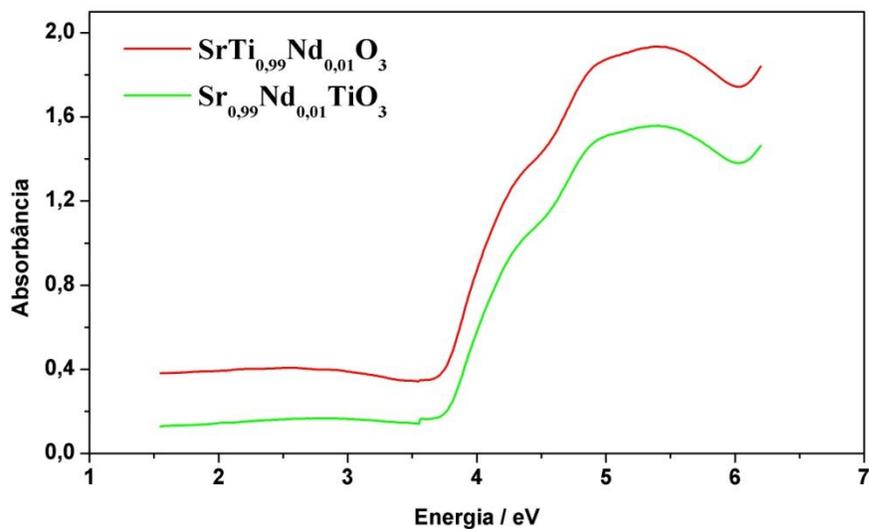


Figura 3.40 Espectros UV-Vis dos filmes finos de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700°C .

Os filmes sobre safira-R não apresentaram emissão fotoluminescente na região estudada, como mostrado na Figura 3.41. A grande banda larga observada nos espectros é devido a emissão da safira-R, apenas um leve deslocamento na curva pode ser observado quando os filmes estão presentes. Esse deslocamento pode ser devido à absorção de parte da energia emitida pelo substrato em 440 nm ($\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$) e 500 nm ($\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$).

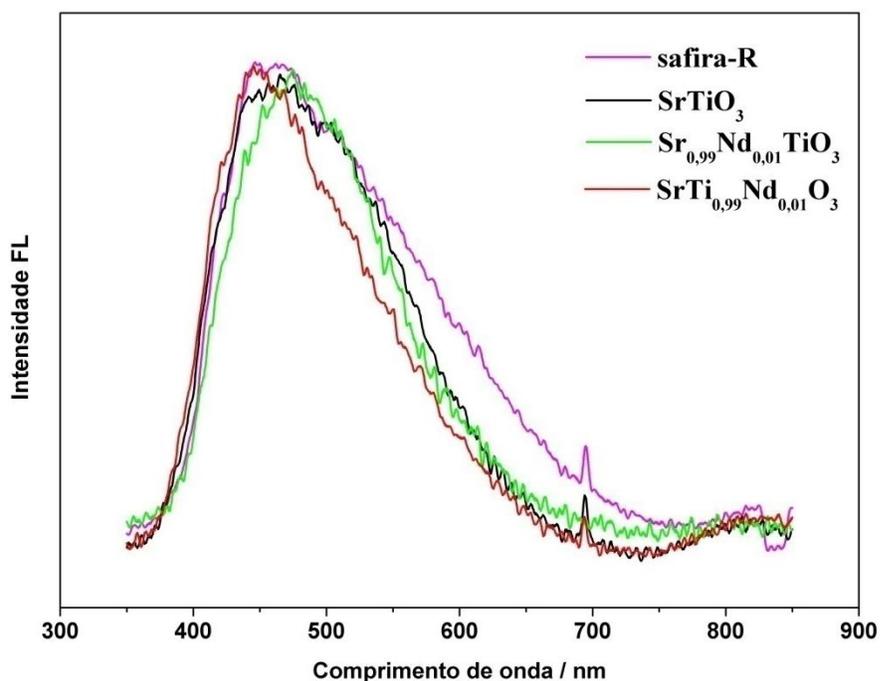


Figura 3.41 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700°C

As imagens de MEV dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentadas nas Figuras 3.42 a 3.44. O filme de SrTiO_3 é homogêneo e livre de fissura, ao passo que os filmes dopados apresentam aglomerados de grãos na superfície, indicando que uma mudança no modo de crescimento pode ter ocorrido. A microestrutura do filme puro mostra grãos alongados, em diferentes orientações.

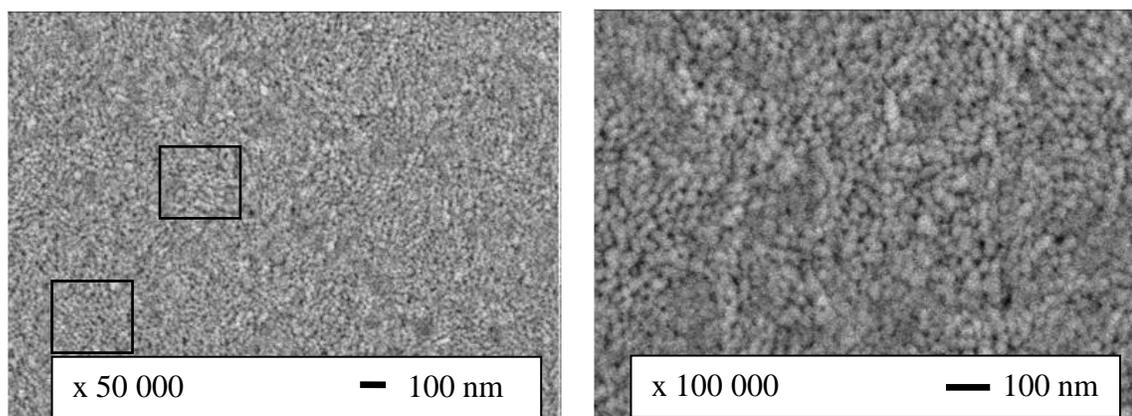


Figura 3.42 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700°C

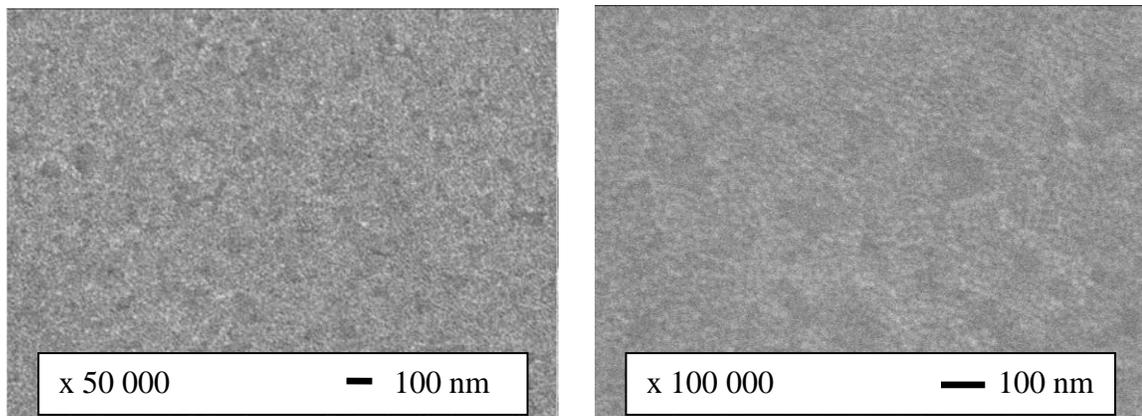


Figura 3.43 Imagens de MEV do filme fino de Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C

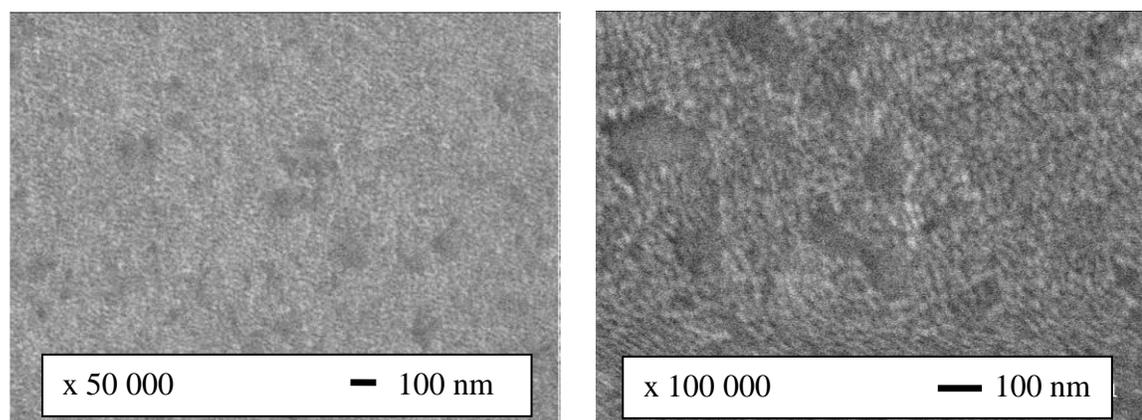


Figura 3.44 Imagens de MEV do filme fino de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ sobre o substrato de safira-R obtido por PLD a 700 °C

(iv) Substrato de SrTiO₃ – STO

Os difratogramas de raios-X dos filmes finos de SrTiO₃ depositados sobre os substratos de STO (110) e (100) são apresentados nas Figuras 3.45 e 3.46. Os filmes apresentaram um crescimento orientado de alta qualidade, com os picos do filme se sobrepondo aos picos do substrato, porém com um sutil deslocamento sobre o STO (110). Os picos dos filmes são melhor observados ampliando-se as regiões de cada um, como é mostrado no inset da Figura. 3.45 e na Figura 3.47. Esse deslocamento reflete uma tensão compressiva muito pequena, como observado também por RAMADAN et al.¹⁷⁰. De acordo com os autores esse sutil deslocamento foi observado devido à diferença da pressão de oxigênio durante a deposição.

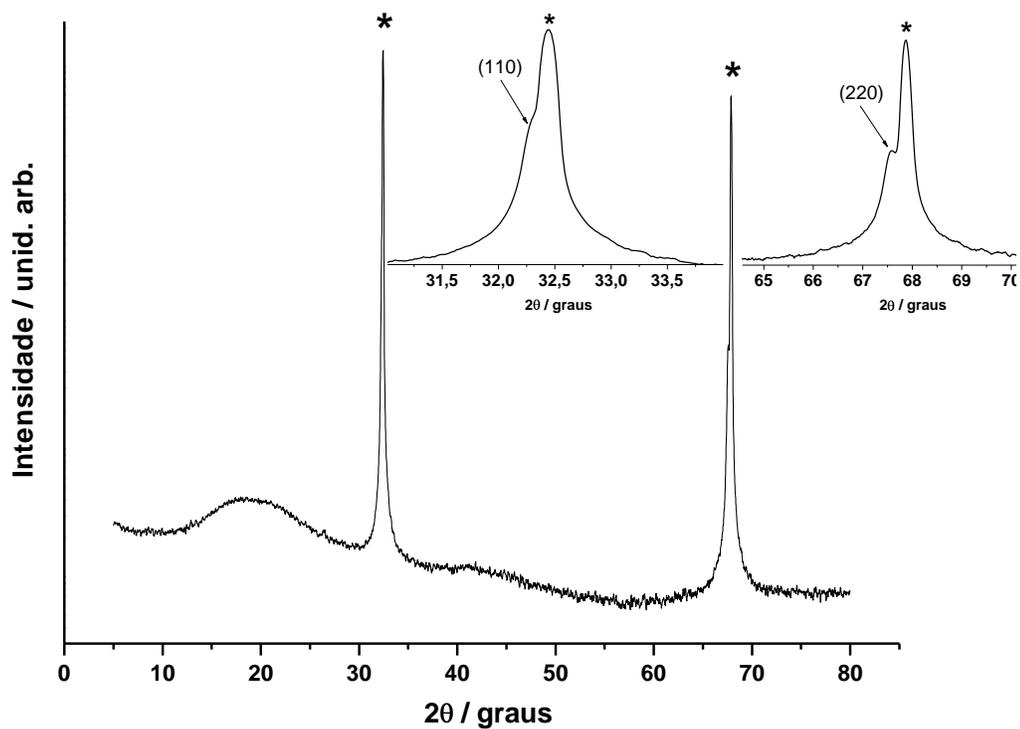


Figura 3.45 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de STO (110) obtidos por PLD a 700 °C; Inset: Ampliação na região dos picos (110) e (220)

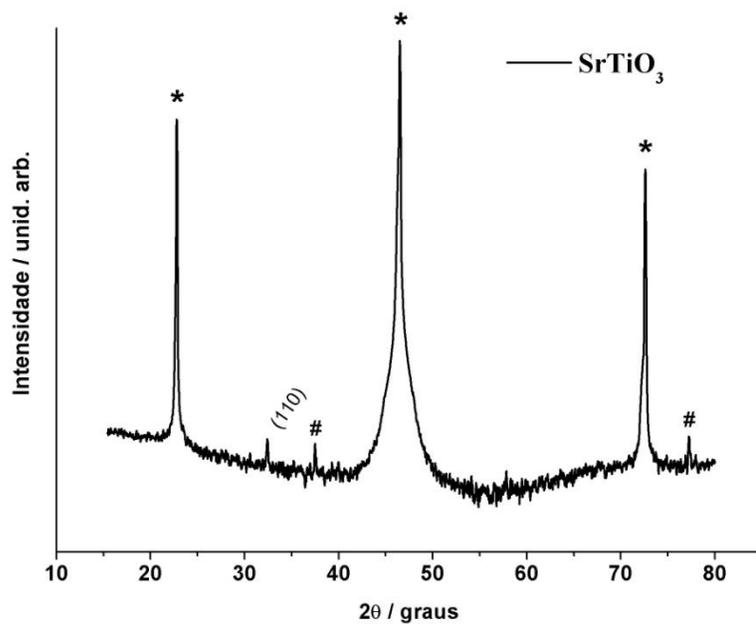


Figura 3.46 Difratoograma de Raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de STO (100) obtidos por PLD a 700 °C

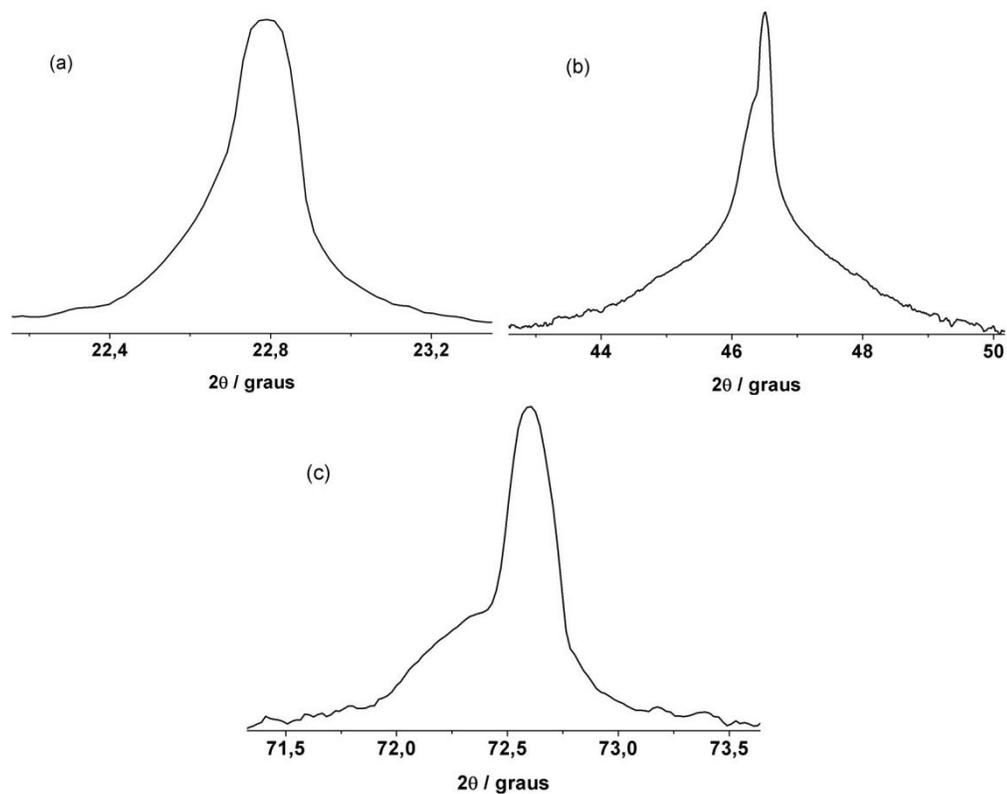


Figura 3.47 Detalhe do difratograma de raios-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de STO (100): (a) pico (100), (b) pico (200) e (c) pico (300)

A Figura 3.48 apresenta a imagem de MEV do filme de SrTiO_3 . O filme tem superfície homogênea, sem fissuras, e pequenos grãos.

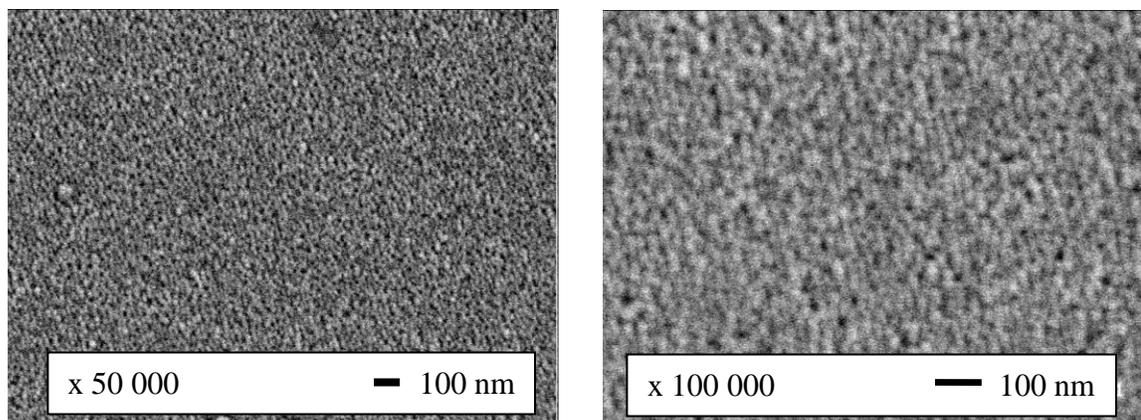


Figura 3.48 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de STO (110) obtido por PLD a 700 °C

(v) Substrato de SiO_2

Os filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ depositados a 700°C sobre o substrato de sílica amorfo (Fig. 3.49 e 3.50) obtiveram crescimento considerado policristalino, com a presença de apenas dois picos da fase perovskita. O difratograma do filme depositado a 400°C revelou um filme desorganizado a longo alcance, de forma que nenhum pico está presente. A grande banda larga centrada em $21,5^\circ$ é referente ao SiO_2 amorfo.

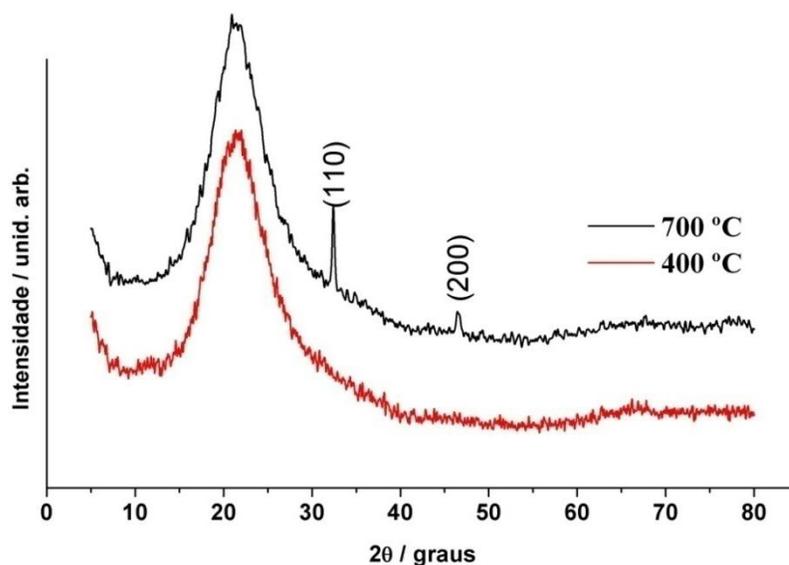


Figura 3.49 Difratogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de SiO_2 obtidos por PLD a 400°C e 700°C

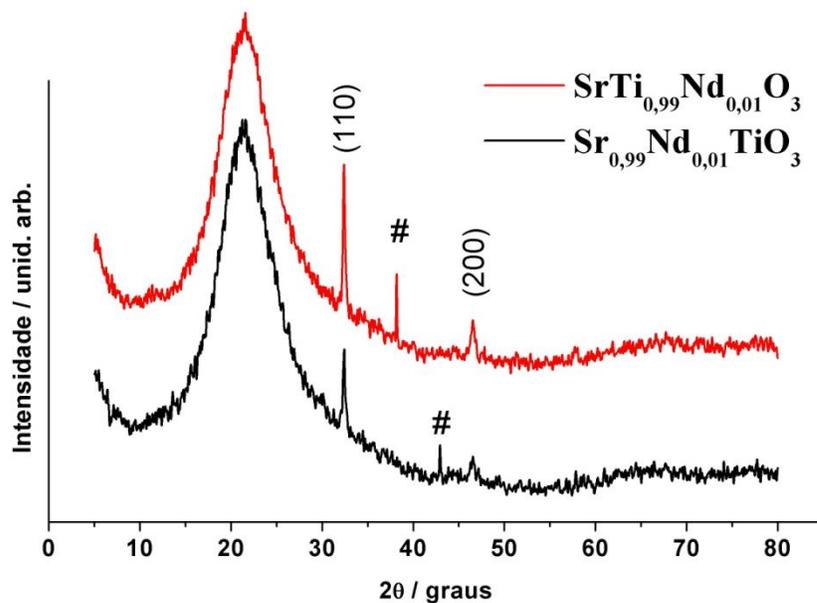


Figura 3.50 Difratoograma de Raios-X dos filmes finos de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de SiO_2 obtidos por PLD a 700°C ; (#) Ag

Os espectros micro-Raman dos filmes dopados depositados sobre o substrato de sílica (Fig. 3.51) não revelam nenhum pico ou banda relacionado ao SrTiO_3 . O perfil do espectro de SrTiO_3 apresentou um alargamento da banda entre 150 e 600 cm^{-1} , possivelmente indicando uma banda característica do SrTiO_3 cúbico, sobreposta à banda da sílica. As bandas observadas são atribuídas ao SiO_2 , indicando a organização dos filmes a curto alcance.

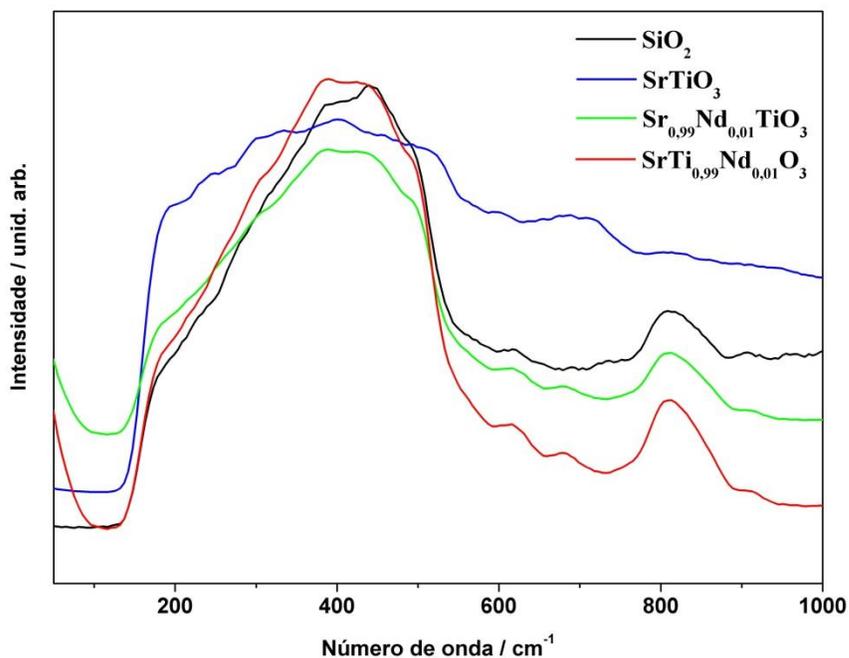


Figura 3.51 Espectros micro-Raman dos filmes finos de $\text{SrTiO}_3\text{:Nd}$ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a $700\text{ }^\circ\text{C}$

Sobre o substrato de sílica, os filmes de SrTiO_3 apresentaram um comportamento singular para os espectros UV-Vis. O filme depositado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ tem um “band gap” maior que o do filme depositado a $700\text{ }^\circ\text{C}$, 3,9 e 3,6 eV, respectivamente. Esse resultado indica que apesar de o filme ser desordenado a longo alcance, a $400\text{ }^\circ\text{C}$ já ocorre uma boa organização a curto alcance. Além disso, o espectro do filme calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3.52) apresenta duas regiões de absorção, o que fez gerar um novo “band gap”. Uma possível explicação é que com uma temperatura maior de deposição foram geradas mais vacâncias de oxigênio (V_{O}^{\cdot}), ocasionadas pela oxigenação insuficiente no momento da deposição, provavelmente associado a redução do Ti^{4+} ou ainda a defeitos intrínsecos. Os filmes de $\text{SrTiO}_3\text{:Nd}$ apresentam espectros semelhantes (Fig. 3.53) e, conseqüentemente, energias de “band gap” semelhantes, 3,7 eV. Este resultado indica que a calcinação induziu a formação de níveis eletrônicos dentro do “band gap”.

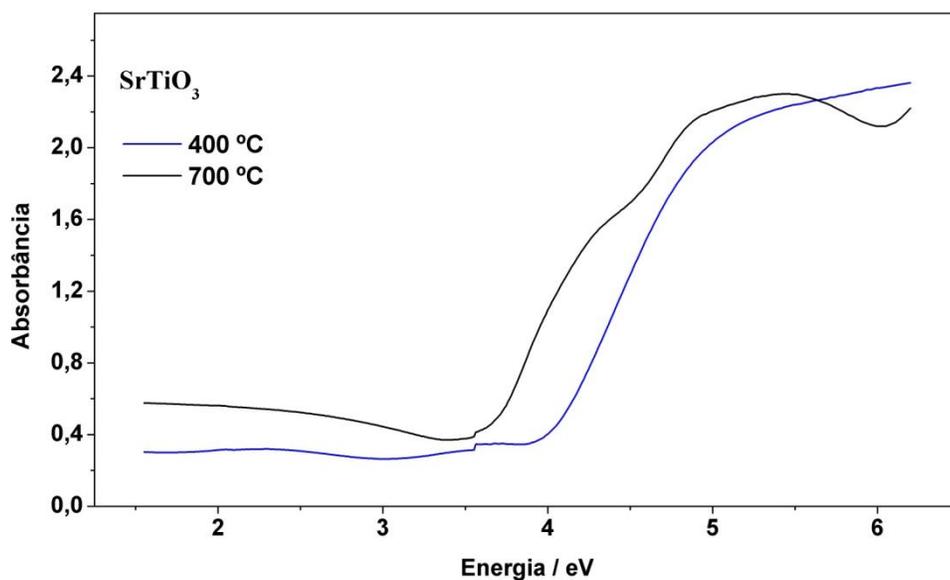


Figura 3.52 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO₃ sobre o substrato de sílica obtido por PLD a diferentes temperaturas

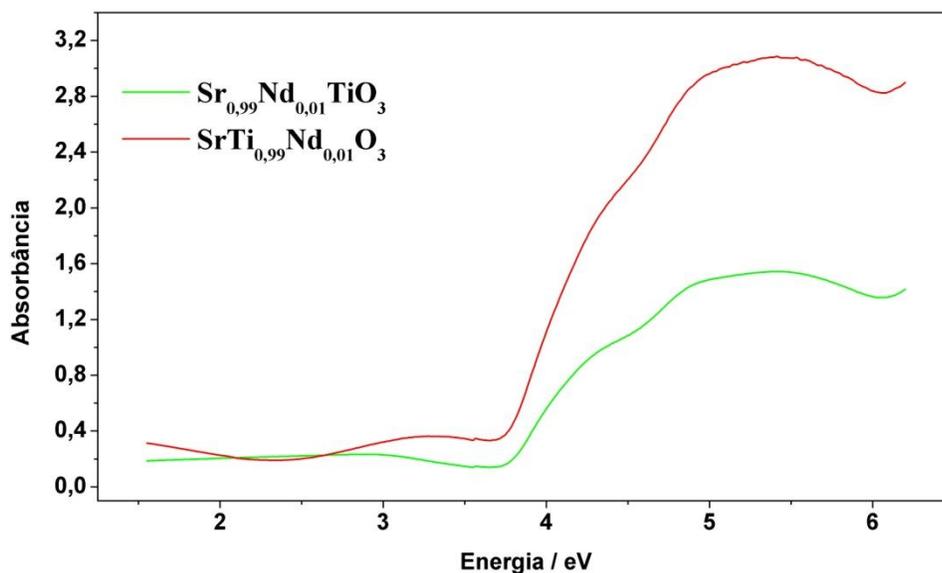


Figura 3.53 Espectros Uv-Vis dos filmes finos de SrTiO₃:Nd sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700 °C

Os filmes finos depositados sobre o substrato de sílica também não apresentaram fotoluminescência (Fig. 3.54 e 3.55). Neste caso, nem a dopagem nem a temperatura de deposição influenciaram nessa emissão, mesmo para os filmes que apresentaram um alto grau de desordem a longo alcance a 400 °C, indicando que esses possuem ordem a curto alcance. Os

espectros obtidos para os filmes são semelhantes ao do substrato, porém é observado um deslocamento sutil para o espectro do filme de SrTiO_3 , principalmente após calcinação a 700°C .

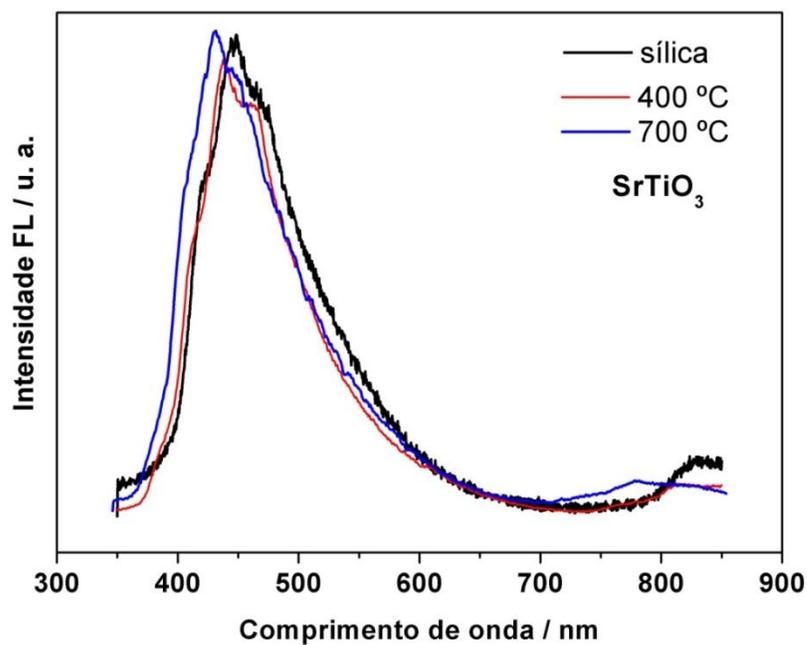


Figura 3.54 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtido por PLD a diferentes temperaturas

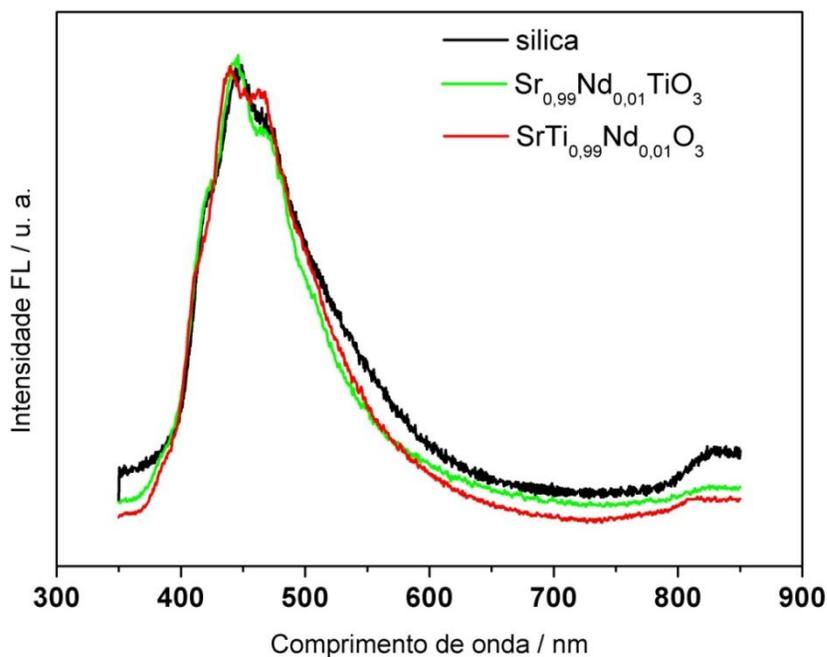


Figura 3.55 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700°C

As imagens de MEV dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentadas nas Figuras 3.56 e 3.57. É observado que todos os filmes apresentam microestrutura semelhantes, mostrando fissuras ao longo da superfície. Além disso, os filmes apresentam grãos nanométricos.

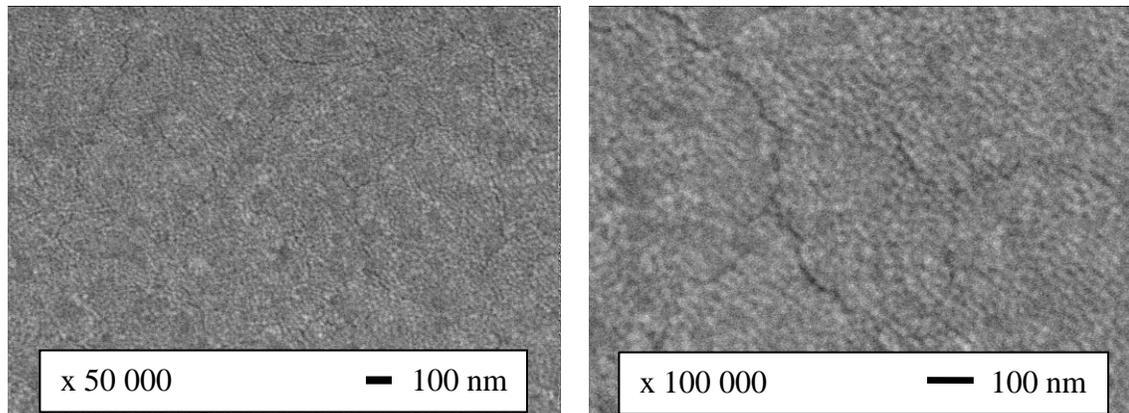


Figura 3.56 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700°C

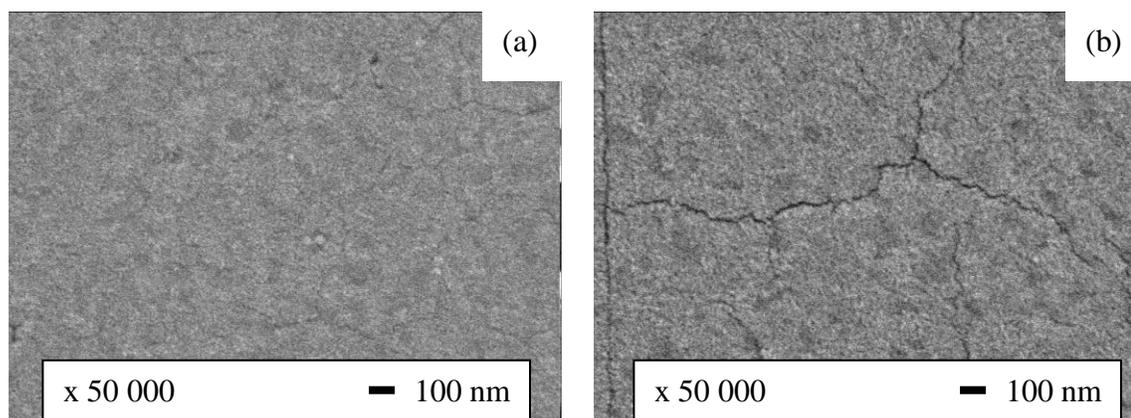


Figura 3.57 Imagens de MEV dos filmes finos sobre o substrato de sílica obtido por PLD a 700°C : (a) $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ e (b) $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$

As fissuras observadas nesses filmes podem estar relacionadas com a tensão térmica gerada entre o filme e o substrato, devido ao baixo coeficiente de dilatação térmica da sílica. A Tabela 3.9 apresenta os coeficientes de dilatação térmica (α) de alguns materiais. O SrTiO_3 tem um coeficiente alto, assim com a diminuição da temperatura após o término da deposição o filme de SrTiO_3 tende a retrair, enquanto o SiO_2 praticamente não apresenta variação dimensional puxando o filme. Como consequência o filme fica tracionado e surgem as fissuras. De acordo

com TAYLOR et al.¹⁷⁸, essa tensão para o $\text{Ba}_{0,3}\text{Sr}_{0,7}\text{TiO}_3$ depositado sobre sílica chega a 1,77 GPa.

Tabela 3.9 Coeficientes de dilatação térmica

Material	α (25/700 °C) $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
SrTiO_3	7,8 / 11
SiO_2	0,75 – 1
MgO	11,15 / 16,28
Al_2O_3 (safira)	6,0 / 8,7
LaAlO_3 ¹⁷⁰	9,2*

*800 °C

3.4.2 Deposição por solução química – spin coating

Para a deposição por solução química foram selecionados os substratos de LAO e SiO_2 , que apresentaram, na deposição por laser pulsado, o maior grau de epitaxia e o menor grau de orientação, respectivamente.

(i) Substrato de LaAlO_3 (LAO)

A Figura 3.58 apresenta o difratograma do filme de SrTiO_3 com pré-tratamento a 300°C / 4h seguido de tratamento de cristalização a 700°C por 2h. É observado que, além da fase perovskita, existem outras fases, como o SrCO_3 e TiO_2 . Por se tratar de uma resina preparada pelo método dos precursores poliméricos, a presença destas outras fases é um forte indicativo de que a condição de pré-tratamento não foi eficiente para eliminação da matéria orgânica, consequentemente, levando à formação do carbonato. Os picos indexados no difratograma correspondem ao SrTiO_3 .

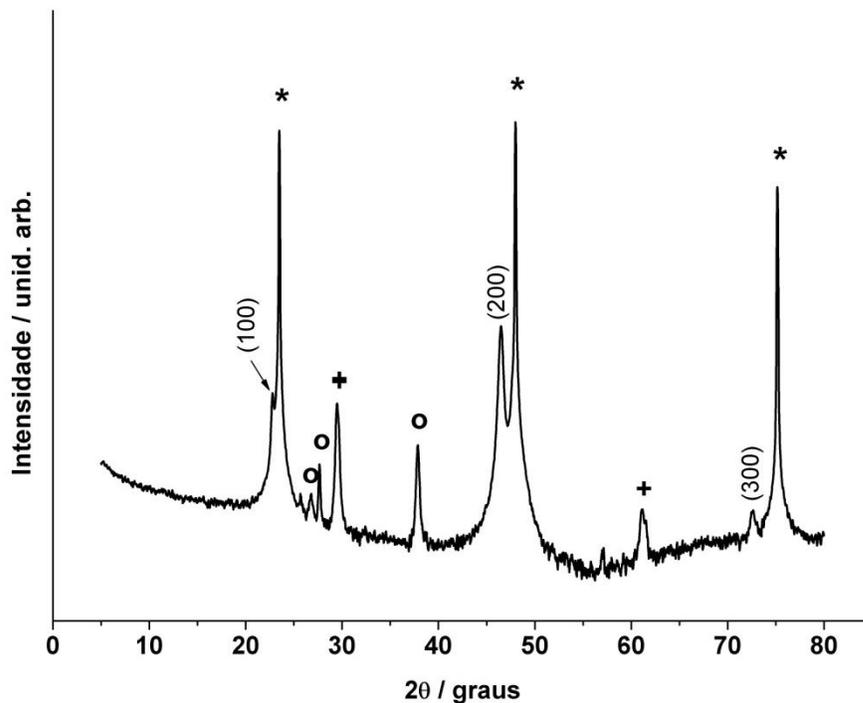


Figura 3.58 Difratograma de Raio-X do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 com pré-tratamento de 300°C por 4 h e tratado a 700°C ; (*) substrato, (o) SrCO_3 , (+) TiO_2

Em vista do observado, outra condição de pré-tratamento térmico foi proposta. Dessa vez para a obtenção do filme precursor a resina depositada foi tratada a 400 °C por 2 horas. O difratograma do filme precursor não apresentou nenhum outro pico extra, além dos picos do substrato. O difratograma deste mesmo filme tratado depois a 700 °C apresentou somente os picos do SrTiO₃ e do substrato, como observado na figura 3.59. Portanto, para todos os filmes (puros e dopados) depositados não somente sobre LAO, mas também sobre os outros substratos, esse pre-tratamento a 400°C antes do tratamento de cristalização foi utilizado.

Assim como os filmes depositados por PLD sobre o substrato de LAO, os filmes depositados por spin coating também são orientados na direção h00, mesma orientação do substrato. A figura 3.60 mostra os difratogramas dos filmes de SrTiO₃ dopados, indicando que não há formação de fase secundária.

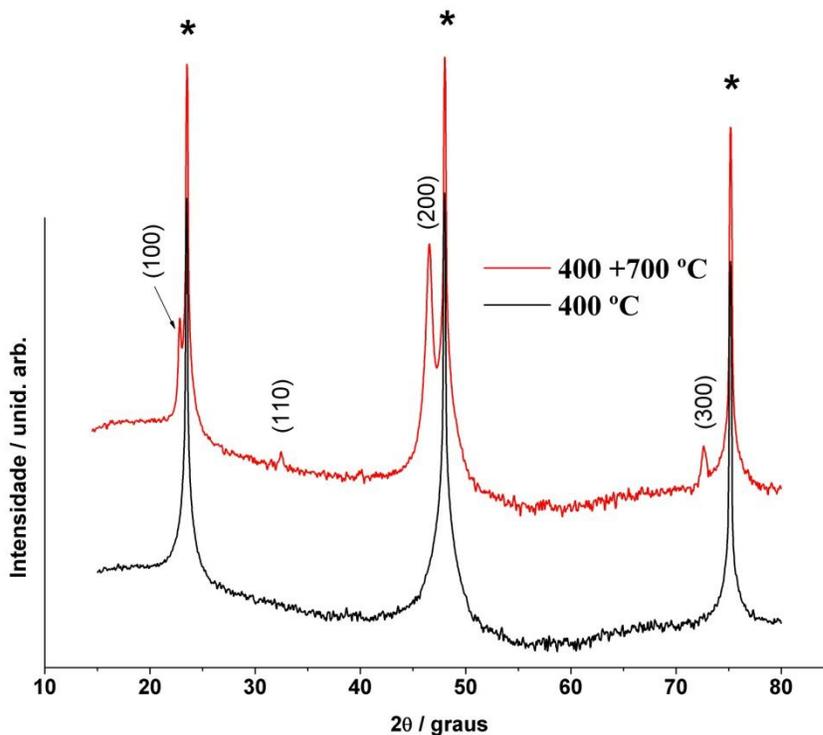


Figura 3.59 Difratogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO₃ sobre o substrato de LaAlO₃ tratados a diferentes temperaturas ; (*) substrato

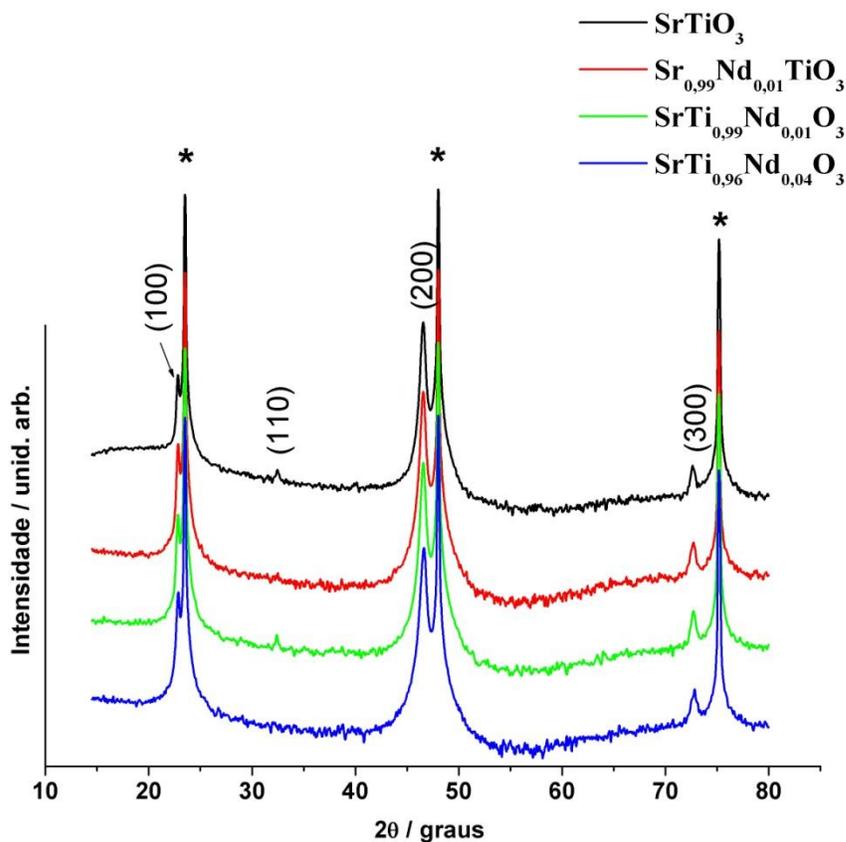


Figura 3.60 Difrátogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd sobre o substrato de LaAlO₃ tratados a 700 °C; (*) substrato

Os valores de parâmetro de rede calculados não variam, sendo 3,91 Å para o SrTiO₃ e 3,90 Å para os demais filmes. Esse mesmo comportamento foi observado para os filmes depositados sobre os outros substratos. A Figura 3.61 apresenta uma avaliação dos valores de FWHM. A maior ordem a curto longo alcance é observada para o filme em que Nd³⁺ substitui Sr²⁺.

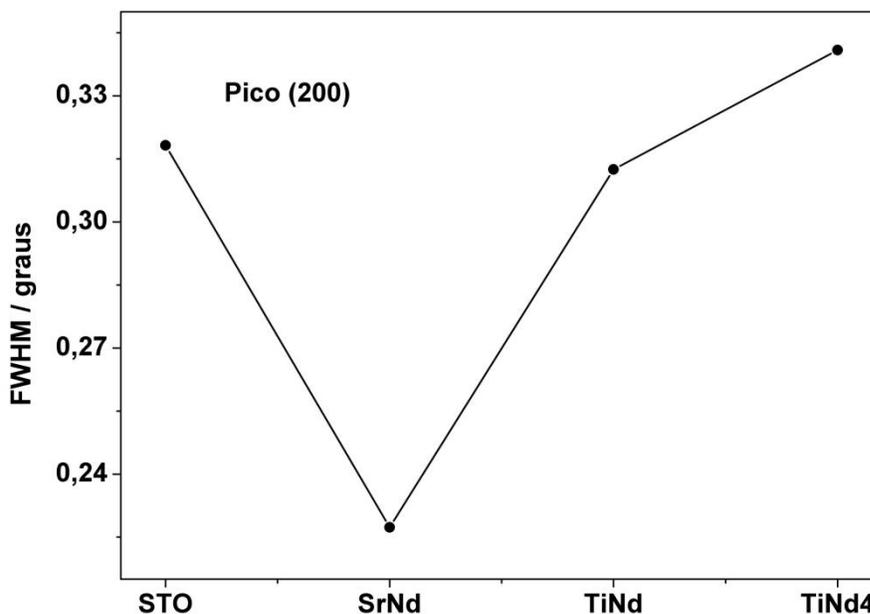


Figura 3.61 Avaliação de FWHM dos filmes finos de SrTiO_3 e de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por spin coating a 700°C

As curvas rocking e os difratogramas phi-scan para os filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentados nas Figuras 3.62 a 3.65. As curvas rocking apresentaram formas diferentes. Cada curva parece ser composta de dois picos, um muito fino e um outro mais largo. Contudo, o ajuste da curva levou em consideração somente o pico mais largo. BOUQUET et al.¹⁷⁹ observaram este mesmo comportamento em filmes LiNbO_3 também crescidos pelo método dos precursores poliméricos. Eles atribuíram a presença do pico fino a uma região de melhor orientação, que deve estar localizada na interface filme-substrato. No presente caso, o pico mais fino é melhor observado para o filme $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$, o que significa que a região de melhor orientação é maior para essa amostra. Isso pode indicar que essa substituição ajuda em uma melhor qualidade cristalina, bem como em uma melhor orientação.

Pode ser observado que os valores de $\Delta\omega$ indicam que estes filmes apresentam uma alta qualidade cristalina. Os 4 picos observados nos difratogramas phi scan e os baixos valores da variação de FWHM desses picos indicam que estes filmes apresentam crescimento epitaxial de alta qualidade. Além disso, os filmes apresentam espessura uniforme, devido a não variação nas intensidades desse conjunto de picos. A entrada do Nd^{3+} aumenta o valor de $\Delta\omega$ e de $\Delta\phi$, indicando filmes de qualidade epitaxial um pouco menor que o filme não dopado. Os maiores valores são observados para o filme de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$, o qual apresenta uma maior quantidade

de Nd^{3+} em substituição ao Ti^{4+} , o que gera uma maior distorção local na rede¹³⁶. Esse mesmo comportamento foi observado para os filmes obtidos por PLD.

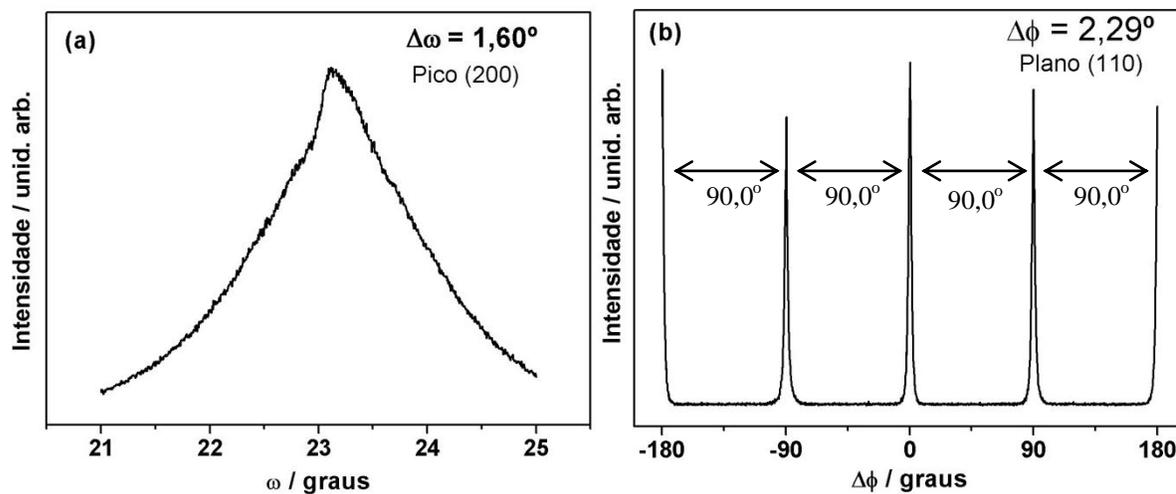


Figura 3.62 Difrátogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por spin coating a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

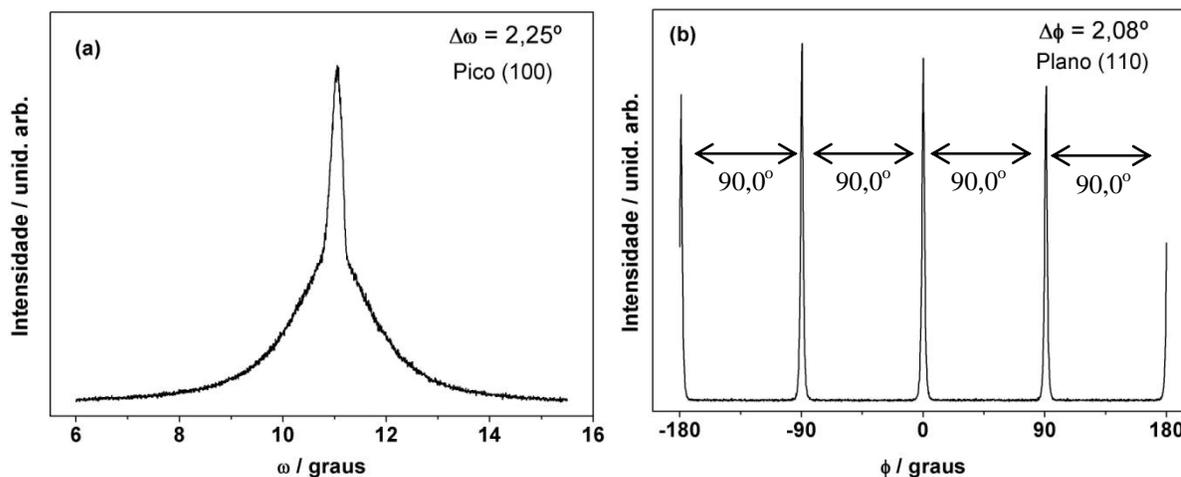


Figura 3.63 Difrátogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por spin coating a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

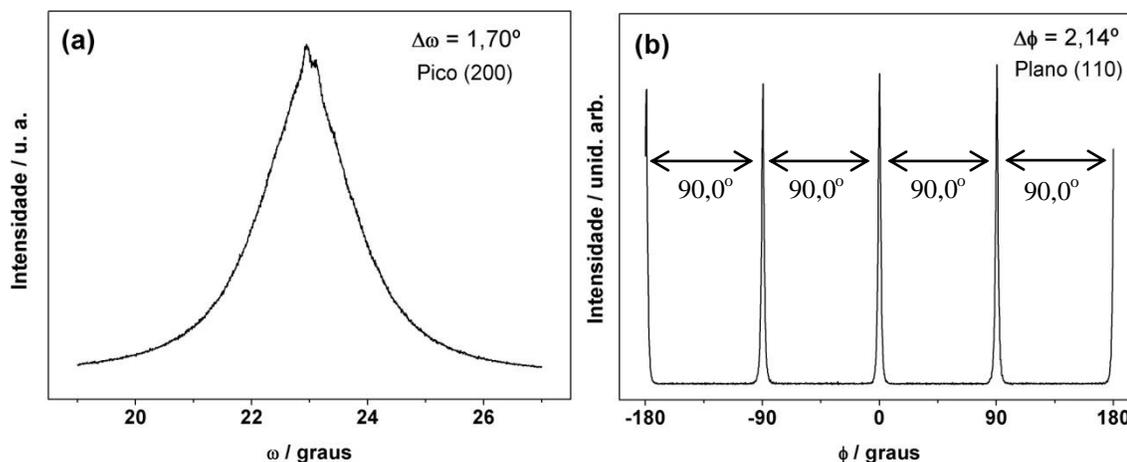


Figura 3.64 Difratomogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por spin coating a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

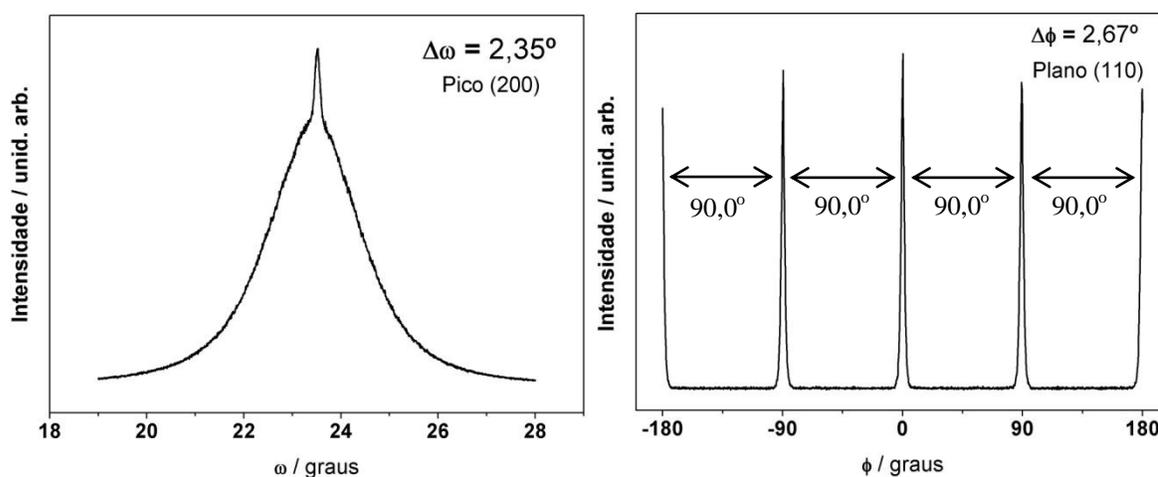


Figura 3.65 Difratomogramas de Raios-X de 4 círculos do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtido por spin coating a 700°C : (a) *rocking curve* e (b) *phi scan*

As Figuras 3.66 e 3.68 mostram os espectros micro-Raman dos filmes finos sobre o substrato de LAO. Os espectros dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ são semelhantes ao espectro do LaAlO_3 , o qual apresenta três picos (163 , 218 e 499 cm^{-1}). Sendo assim, estes filmes apresentam alto grau de ordem a curto alcance.

Para o filme de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ o espectro é diferente. Podem ser observadas duas bandas largas referentes aos modos Raman de segunda ordem do SrTiO_3 , um pico em 543 cm^{-1} , atribuído ao modo TO_4 , e uma vibração em 188 cm^{-1} . Esta última foi atribuída ao modo de primeira ordem TO_2 do SrTiO_3 , em 175 cm^{-1} , apresentando deslocamento. O aparecimento desses modos indica a desordem a curto alcance da estrutura.

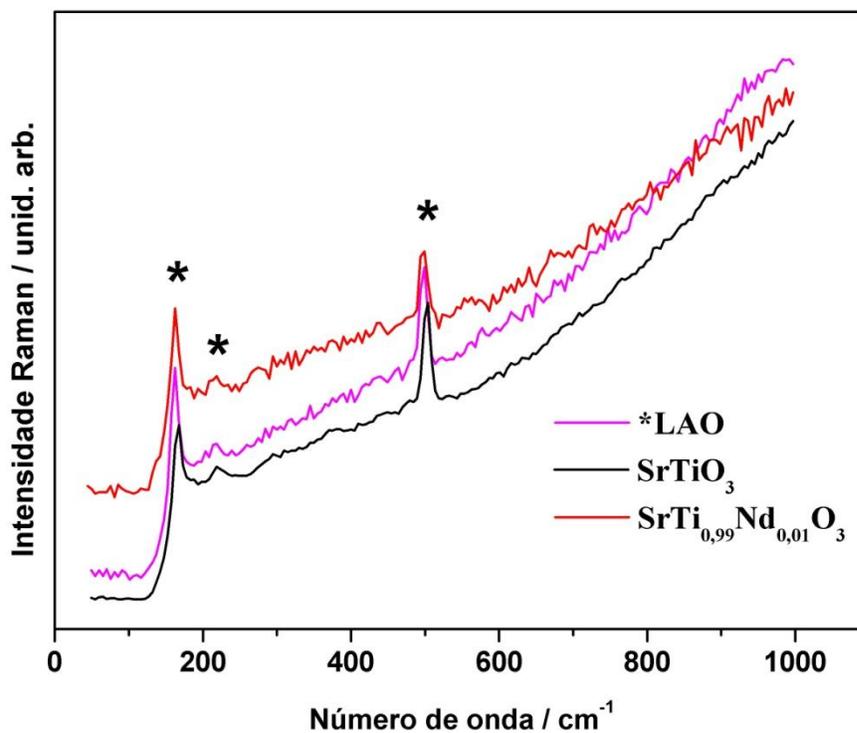


Figura 3.66 Espectros micro-Raman dos filmes finos sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por spin coating a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (substrato)

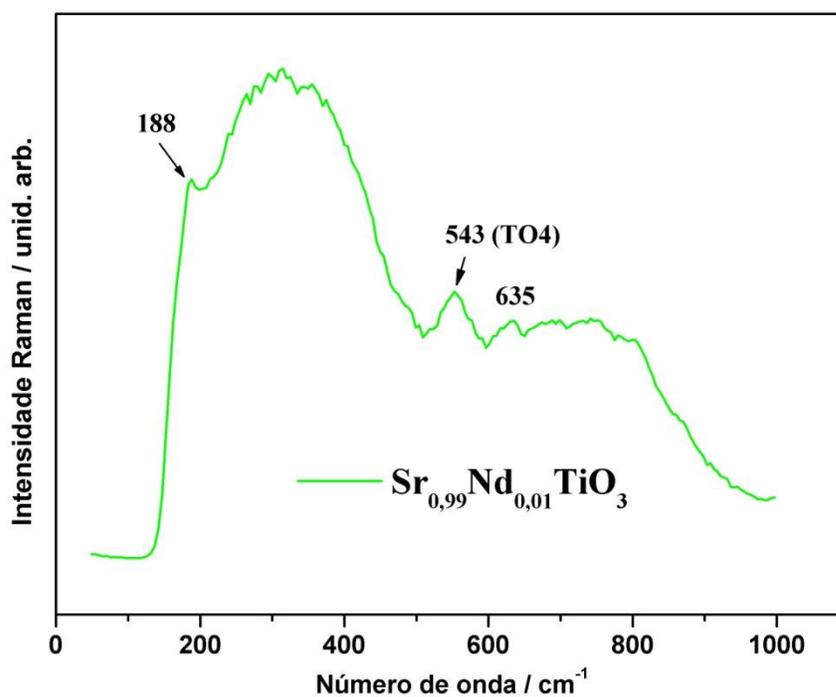


Figura 3.67 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por spin coating a $700\text{ }^\circ\text{C}$

O espectro do filme de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ apresenta uma banda larga na região de 200 – 500 cm^{-1} e duas combinações, em 628 e 684 cm^{-1} , referentes ao espalhamento Raman de segunda ordem do SrTiO_3 . As bandas centradas em 558 e 800 cm^{-1} foram atribuídas ao modo TO_4 e LO_4 do SrTiO_3 , respectivamente. A vibração em 173 cm^{-1} foi atribuída ao modo TO_2 do SrTiO_3 .

Os modos Raman de primeira-ordem são detectados em filmes finos de SrTiO_3 com estrutura tetragonal ou devido à presença de regiões macro polares. Considerando que se trata de um filme epitaxial de alta qualidade, esses modos foram atribuídos a essas regiões, assim como nos filmes obtidos por PLD. SIRENKO et al.³⁷ observaram os modos $\text{TO}_{2,3,4}$ e verificaram que o abaixamento da simetria é parcialmente devido ao efeito causado pela pequena diferença de rede (0,64%) entre o filme e o substrato. No filme de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ obtido no nosso trabalho essa diferença é de 2,9 %, o que pode explicar também os deslocamentos eventualmente observados. De acordo com DU et al.¹³⁸ a presença dos modos TO_2 , LO_2 e LO_4 no espectro Raman de filmes policristalinos pode ser atribuída também às vacâncias de oxigênio resultantes da oxigenação insuficiente durante o processo de deposição (neste caso, PLD). Para os filmes aqui obtidos, as vacâncias de oxigênio também estão diretamente relacionadas à presença do Nd^{3+} na rede do SrTiO_3 ($\text{Nd}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{SrTiO}_3} 2\text{Nd}'_{\text{Ti}} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet} + 3\text{O}_\text{O}^x$). Assim, a distorção estrutural observada nesses filmes é causada pelo efeito de tensão e pelas vacâncias de oxigênio originadas, em parte, pela substituição do Ti^{4+} pelo Nd^{3+} .

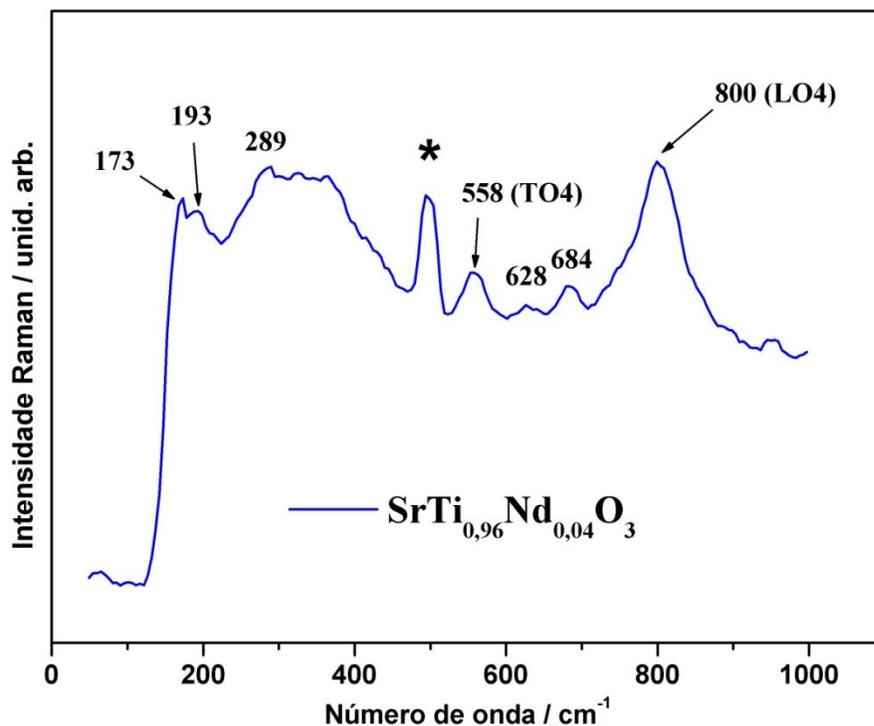


Figura 3.68 Espectro micro-Raman do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LaAlO_3 obtidos por spin coating a $700\text{ }^\circ\text{C}$; (*) substrato

As imagens de MEV dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentadas nas Figuras 3.69 a 4.87. É observado que a distribuição do tamanho dos grãos não é uniforme devido ao típico processo de coalescência em filmes nanoestruturados, que leva ao crescimento dos grãos. Além disso, pode ser observado que os filmes são porosos, e que essa porosidade diminui nos filmes em que Nd^{3+} substitui parcialmente o Ti^{4+} , o que pode indicar que o processo de eliminação da matéria orgânica nos filmes fino foi melhor para uma maior concentração de Nd^{3+} .

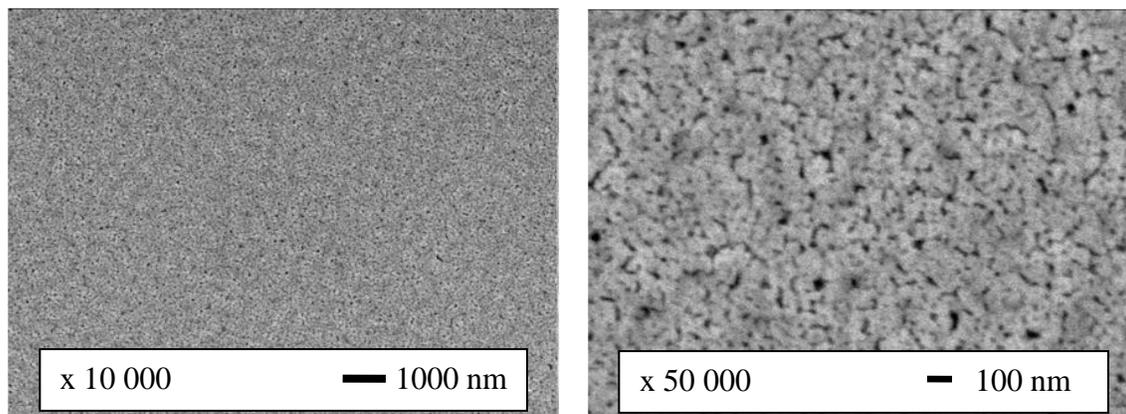


Figura 3.69 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$

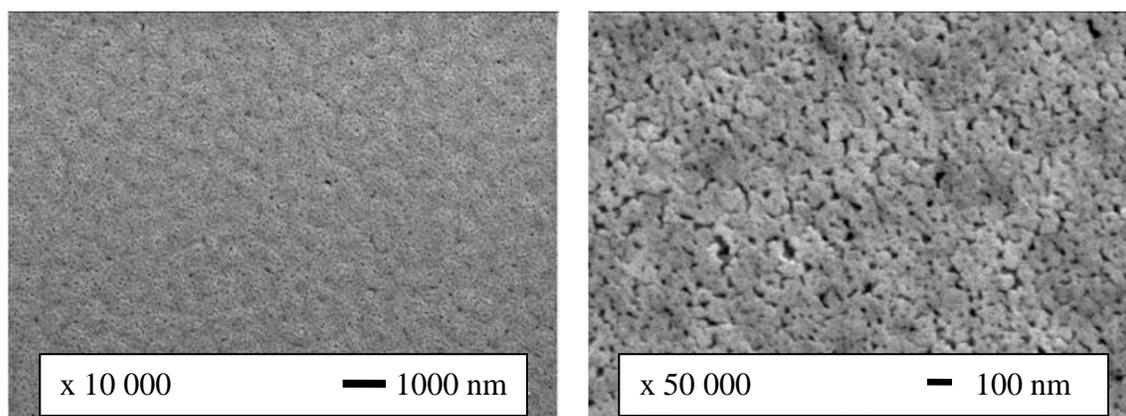


Figura 3.70 Imagens de MEV do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$

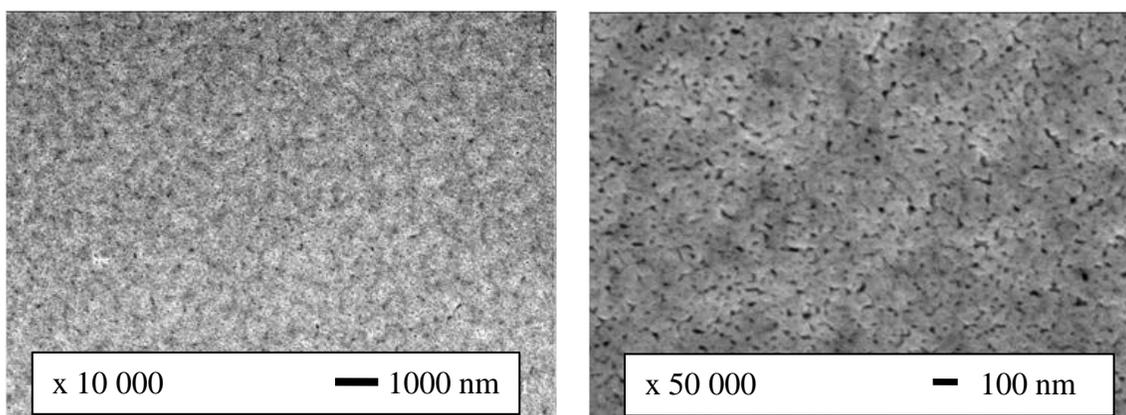


Figura 3.71 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$

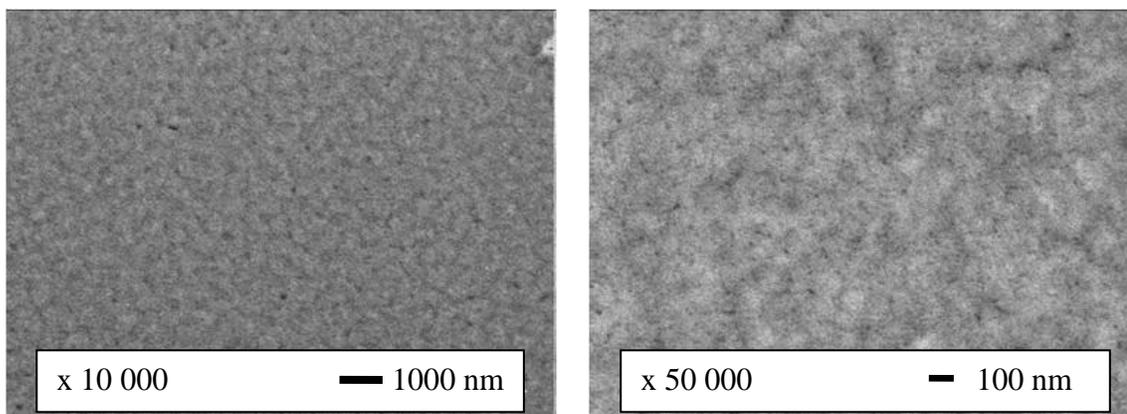


Figura 3.72 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a $700\text{ }^\circ\text{C}$

(ii) Substrato de Sílica – SiO_2

Os resultados da DRX são apresentados nas Figuras 3.73 a 3.75. A análise dos difratogramas dos filmes precursores ($400\text{ }^\circ\text{C}$) e do filme de SrTiO_3 tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$ indicaram a completa ausência de picos de difração, o que confirma que, a essas temperaturas, os filmes apresentam estrutura desordenada a longo alcance. Os primeiros picos de difração correspondentes à fase SrTiO_3 aparecem a $600\text{ }^\circ\text{C}$. Os filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ são policristalinos e apresentam somente a fase perovskita. Por outro lado, no difratograma do filme de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ foi observado um pico referente a fase TiO_2 .

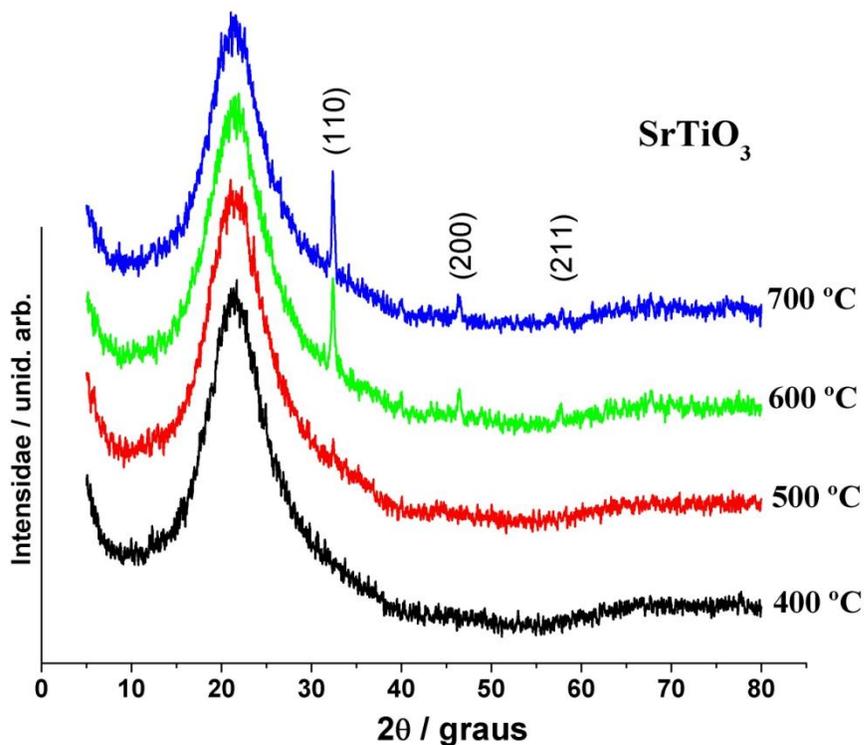


Figura 3.73 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTiO₃ sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas

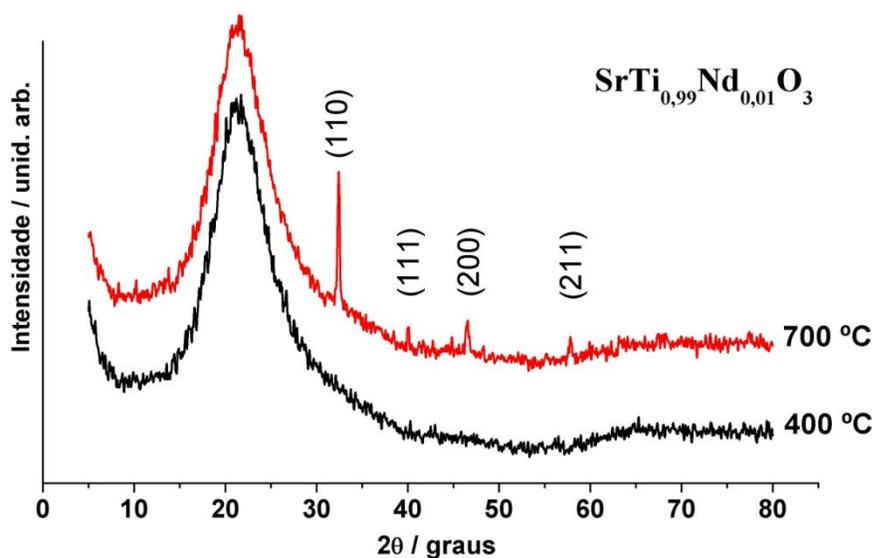


Figura 3.74 Difratoogramas de Raios-X dos filmes finos de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas

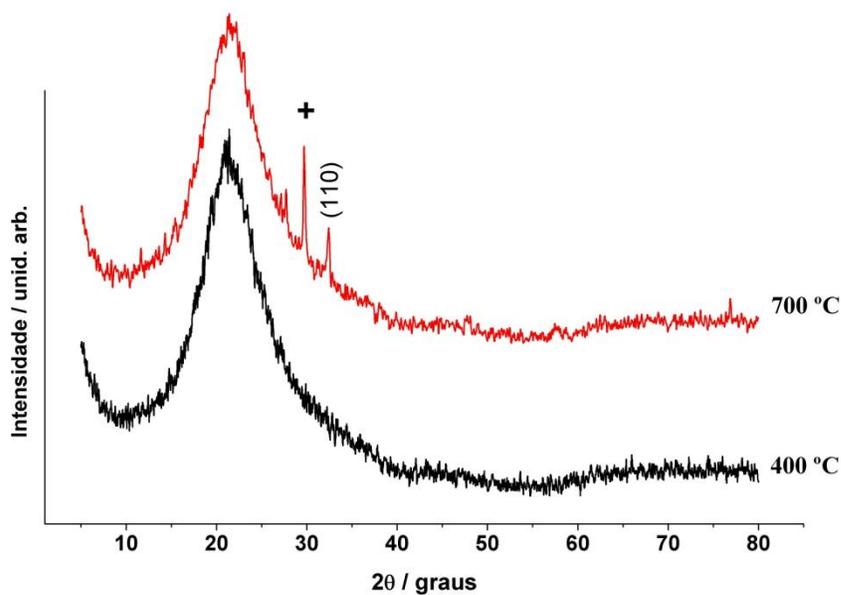


Figura 3.75 Difratomogramas de Raios-X dos filmes finos de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de sílica tratados a diferentes temperaturas; (+) TiO_2

O método de deposição não influenciou na qualidade cristalina dos filmes sobre sílica, como pode ser observado na Figura 3.76, em que os valores de FWHM do pico (110) desses filmes são semelhantes.

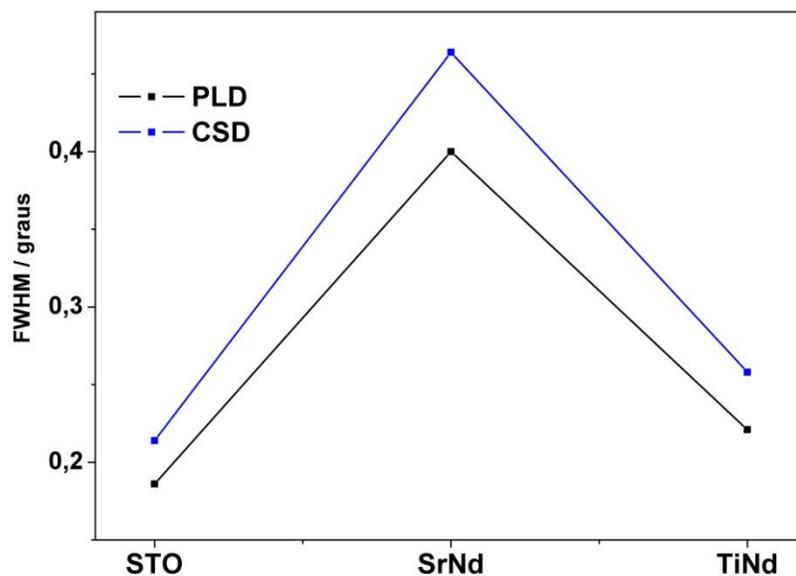


Figura 3.76 Valores de FWHM do pico (110) dos filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ obtidos por PLD e “spin coating” a 700 °C

Os espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ são apresentados nas Figuras 3.77, e 3.78. O espectro do filme precursor de SrTiO_3 (400 °C) revela que este filme é desorganizado a curto alcance. Os espectros dos filmes tratados a 500, 600 e 700 °C são semelhantes ao espectro do SiO_2 , o qual apresenta uma banda larga na região entre 150 – 500 cm^{-1} , e duas bandas centradas em 615 e 810 cm^{-1} . A primeira é semelhante à região que compreende a banda larga do espalhamento de segunda-ordem do SrTiO_3 , porém nenhuma mudança no perfil das bandas foi observada, levando a informação de que as mesmas referem-se ao substrato. Deste modo, o aumento da temperatura de calcinação desses filmes favoreceu a organização do SrTiO_3 a curto alcance.

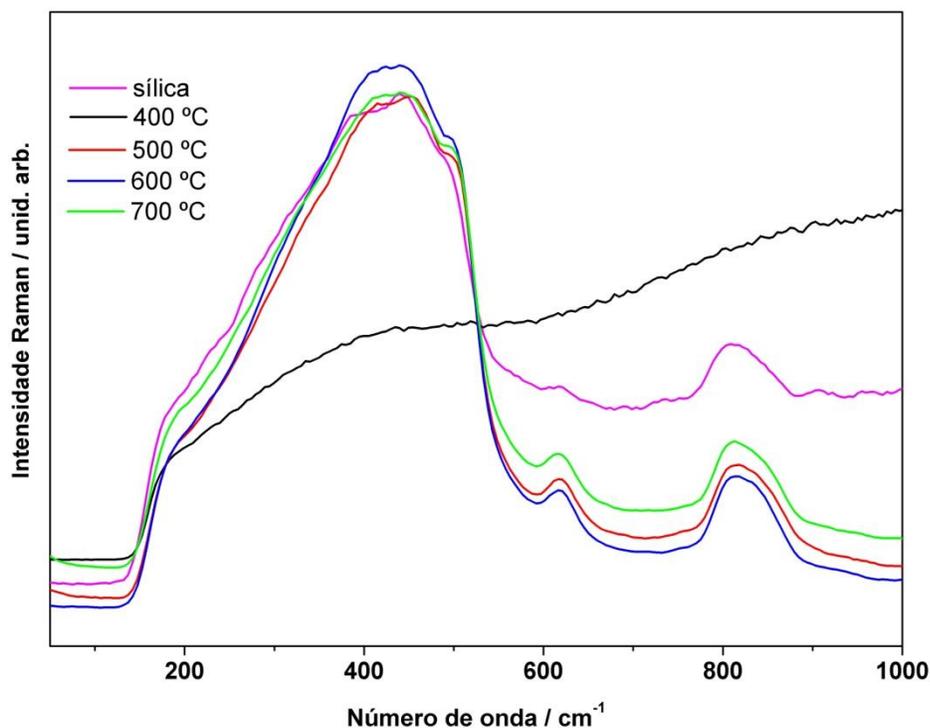


Figura 3.77 Espectros micro-Raman dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtidos por spin coating a diferentes temperaturas

Ao contrário dos espectros dos filmes não dopados, o espectro do filme de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ calcinado a 700 °C mostra um alargamento da primeira banda, em relação ao espectro do substrato, que pode ser atribuído ao filme. Além disso, a banda em aproximadamente 810 cm^{-1} ganha intensidade e um pequeno deslocamento (25 cm^{-1}). Apesar disso, a dopagem parece não influenciar na organização a curto alcance deste filme.

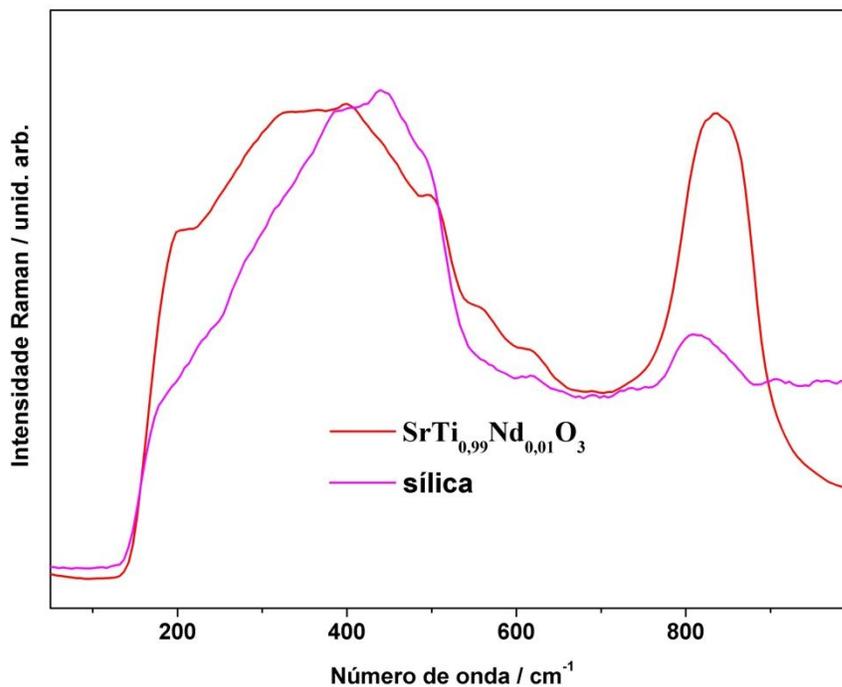


Figura 3.78 Espectros micro-Raman do filme fino de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ sobre o substrato de sílica obtidos por spin coating a 700 °C

Os espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd são apresentados nas Figuras 3.79 a 3.81. É possível observar que os espectros do filme precursor (400 °C) e do filme tratado a 500 °C são semelhantes ao espectro de um material semiconductor com certo grau de desordem. Por outro lado, quando a temperatura aumenta os espectros dos filmes parecem mostrar duas regiões de absorção, conseqüentemente, levando a observação de dois “band gaps”. Este mesmo comportamento foi observado para os filmes por PLD neste mesmo substrato. A nova região de absorção pode estar relacionada com a geração de vacâncias de oxigênio, levando a redução do Ti⁴⁺ → Ti³⁺. Isso explica, em parte, a diminuição do “band gap” (Fig. 3.82) para os filmes de maior temperatura.

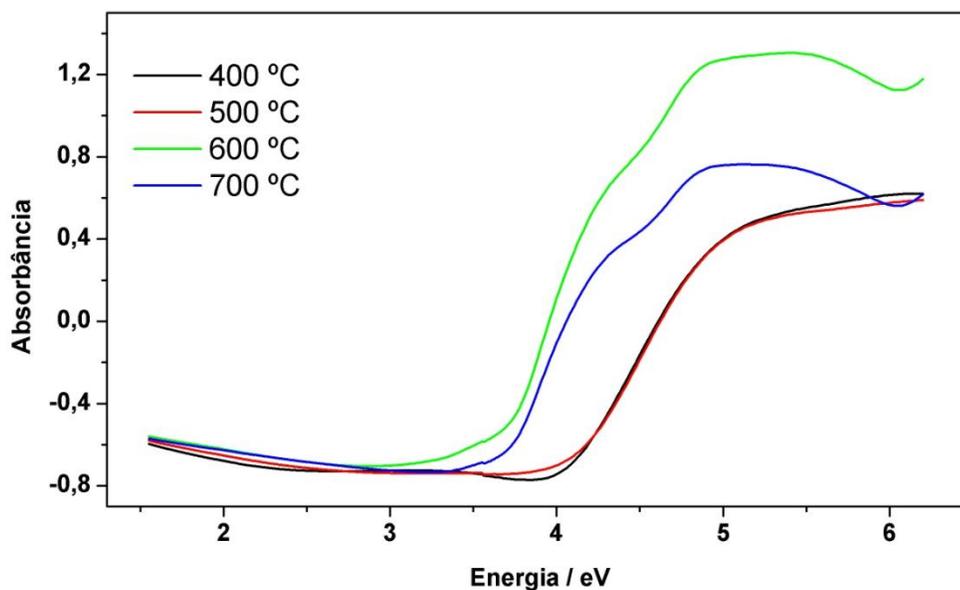


Figura 3.79 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTiO₃ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating a diferentes temperaturas

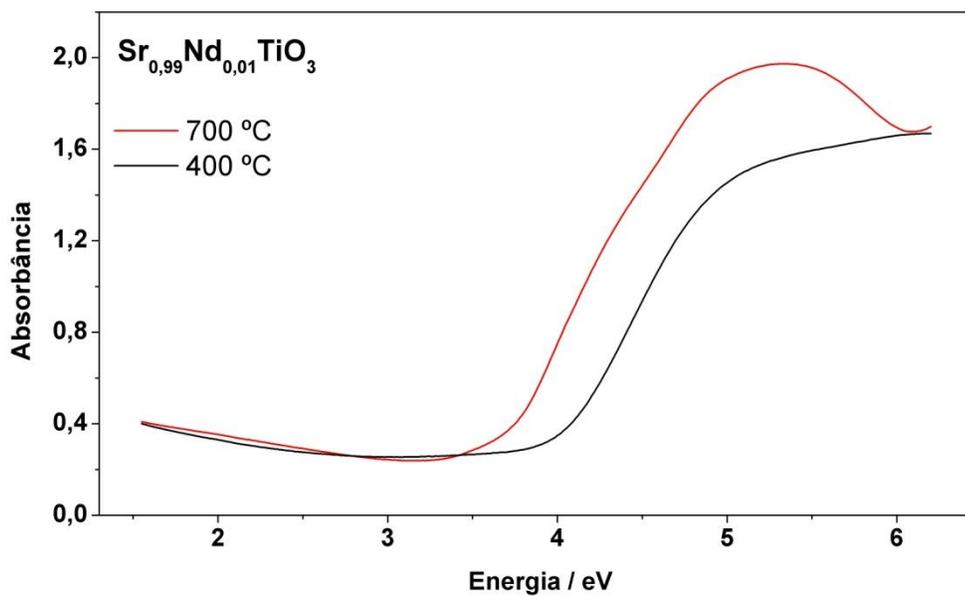


Figura 3.80 Espectros UV-Vis dos filmes finos de Sr_{0,99}Nd_{0,01}TiO₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas

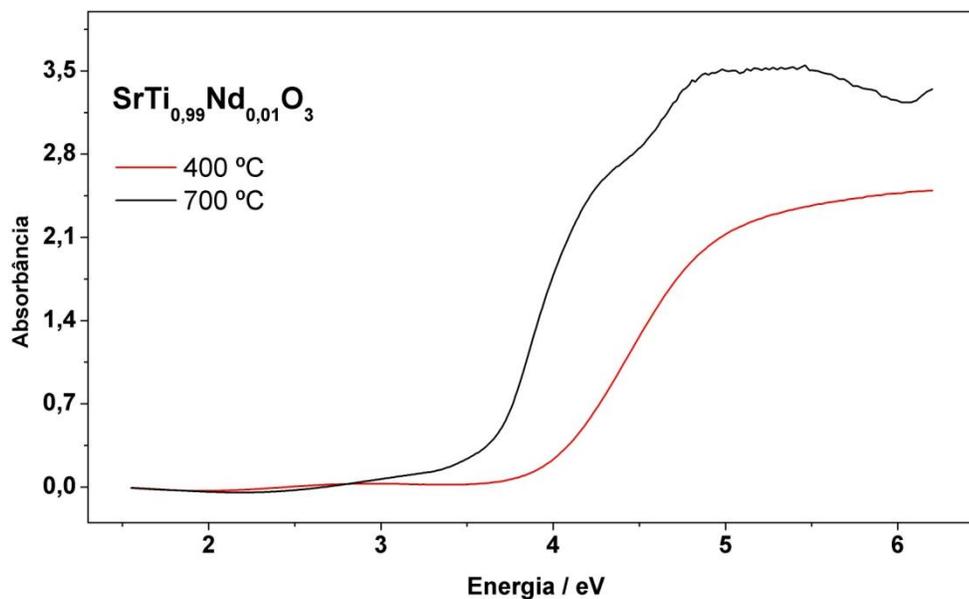


Figura 3.81 Espectros UV-Vis dos filmes finos de SrTi_{0,99}Nd_{0,01}O₃ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas

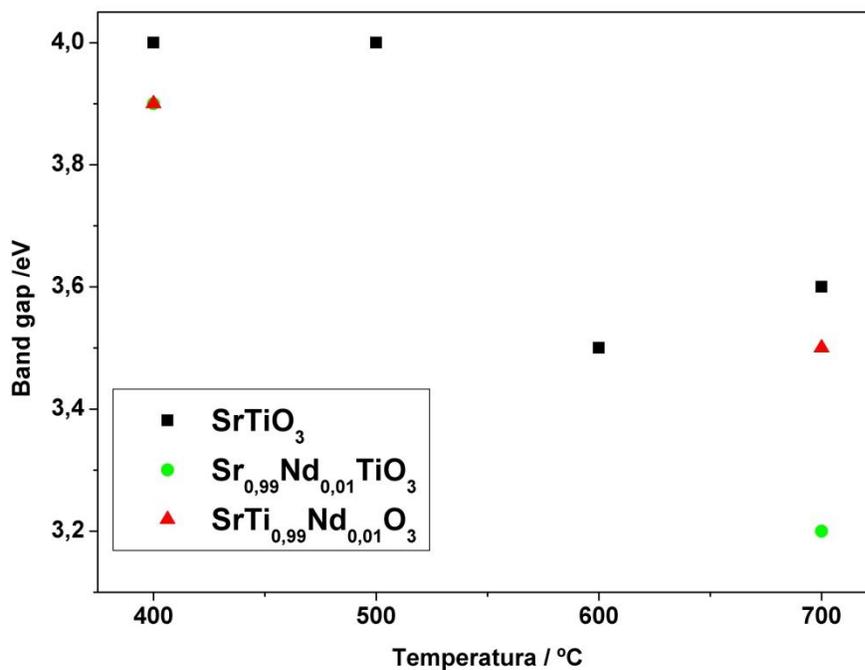


Figura 3.82 Valores de energia do “band gap” dos filmes finos de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd sobre o substrato de sílica obtido por spin coating a diferentes temperaturas

Os espectros de fotoluminescência dos filmes finos sobre o substrato de sílica são apresentados nas Figuras 3.83 a 3.86. Os espectros dos filmes precursores (400 °C) são diferentes do espectro da sílica (Fig. 3.83), o que significa que esses filmes mostram emissão FL. É interessante observar que o resultado foi diferente dos filmes obtidos por PLD, indicando que esse último método leva a uma maior organização a curto alcance. É importante ressaltar que a análise dos resultados da espectroscopia UV-Vis revela que a energia do “band gap” desses filmes é maior que a energia de excitação (3,54 eV) utilizada para registrar os espectros. De acordo com MOREIRA et al.⁴⁶, isso parece indicar que uma transição eletrônica direta entre a banda de valência e a banda de condução não é permitida. Em trabalho recente⁴⁶, esse mesmo comportamento foi observado em filmes de SrTiO₃ depositados sobre substrato de SiO₂/Si (111) por spin coating.

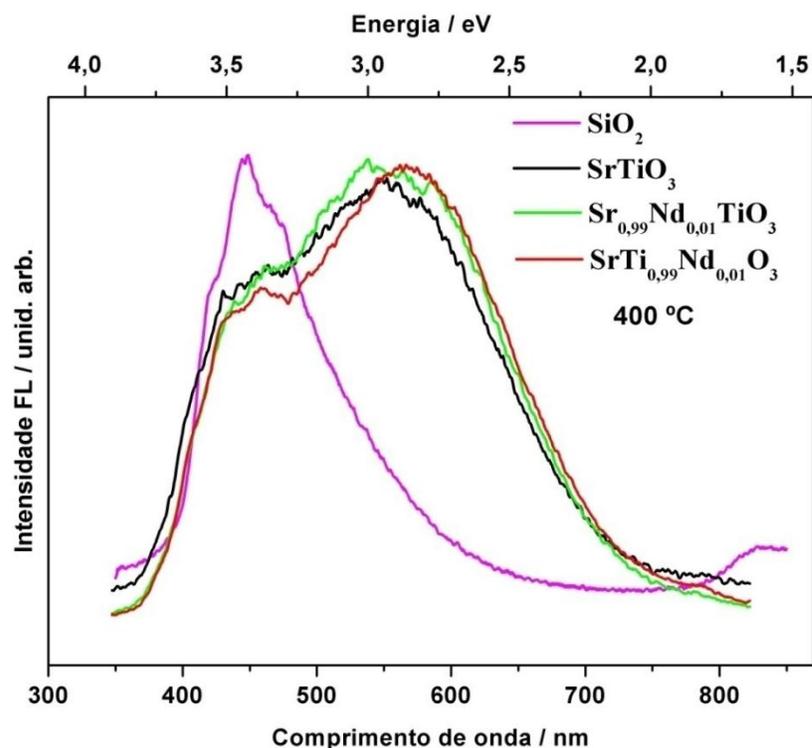


Figura 3.83 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO₃ e SrTiO₃:Nd sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a 400 °C

Para obter um melhor entendimento sobre a propriedade FL, as curvas foram analisadas por deconvolução (Fig. 3.84). A principal região de emissão do espectro (substrato + filme) se encontra em 577 – 585 nm (componente verde). A maior contribuição para esta emissão se deve à

perovskita de SrTiO_3 . Ocorre um leve deslocamento da curva dos filmes dopados para maiores comprimentos de onda (menores energias), indicando uma sutil desordem provocada pela entrada do Nd^{3+} na rede, que é maior quando o Ti^{4+} é substituído.

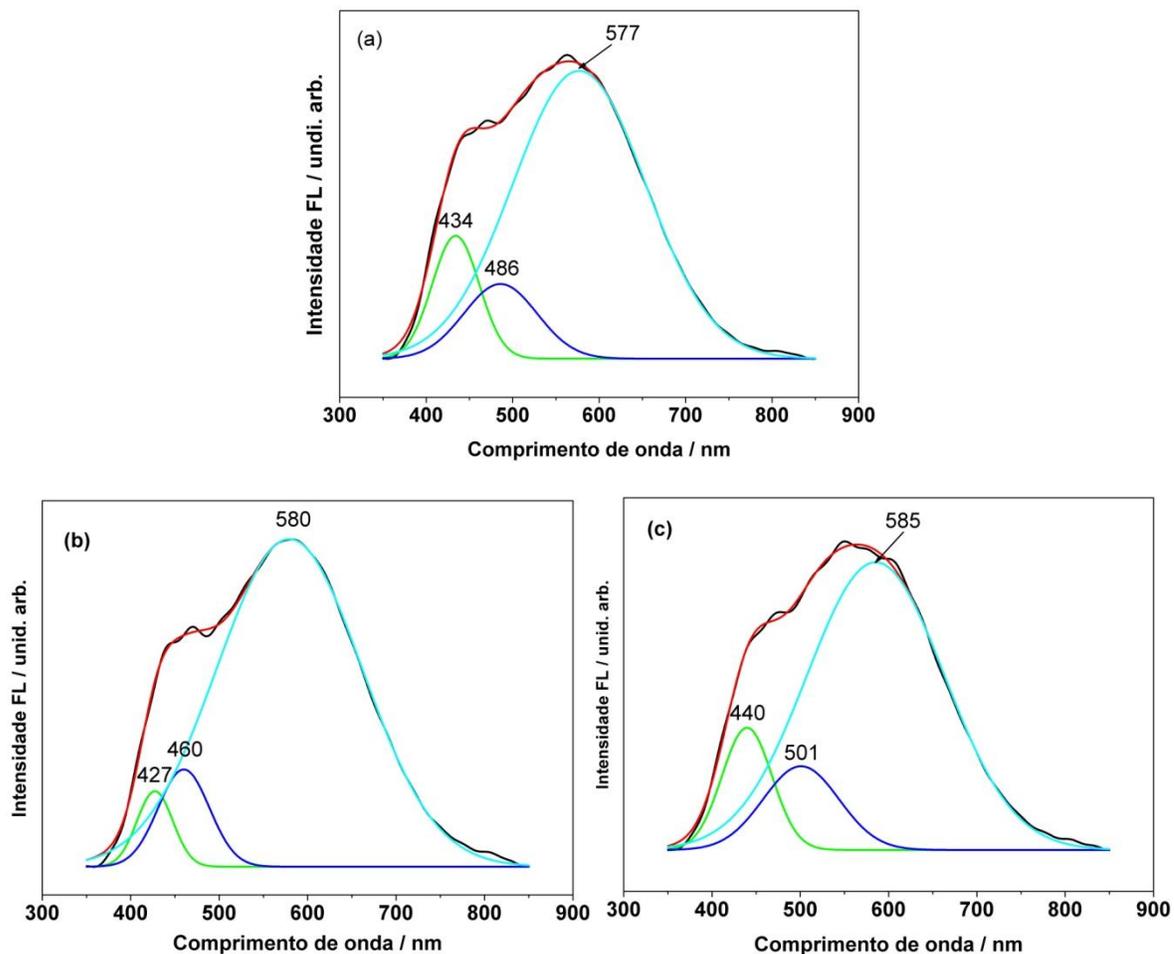


Figura 3.84 Deconvolução dos espectros de FL dos filmes finos sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a 400 °C: (a) SrTiO_3 , (b) $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ e (c) $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$

Os filmes de SrTiO_3 tratados a 500, 600 e 700 °C e os filmes de $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ tratados a 700 °C não apresentam emissão FL.

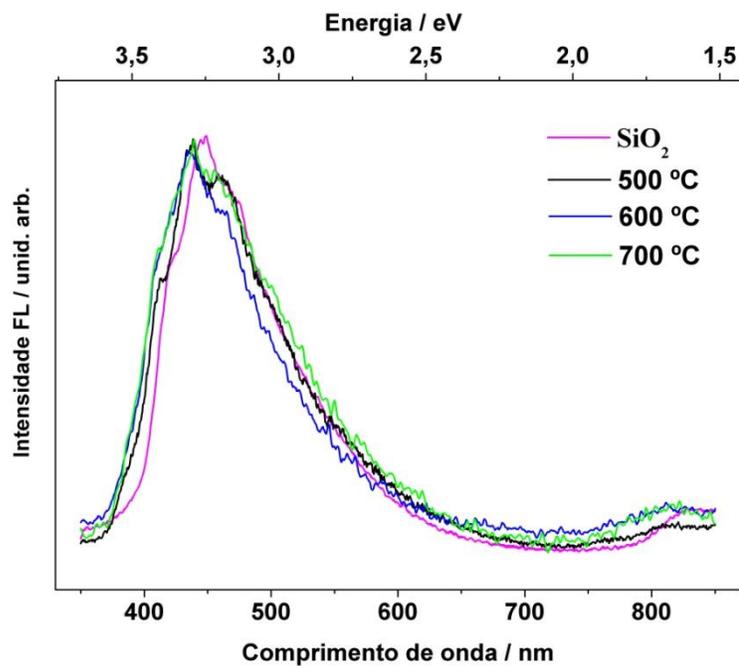


Figura 3.85 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a diferentes temperaturas

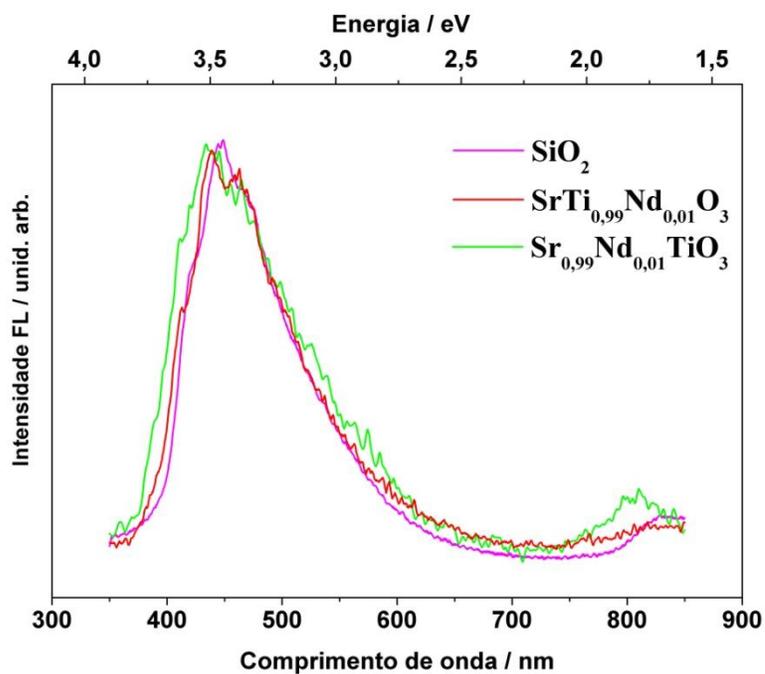


Figura 3.86 Espectros de FL dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinados a diferentes temperaturas

É bem estabelecido que os valores de “band gap” e as medidas de FL estão associados com a presença de níveis de energia intermediários dentro do “band gap” dos materiais. Esses níveis de energia dependem do grau de desordem estrutural na rede. Um aumento na organização estrutural da rede reduz esses níveis, aumentando assim o valor do “band gap”. Consequentemente, o “band gap” ótico e o comportamento FL não são controlados apenas pela estrutura dos materiais, mas são afetados também pelo grau de desordem da estrutura cristalina distorcida, a qual dita as propriedades FL.

No presente caso, a avaliação da desordem a curto alcance foi dificultada pela fluorescência no espectro micro-Raman que não permitiu visualizar as transições de segunda ordem. Por outro lado, os espectros UV-vis não apresentaram cauda de Urbach, indicando uma certa ordem a curto alcance. Os difratogramas de raios-X não possuem picos após calcinação nessa temperatura (400 °C), indicando que os sistemas se encontram desordenados a longo alcance.

As Figuras 3.87 e 3.89 mostram que os filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de sílica têm microestrutura semelhante e apresentam fissuras ao longo da superfície dos filmes. O filme de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ porém, apresenta morfologia bastante diferente (Fig. 3.88). Esse resultado reflete o observado no DRX, em que foi mostrada a presença de TiO_2 como fase secundária. As fissuras observadas também foram atribuídas à tensão térmica gerada devido aos diferentes coeficiente de dilatação térmica de SrTiO_3 e SiO_2 .

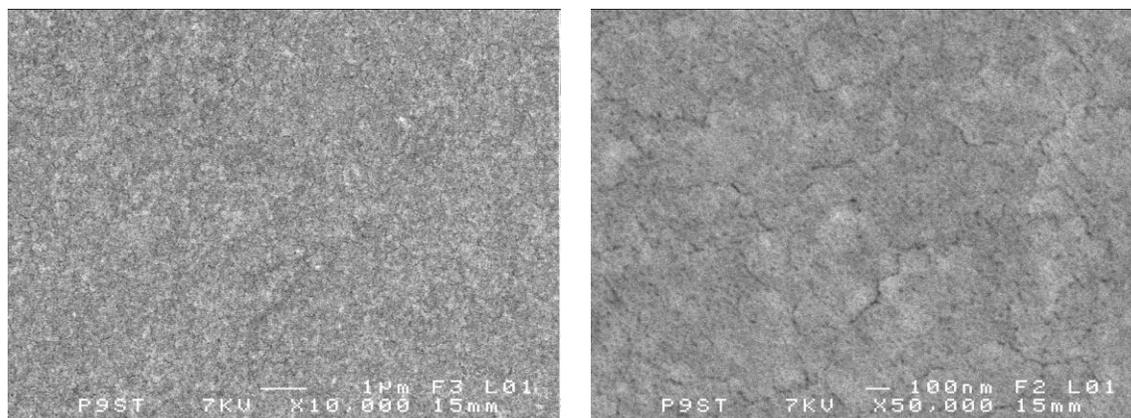


Figura 3.87 Imagens de MEV do filme fino de SrTiO_3 sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700 °C

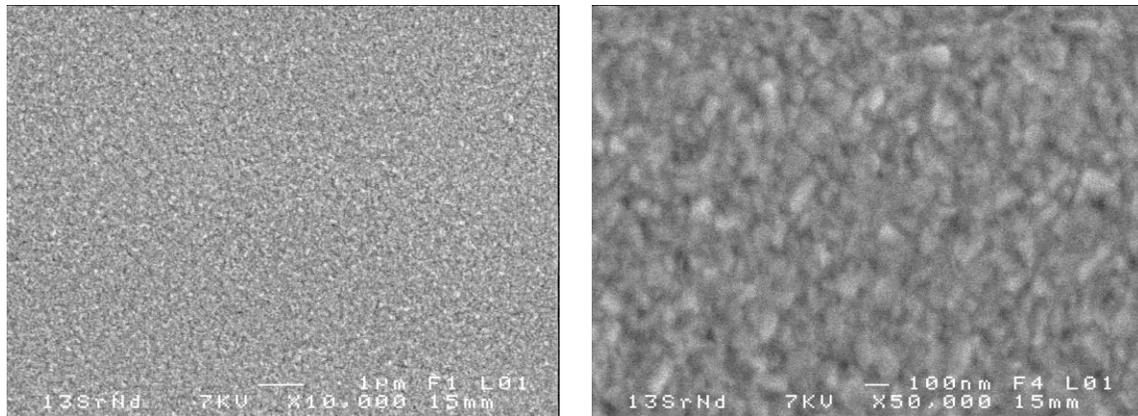


Figura 3.88 Imagens de MEV do filme fino de $\text{Sr}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{TiO}_3$ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700°C

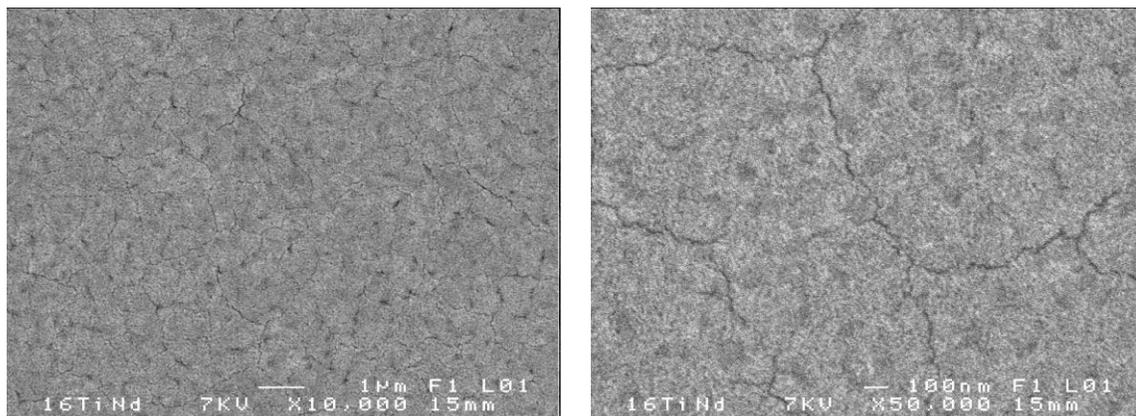


Figura 3.89 Imagens de MEV do filme fino de $\text{SrTi}_{0,99}\text{Nd}_{0,01}\text{O}_3$ sobre o substrato de sílica obtido por spin coating calcinado a 700°C

3.5 CONCLUSÕES

- Filmes finos de SrTiO₃:Nd foram obtidos com sucesso pelos métodos de deposição de solução química baseado no método dos precursores poliméricos e deposição por laser pulsado;
- Como exceção do substrato de SrTiO₃, que leva à homoepitaxia, o substrato de LaAlO₃ foi considerado o melhor para crescimento epitaxial de alta qualidade dos filmes finos puros e dopados por ambos os métodos de deposição, devido a pequena diferença entre os valores de parâmetro de rede. Esses filmes não mostraram emissão fotoluminescente evidenciando a alta organização a curto alcance;
- A dopagem com Nd³⁺ influenciou na qualidade da epitaxia dos filmes depositados sobre LaAlO₃ e também teve influência na orientação dos filmes depositados sobre MgO, uma vez que a entrada deste dopante no sítio do Ti⁴⁺ gerou uma maior grau de distorção levando à obtenção de um filme policristalino;
- O método de deposição influenciou na emissão fotoluminescente dos filmes depositados sobre o substrato de sílica a 400 °C, devido a maior desordem a curto alcance gerada pelo método químico, o que favorece o processo fotoluminescente. Esses filmes apresentaram trincas devido à tensão térmica filme-substrato, além de serem policristalinos, após calcinação acima de 600 °C.

CAPÍTULO 4

Sugestões para trabalhos futuros

4.0 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudo teórico do $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ para elucidar a coexistência das duas fases, a fim de compreender a influência delas nos mecanismos de emissão fotoluminescente;
- Aumentar a concentração do dopante na composição $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{TiO}_3$ a fim de verificar a influência do Nd^{3+} nos diferentes sítios da perovskita, principalmente com relação à evolução das fases cúbica e tetragonal.
- Estudar a influência da pressão de oxigênio na síntese de filmes finos por PLD;
- Realizar testes fotocatalíticos nos filmes finos de estrutura policristalina nas mesmas condições apresentadas aqui para estudar a influência da orientação dos cristais;
- Estudar a eficiência destes sistemas (pós e filmes) na degradação fotocatalítica de outros corantes da série dos Remazóis (laranja e preto), bem como na mistura deles;
- Estudar a influência de outros parâmetros, por exemplo, a potência da lâmpada;

CAPÍTULO 5

Referências Bibliográficas

5.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CAVALCANTE, L. S. et al, Experimental and theoretical correlation of very intense visible green photoluminescence in BaZrO₃ powders, *Journal of Applied Physics*, **103: 063527, 2008.**

[2] CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Applied Physics Letters*, **57: 1046, 1990.**

[3] PARIS, E. C. et al, Er³⁺ as marker for order-disorder determination in the PbTiO₃ system, *Chemical Physics*, **335: 7, 2007.**

[4] PONTES, F. M. et al. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO₃ thin films obtained by chemical solution deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **77: 598, 2002.**

[5] ORHAN, E. et al, Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films. *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 2337, 2005.**

[6] ORHAN, E. et al, Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. *Journal of Physics and Chemistry*, **108: 9221, 2004.**

[7] LONGO, V. M. et al, Structural conditions that lead to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. *Journal of Applied Physics*, **104: 023515, 2008.**

[8] MALETIC, S., POPOVIC, D., DOJCILOVIC, J. Dielectric measurements, Raman scattering and surface studies of Sm-doped SrTiO₃ single crystal, *Journal of Alloys and Compounds*, **496: 388, 2010.**

[9] SÁNCHEZ, P., STASHANS, A. Computational study of Nb-doped SrTiO₃, *Materials Letters*, **57: 1844, 2003.**

- [10] HARA, T. et al., Oxygen sensitivity of perovskite-type dielectric thin films, *Materials Science and Engineering B*, **161: 242, 2009**.
- [11] VOIGTS, F. et al., Synthesis and characterization of strontium titanate nanoparticles as potential high temperature oxygen sensor material, *Journal of Nanomaterials*, **2006: 1, 2006**.
- [12] CHAKER, H. et al., NdSrNi_{0,8}Cu_{0,2}O_{4-δ} thin films epitaxially grown by pulsed laser deposition on LaAlO₃ and SrTiO₃: A potential electrode for epitaxial regrowth of perovskite structure-based oxides, *Journal of Crystal Growth*, **311: 2746, 2009**.
- [13] OSTOS, C. et al., The influence of A-site rare earth for barium substitution on the chemical structure and ferroelectric properties of BZT thin films, *Journal of Solid State Chemistry*, **182: 2620, 2009**.
- [14] BI, L. et al., Orientation control and self-assembled nanopyramid structure of LaFeO₃ films epitaxially grown on SrTiO₃ (001) substrates, *Applied Physics Letters*, **95: 121908, 2009**.
- [15] KWON, D. et al., Epitaxial growth and characterization of Eu_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃ thin films by off-axis sputtering, *Applied Physics Letters*, **95: 122505, 2009**.
- [16] LEE, D. S.; CHERN, G., Electrical transport properties of Fe_{3-x}Mg_xO₄ ferrite films on MgO (001) and SrTiO₃ (001) grown by molecular beam epitaxy, *Solid State Communications*, **148: 353, 2008**.
- [17] ALVES, M. C. F. et al., Synthesis of SrSnO₃ thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature, *Thin Solid Films*, **519: 614, 2010**.
- [18] LEE, J. Y. et al., Growth Kinetics of Homoepitaxial Strontium Titanate Films by Interrupted Pulsed Laser Deposition, *Chinese Journal of Physics*, **39: L299, 2001**.

- [19] AHUJA, S., KUTTY, T. R. N. Nanoparticles of SrTiO₃ prepared by gel to crystallite conversion and their photocatalytic activity in the mineralization of phenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **97: 99, 1996**.
- [20] GUI-YUN, W. et al., Influence of Zn doping on the photocatalytic property of SrTiO₃, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **38: 502, 2010**.
- [21] SONG, S. et al., Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. reactive black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, *Environmental Science & Technology*, **41, 5846, 2007**.
- [22] WANG, J., YIN, S., SATO, T. Characterization and evaluation of fibrous SrTiO₃ prepared by hydrothermal process for the destruction of NO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **187: 72, 2007**.
- [23] CHANG, C-H, SHEN, Y-H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst, *Materials Letters*, **60: 129, 2006**.
- [24] OHSAWA, T. et al., Combinatorial discovery of anomalous substrate effect on the photochemical properties of transition metal-doped epitaxial SrTiO₃ heterostructures, *Applied Surface Science*, **252: 2603, 2006**.
- [25] MUTA, K.; KUROSAKI, K; YAMANAKA, S. Thermoelectric properties of rare earth doped SrTiO₃, *Journal of Alloys and Compounds*, **350: 292, 2003**.
- [26] LEE, J. S. et al., Magnetic properties of Co- and Mn-implanted BaTiO₃, SrTiO₃ and KTaO₃, *Solid-State Electronics*, **47: 2225, 2003**.
- [27] MARQUES, A. C et al, Study of point defects and phase transitions in undoped and Nb-doped SrTiO₃ using perturbed angular correlations, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **261: 604, 2007**.

- [28] WANG, J. et al., Influences of the factors on photocatalysis of fluorine-doped SrTiO₃ made by mechanochemical method, *Solid State Ionics*, **172: 191, 2004**.
- [29] WANG, J. et al., Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165: 149, 2004**.
- [30] SULAEMAN, U., YIN, S., SATO, T. Solvothermal synthesis and photocatalytic properties of nitrogen-doped SrTiO₃ nanoparticles, *Journal of Nanomaterials*, **2010: 2, 2010**.
- [31] WANG, J. et al., Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst, *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 3207, 2005**.
- [32] MAROZAU, I. et al., Pulsed laser deposition and characterization of nitrogen-substituted SrTiO₃ thin films, *Applied Surface Science*, **255: 5252, 2009**.
- [33] YAMADA, Y. et al., Temperature Dependence of Photoluminescence Spectra of Nondoped and Electron-Doped SrTiO₃: Crossover from Auger Recombination to Single-Carrier Trapping, *Physical Review Letters*, **102: 247401, 2009**.
- [34] HEIFETS, E., KOTOMIN, E., TREPAAKOV, V. A. Calculations for antiferrodistortive phase of SrTiO₃ perovskite: hybrid density functional study, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18: 4845, 2006**.
- [35] HOWARD, C. J. et al, Crystal structures and phase transition in the system SrTiO₃–La_{2/3}TiO₃, *Journal of Solid State Chemistry*, **177: 2726, 2004**.
- [36] KIM, Y. S. et al. Observation of room-temperature ferroelectricity in tetragonal strontium titanate thin films on SrTiO₃ (001) substrates. *Applied Physics Letters*, **91: 042908, 2007**.
- [37] SIRENKO, A. A. et al., Observation on the first-order Raman scattering in SrTiO₃ thin films, *Physical Review Letters*, **82: 4500, 1999**.

- [38] JIANG, C. et al, Effects of Eu substituting positions and concentrations on luminescent, dielectric, and magnetic properties of SrTiO₃ ceramics. *Applied Physics Letters*, **94**: 071110, **2009**.
- [39] DOÏCHILOVICH, et al., Temperature dependence of the dielectric parameters of nonstoichiometric SrTiO₃ single crystals, *Crystallography Reports*, **49**: 469, **2004**.
- [40] LIU, J. et al., Thermoelectric properties of Sr_{1-x}Nd_xTiO₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, **492**: L54, **2010**.
- [41] SILVA, M. R. S. et al. Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO₃ precursors, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87**: 731, **2007**.
- [42] SILVA, M. R. S. et al. Thermal and Structural Characterization of SrTi_{1-x}Nd_xO₃, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **97**: 559, **2009**.
- [43] MOREIRA, R. L., DIAS A., Comment on “Prediction of lattice constant in cubic perovskites”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **68**: 1617, **2007**.
- [44] TSUR, Y., DUNBAR, T. D., RANDALL, C. A., Crystal and defect chemistry of rare earth cations in BaTiO₃. *Journal of Electroceramics*, **7**: 25, **2001**.
- [45] PANG, Q., SHI, J., GONG, M. Photoluminescent properties of SrTiO₃:Pr, Al nanophosphors synthesized by microemulsion–microwave heating, *Journal of the American Ceramic Society*, **90**: 3943, **2007**.
- [46] MOREIRA, M. L. et al., Photoluminescent behavior of SrZrO₃/SrTiO₃ multilayer thin films, *Chemical Physics Letters*, **473**: 293, **2009**.
- [47] MOCHIZUKI, S. et al, Defect-induced optical absorption and photoluminescence of Verneuil grown SrTiO₃ crystal. *Physica B*, **376–377**: 816 **2006**.

- [48] KAN, D. et al., Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃, *Applied Physics Letters*, **88**: 191916, 2006.
- [49] SOLEDADE, L. E. B. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ – the influence of acceptor-type dopants. *Applied Physics A*, **75**: 629, 2002.
- [50] PINHEIRO et al, The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. *Applied Physics A*, **77**: 81, 2003.
- [51] RUBANO, A. Blue luminescence of SrTiO₃ under intense optical excitation, *Journal of Applied Physics*, **106**: 103515, 2009.
- [52] LONGO, V. L. et al., First principles calculations on the origin of violet-blue and green light photoluminescence emission in SrZrO₃ and SrTiO₃ perovskites, *Theoretical Chemistry Accounts*, **124**: 385, 2009.
- [53] RABUFFETI, F. et al., Synthesis-dependent first order Raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperatures, *Chemistry of Materials*, **20**: 5628, 2008.
- [54] SUN, X. F.; GUO, R. S.; LI, J. Preparation and properties of yttrium-doped SrTiO₃ anode materials, *Ceramics International*, **34**: 219, 2008.
- [55] CHANG, H-Y; et al., Luminescence and crystallinity enhancement using nano-oxide, *Materials Chemistry and Physics*, **112**: 607, 2008.
- [56] WANG, J.; YIN, S.; SATO, T. Characterization and evaluation of fibrous SrTiO₃ prepared by hydrothermal process for the destruction of NO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **187**: 72, 2007.
- [57] POPOVIĆ, D. et al, Dielectric, spectral and Raman scattering studies of Nd-doped SrTiO₃ single crystal. *Journal of Alloys and Compounds*, **425**: 50, 2006.

- [58] MOCHIZUKI, S. et al, Optical, electrical, and X-ray-structural studies on Verneuil-grown SrTiO₃ single crystal: Annealing study. *Physica B*, **401–402: 433, 2007.**
- [59] LIU, S. et al., Combustion synthesis and characterization of perovskite SrTiO₃ nanopowders, *Journal of Alloys and Compounds*, **457: L12, 2008.**
- [60] POTH, J., HABERKORN, R., BECK, H. P. Combustion-synthesis of SrTiO₃ Part I. synthesis and properties of the ignition products, *Journal of the European Ceramic Society*, **20: 707, 2000.**
- [61] ISHIKAWA, K. et al., Combustion synthesis of SrTiO₃ using different raw materials, *Journal of Alloys and Compounds*, **454: 384, 2008.**
- [62] POTH, J., HABERKORN, R., BECK, H. P. Combustion-synthesis of SrTiO₃ Part I. synthesis and properties of the ignition products, *Journal of the European Ceramic Society*, **20: 715, 2000.**
- [63] OKHAY, O., WU, A., VILARINHO, P. M. The Mg influence on the properties of SrTiO₃ thin films, *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 3079, 2005.**
- [64] OKHAY, O. et al., Microstructural studies and electrical properties of Mg-doped SrTiO₃ thin films, *Acta Materialia*, **55: 4947, 2007.**
- [65] KIM, K. J. et al. Film synthesis of SrTiO₃ by the spray-ICP technique, *Journal of Alloys and Compounds*, **440: 216, 2007.**
- [66] BRAUSNTEIN, G. et al., The processes of formation and epitaxial alignment of SrTiO₃ thin films prepared by metallo-organic decomposition, *Journal of Applied Physics*, **73: 961, 1993.**
- [67] CHEN, S. et al., Epitaxial growth of SrTiO₃ thin films by sol-gel synthesis on LaAlO₃ and Ni substrates, *International Journal of Modern Physics B*, **19: 379, 2005.**

- [68] PONTES, F. M. et al., Preparation, microstructural and electrical characterization of SrTiO₃ thin films prepared by chemical route, *Journal of the European Ceramic Society*, **21**: 419, 2001.
- [69] RHO, J. H. et al., Photoluminescence induced by thermal annealing in SrTiO₃ thin film, *Applied Physics Letters*, **95**: 241906, 2009.
- [70] ZHAO, T. et al., Highly conductive Nb doped SrTiO₃ epitaxial thin films grown by laser molecular beam epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, **212**: 451, 2000.
- [71] ZHU, Y. L. et al., Microstructural analyses of a highly conductive Nb-doped SrTiO₃ film, *Acta Materialia*, **53**: 1277, 2005.
- [72] FUKUSHIMA, K., SHIBAGAKI, S. Nb doped SrTiO₃ thin films deposited by pulsed laser ablation, *Thin Solid Films*, **315**: 238, 1998.
- [73] WÖRDENWEBER, R. et al., Ferroelectric properties of compressively strained epitaxial SrTiO₃ films on sapphire, *Journal of the European Ceramic Society*, **27**: 2899, 2007.
- [74] PETROV, P. K. et al., Structural Investigation of Thin SrTiO₃ Films Grown on MgO and LaAlO₃ Substrates, *Integrated Ferroelectrics*, **53**: 465, 2003.
- [75] DU, Y. et al., Optical properties of SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Applied Physics A*, **76**: 1105, 2003.
- [76] RAVEAU, B., The perovskite history: more than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity the colossal magnetoresistance via high *T_c* superconductivity, *Progress in Solid State Chemistry*, **35**: 171, 2007.
- [77] SOARES, A. B. et al, Estudo da oxidação total do etanol usando óxidos tipo perovskitas LaBO₃ (B = Mn, Ni, Fe), *Química Nova*, **30**: 1061, 2007.

- [78] WACHTMANN, K. H. et al, Crystal structures of several ternary lanthanoid and actinoid ruthenium carbides. *Journal of Alloys and Compounds*, **219: 279, 1995**.
- [79] TIAN, W. H.; NEMOTO, M., Precipitation behavior of nitrides in L1₀-ordered TiAl. *Intermetallics*, **13: 1030, 2005**.
- [80] LI, C. H. et al, Formability of ABX₃ (X = F, Cl, Br, I) halide perovskites. *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **64: 702, 2008**.
- [81] IKEDA, K.; SATO, T.; ORIMO, S-I, et al, Perovskite-type hydrides-synthesis, structures and properties, *International Journal of Materials Research*, **99: 471, 2008**.
- [82] WOODWARD, P. M., Octahedral tilting in perovskites. I. Geometrical considerations, *Acta Crystallographic*, **53: 32, 1997**.
- [83] VINOETHINI, V.; SINGH, P.; BALASUBRAMANIAN, M., Synthesis of barium titanate nanopowder using polymeric precursor method. *Ceramics International*, **32: 99, 2006**.
- [84] FIGUEIREDO, A. T. et al, Blue-green and red photoluminescence in CaTiO₃:Sm. *Journal of Luminescence*, 126: 403, 2007.
- [85] GU, H. et al, The structure and photoluminescence of Bi₄Ti₃O₁₂ nanoplates synthesized by hydrothermal method, *Colloids and Surfaces A*, 315: 294, 2008.
- [86] HU, C-C; TSAI, C-C; TENG, H., Structure Characterization and Tuning of Perovskite-Like NaTaO₃ for Applications in Photoluminescence and Photocatalysis. *Journal of the American Ceramic Society*, **92: 460, 2009**.
- [87] XIA, W. et al., Magnetic and transport properties of the double perovskite Sr₂FeRuO₆, *Physica B*, **403: 2189, 2008**.

- [88] GRACIA, L. et al. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃, *Chemical Physics Letters*, **493**: 141, 2010.
- [89] HIRATA, T., ISHIOKA, K., KITAJIMA, M., Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M = Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1), *Journal of Solid State Chemistry*, **124**: 353, 1996.
- [90] EYLEM, C. et al, Structural, transport and magnetic properties of the Nd_{1-x}A_xTiO₃ (A = Ca, Ba, Sr) system where 0 ≤ x ≤ 1, *Journal of Solid State Chemistry*, **114**: 164, 1995.
- [91] RUBANO, A. et al., Photoluminescence dynamics in strontium titanate, *Journal of Luminescence*, **129**: 1923, 2009.
- [92] GUO, X. G.; CHEN, X. S.; LU, W., Optical properties of Nb doped SrTiO₃ from first principles study, *Solid State Communications*, **126**: 441, 2003.
- [93] ZHANG, Y. et al, Ion-induced damage accumulation and electron-beam-enhanced recrystallization in SrTiO₃, *Physical Review B*, **72**: 094112, 2005.
- [94] LEE, J. S. et al., Magnetic properties of Co- and Mn-implanted BaTiO₃, SrTiO₃ and KTaO₃, *Solid-State Electronics*, **47**: 2225, 2003.
- [95] LEVIN, A. A.; PAUFLER, P.; MEYER, D. C., Low-temperature domain behaviour of a SrTiO₃ (0 0 1) single-crystal plate, *Physica B*, **393**: 373, 2007.
- [96] IKEDA, T. et al. Charge density distributions of strontium titanate obtained by the maximum entropy method, *Solid State Ionics*, **108**: 151, 1998.
- [97] PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline: earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, *U. S. Pat.*, nº 3.330.697, 1967.

- [98] XAVIER, C. S. et al, Effect of the modifier ion on the properties of MgFe_2O_4 and ZnFe_2O_4 pigments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87: 709, 2007**.
- [99] CANDEIA, R. A. et al, Monoferrite BaFe_2O_4 applied as ceramic pigment. *Ceramics International*, **33: 521, 2007**.
- [100] PORTO, S. L. et al, Synthesis of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{WO}_4$ by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 401, 2005**.
- [101] OLIVEIRA, A. L. M., et al. Yellow $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{WO}_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method, *Dyes and Pigments*, **77: 210, 2008**.
- [102] NASCIMENTO, M. R. et al, Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO_3 , *Cerâmica*, **54: 120, 2008**.
- [103] 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*, **476: 507, 2008**.
- [104] LONGO, V. M. et al, Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO_3 powders, *Applied Physics Letters*, **90: 091906, 2007**.
- [105] SILVA, M. R. S. et al, Stability studies on undoped and doped Mg_2TiO_4 , obtained by the polymeric precursor method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 421, 2005**.
- [106] SILVA, M. R. S. et al, Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **87: 753, 2007**.
- [107] SOUZA, S. C. et al, Influence of ph on iron doped Zn_2TiO_4 pigments, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **79: 451, 2005**.

- [108] LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of polymeric precursors and their thermal decomposition, *Ceramics International*, **21: 143, 1995**.
- [109] NASCIMENTO, M. R., *Síntese e caracterização catalítica do sistema Sr_{1-x}Ni_xSnO₃*. João Pessoa, Programa de Pós – Graduação em Química, UFPB, 2007. Tese de doutorado, 148p.
- [110] ZAMPIERI, M. et al., Structural Analysis of Ti And Pb Citrate Using NMR and FT-Raman Signals and Quantum Mechanics Simulations, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **37: 9, 2006**.
- [111] DE LUCENA, P. R. et al., Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, *Cerâmica*, **50: 138, 2004**.
- [112] BLASSE, G. The luminescence of closed-Shell transition-metal complexes. New Developments, *Structure and Bonding*, **42: 1, 1980**.
- [113] Luminescência. Disponível em: < <http://www.cmdmc.com.br/pesquisa/luminescencia/> >. Pesquisado em: 20 de março de 2009.
- [114] CHO, W-S, HAMADA, E., Planar defects and luminescence of BaTiO₃ particles synthesized by a polymerized complex method, *Journal of Alloys and Compounds*, **268: 78, 1998**.
- [115] LEITE, E. R. et al, Photoluminescence of nanostructured PbTiO₃ processed by high-energy mechanical milling, *Applied Physics Letters*, **78: 2148, 2001**.
- [116] LANCIOTTI JR., F. et al, Amorphization and grain size effect on milled PbTiO₃ studied by Raman scattering and visible photoluminescence emission, *Applied Physics A: Materials Science and Processing & Processing*, **74: 787, 2002**.

- [117] PONTES, F. M. et al., The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 , *Materials Chemistry and Physics*, **78**: 227, 2002.
- [118] OKAMOTO, S., YAMAMOTO, H. Luminescent properties of praseodymium-doped alkaline-earth titanates, *Journal of Luminescence*, **102**: 586, 2003.
- [119] KIM, J. S. et al., Luminescence characteristics of $\text{SrTiO}_3\text{:Pr,Ga}$ phosphor synthesized by sol-gel process, *Ceramics International*, **30**: 2029, 2004.
- [120] RYU, H. et al., Novel efficient phosphors on the base of Mg and Zn co-doped $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$, *Acta Materialia*, **56**: 358, 2008.
- [121] WANG, W. et al., Effect of oxygen vacancies on the red emission of $\text{SrTiO}_3\text{:Pr}^{3+}$ phosphor films, *Applied Physics Letters*, **94**: 081904, 2009.
- [122] FUJIWARA, R. et al., Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr^{3+} -doped CaTiO_3 , SrTiO_3 and BaTiO_3 phosphors by peak fitting, *Journal of Luminescence*, **129**: 231, 2009.
- [123] YAMAMOTO, H., OKAMOTO, S., KOBAYASHI, H., Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications, *Journal of Luminescence*, **100**: 325, 2002.
- [124] WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review*, **5**: 8, 1972.
- [125] MAKHOV, V. N. et al., Interplay of spin-allowed and spin-forbidden 5d-4f luminescence from rare earth ions, *Journal of Luminescence*, **128**: 725, 2008.
- [126] DING, T. et al., Temperature-dependent photoluminescence in $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$, *Solid State Communications*, **132**: 815, 2004.

[127] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **2**: 65, 1969.

[128] LARSON, A. C.; VON DREELE R. B., Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, EUA, Copyright 1985–2001, The Regents of the University of California, 2001.

[129] FINGER, L.W.; COX L.W.; JEPHCOAT, D. E., A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence, *Journal of Applied Crystallography*, **27**: 892, 1994.

[130] PERRY, C. H.; MCCARTHY, D. J.; RUPPRECHT, G. Dielectric dispersion of some perovskite zirconates, *Physica Review*, **138**: A1537, 1965.

[131] NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic an coordination compounds*. 4. ed. New York: John Wiley and Sons, 1980.

[132] NYQUIST, R. A.; KAHREL, R. O. *Infrared spectra of inorganic compounds*. San Diego: Academic Press, INC, 1971.

[133] CRISTOVAN, F. H. et al, Preparação e caracterização óptica de filmes de poli(estireno sulfonados) dopados com neodímio. *Química Nova*, **28**: 964, 2005.

[134] MARQUES, V. S. et al., Synthesis of (Ca,Nd)TiO₃ powders by complex polymerization, Rietveld refinement and optical properties, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **74**: 1050, 2009.

[135] 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.

[136] DONG, H-N.; LI, P. Theoretical studies of the g factors and local structure for the tetragonal Nd³⁺ center in SrTiO₃, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **76**: 33, 2010.

- [137] NILSEN, W. G.; SKINNER, J. G. Raman spectrum of strontium titanate, *The Journal of Chemical Physics*, **48: 2240, 1968**.
- [138] DU, Y. L.; CHEN, G.; ZHANG, M. S. Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO₃ thin films by Raman spectroscopy, *Solid State Communications*, **130: 577, 2004**.
- [139] LIN, C-C.; LIU, L-G. Post-aragonite phase transitions in strontianite and cerussite-a high-pressure raman spectroscopic study, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **58: 977, 1997**.
- [140] MOREIRA, M. L. et al., Hydrothermal microwave: a new route to obtain photoluminescent crystalline BaTiO₃ nanoparticles, *Chemical Materials*, **20: 5381, 2008**.
- [141] WILLMOTT, P. R. Deposition of complex multielemental thin films, *Progress in Surface Science*, **74: 163, 2004**.
- [142] ALVES, O. L.; RONCONI, C. M.; GALEMBECK, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos, *Química Nova*, **25: 69, 2002**.
- [143] TATSCH, P. J. *Deposição de Filmes Finos*, V Oficina de Microeletrônica.
- [144] CHAMBERS, S. A. Epitaxial growth and properties of thin film oxides, *Surface Science Reports*, **39: 105, 2000**.
- [145] STAVALE JR., F. L. *Crescimento e morfologia de filmes ultrafinos de cobalto no sistema CoO / Co / Co_xSi_y / Si(111)*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação de Engenharia, UFRJ, 2005. Dissertação de mestrado, 168p.
- [146] SIGAUD, L. M. *Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos*. Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Física, PUC-Rio, 2005. Dissertação de mestrado.

- [147] BOUQUET, V. et al. Synthesis of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films by chemical and physical routes. *VII Encontro da SBPMat- Brazilian MRS Meeting*. Guarujá – SP, 2008, v. único, p. 15.
- [148] LEAL, S. H. B. S. *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química, UFSCar, 2006. Tese de doutorado, 185p.
- [149] GALLO, I. V. *Estudo espectroscópico de filmes de SiFe*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação do Instituto de Física São Carlos, USP, 2010. Dissertação de mestrado, 85p.
- [150] MOURA, J. A. S. *Filmes nanométricos de FeN e AlN crescidos por sputtering e aplicações do efeito Peltier*. Natal, Programa de Pós-Graduação em Física, UFRN, 2010. Tese de doutorado.
- [151] CHRISTEN, H. M.; ERES, G. Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20**: 264005, 2008.
- [152] DRIEMEIER, C. E. *Físico-química do hidrogênio em óxidos e silicatos de háfnio para aplicação como dielétrico de porta*. Porto Alegre, Programa de Pós-Graduação em Física, UFRGS, 2008. Tese de doutorado, 119p.
- [153] MEYYAPPAN, M. A review of plasma enhanced chemical vapour deposition of carbon nanotubes, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **42**: 213001, 2009.
- [154] CAI, H. et al. Silicon epitaxy on textured double layer porous silicon by LPCVD, *Physica B*, **405**: 3852, 2010.
- [155] SCHWARTZ, R. W.; SCHNELLER, T.; WASER, R. Chemical solution deposition of electronic oxide films, *Comptes Rendus Chimie*, **7**: 433, 2004.
- [156] NAM, S-H.; KIM, H-G. The effect of heat treatment on the SrTiO_3 thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics*, **72**: 2895, 1992.

- [157] NASSAR, E. J. et al., Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”, *Química Nova*, **26: 674, 2003**.
- [158] BOUQUET, V. Growth of the thin films: how to control structure and microstructure. *Program Book of the IX Brazilian MRS Meeting*. Ouro Preto – MG, 2010, v. único, p. 15.
- [159] ZHU, T. J.; LU, L.; LAI, M. O. Pulsed laser deposition of lead-zirconate-titanate thin films and multilayered heterostructures, *Applied Physics A*, **81: 701, 2005**.
- [160] KREUTZ, E. W. et al., Laser radiation: a tool for generation of defined thin film properties for application, *Surface and Coatings Technology*, **74-75: 1012, 1995**.
- [161] KREUTZ, E. W. Pulsed laser deposition of ceramics – fundamentals and applications, *Applied Surface Science*, **127-129: 606, 1998**.
- [162] ASHFOLD, M. N. R. et al., Pulsed laser ablation and deposition of thin films, *Chemical Society Review*, **33: 23, 2004**.
- [163] NAKAMURA, T.; INADA, H.; IYAMA, M. In situ surface characterization of SrTiO₃ (100) substrates and homoepitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy and pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, **130: 576, 1998**.
- [164] LEE, J. Y. et al., Annealing characteristics of pulsed laser deposited homoepitaxial SrTiO₃ thin films, *Surface science*, **488: 277, 2001**.
- [165] LIANG, S. et al., Effect of oxygen content on the transport properties of La-doped SrTiO₃ thin films, *Solid State Communications*, **148: 386, 2008**.
- [166] YAMADA, Y. F.; OHTOMO, A.; KAWASAKI, M. Parallel syntheses and thermoelectric properties of Ce-doped SrTiO₃ thin films, *Applied Surface Science*, **254: 768, 2007**.

- [167] OVERWIJK, M. H. F. et al., Incorporation of Nd in pulsed-laser-deposited compared to ion-implanted SrTiO₃, , *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **91: 322, 1994**.
- [168] YU, T. et al., Epitaxial growth of dielectric SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Applied Surface Science*, **138: 605, 1999**.
- [169] LU, P.; JIA, Q. X.; FINDIKOGLU, A. T. Effects of homo-epitaxial LaAlO₃ layer on microstructural properties of SrTiO₃ films grown on LaAlO₃ substrates, *Thin Solid Films*, **348: 38, 1999**.
- [170] RAMADAN, W. et al., Substrate-induced strain effects on the transport properties of pulsed laser-deposited Nb-doped SrTiO₃ films, *Applied Physics Letters*, **88: 142903, 2006**.
- [171] KATAYAMA, Y. et al., Thickness dependence of the soft ferroelectric mode in SrTiO₃ thin films deposited on MgO, *Journal of Luminescence*, **128: 998, 2008**.
- [172] MCMITCHELL, S. R. C. et al., Two-dimensional growth of SrTiO₃ thin films on (001) MgO substrates using pulsed laser deposition and reflection high energy electron diffraction, *Applied Physics Letters*, **95: 174102, 2009**.
- [173] DENG, Y. et al., Nonlinear optical properties in SrTiO₃ thin films by pulsed laser deposition, *Solid State Communications*, **135: 221, 2005**.
- [174] LEE, W-C et al., Chemical composition and tolerance factor at the morphotropic phase boundary in (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃-based piezoelectric ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, **29: 1443, 2009**.
- [175] AZAD, A-M; SHYAN, L. L. W.; YEN, P. T. Synthesis, processing and microstructural characterization of CaSnO₃ and SrSnO₃ ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, **282: 109, 1999**.

[176] BOUYANFIF, H. et al., Combinatorial (Ba,Sr)TiO₃ thin film growth: X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, **106: 034108, 2009**.

[177] WÖRDENWEBER, R. et al., Ferroelectric properties of compressively strained epitaxial SrTiO₃ films on sapphire, *Journal of the European Ceramic Society*, **27: 2899, 2007**.

[178] TAYLOR, T. R. et al., Impact of thermal strain in the dielectric constant of sputtered barium strontium titanate thin films, *Applied Physics Letters*, **80: 1978, 2002**.

[179] BOUQUET, B. et al., Structural and surface morphology characterizations of oriented LiNbO₃ thin films grown by polymeric precursor method, *Journal of the European Ceramic Society*, **19: 1447, 1999**.

ANEXO

Eficiência Fotocatalítica do Sistema SrTiO₃:Nd

(Resultados preliminares)

1.0 INTRODUÇÃO

Uma grande quantidade de poluentes químicos, provenientes das mais diversas atividades, vem causando muita preocupação na sociedade, principalmente no que estes agentes podem acarretar ao meio ambiente, onde a contaminação tem sido apontada como um dos maiores problemas do mundo moderno. As indústrias de couro, em conjunto com as indústrias têxteis, são exemplos de atividades produtivas responsáveis pela contaminação de águas naturais¹.

Com a revolução na ciência e tecnologia, houve uma demanda maior por produtos químicos que podem ser utilizados em vários processos industriais. Os corantes orgânicos surgiram como um desses produtos. Devido ao seu uso extensivo nas indústrias, eles têm se tornado uma parte integrante do efluente industrial. De acordo com RAUF e ASHRAF², das 450.000 toneladas de corantes orgânicos anualmente produzidos no mundo, mais de 11 % é perdida em efluentes durante os processos de manufatura e aplicação.

A maioria destes corantes é tóxica e potencialmente carcinogênica e sua remoção dos efluentes industriais é um grande problema ambiental. Mesmo corantes reativos que não são considerados tóxicos são uma ameaça, pois podem sofrer uma degradação parcial biológica ou provocada por outras formas de tratamento, fazendo com que as moléculas parcialmente degradadas se liguem a outras moléculas, levando à formação de compostos muito mais tóxicos que os corantes originais. Este problema tem sido especialmente encontrado em corantes contendo grupos cromóforos azo (Fig. 1.1), caracterizados pela ligação $-N=N-$ ligados a sistemas aromáticos, sendo que essa classe pertence a maior parte dos corantes reativos¹. A quebra dessas ligações leva à descoloração do corante².

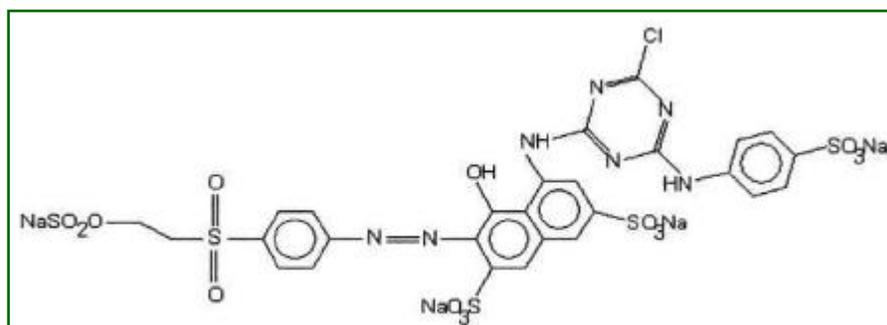


Figura 1.1 Estrutura molecular do corante remazol vermelho (RB-133)¹

Estes corantes sintéticos lançados num curso d'água em direção aos rios, sem tratamentos prévios eficientes, são capazes de colorir parcialmente um manancial, mesmo estando na água em quantidades ínfimas. Como resultado, a luz solar deixa de atingir as plantas aquáticas, o que impede que elas promovam a fotossíntese e se reproduzam adequadamente. Como consequência, os peixes têm a oferta de alimentos e oxigênio reduzida. Os corantes também podem atingir uma estação de captação e tratamento de água, comprometendo assim o abastecimento populacional, além de contaminar o solo próximo ao manancial^{1,3}. Nesse aspecto, surge um outro problema: algumas bactérias presentes no solo ajudam a degradar o corante, porém podem produzir compostos carcinogênicos.

Vários métodos têm sido sugeridos para manipular a remoção do corante da água. Estes incluem a biodegradação, coagulação, adsorção, processos oxidativos avançados (POAs) e os processos de membrana. Todos esses processos têm algumas vantagens ou desvantagens sobre o outro método. Por essa razão, uma aproximação balanceada é necessária para a escolha adequada de um método apropriado que pode ser usado para degradar o corante em questão. Segundo HAN et al.⁴, devido à natureza dos corantes sintéticos e a alta salinidade dos resíduos aquáticos contendo corantes, os processos de tratamento biológicos convencionais não são efetivos, e também sob condições anaeróbias os corantes azo são reduzidos a aminas aromáticas potencialmente perigosas. As práticas de adsorção e coagulação sempre resultam em poluição secundária. Dentre essas técnicas, os POAs são vistos como um campo de estudos promissor, e sua efetividade para a degradação de contaminantes solúveis a partir de solos e águas tem sido reportada¹, devido à possibilidade de uma degradação quase total.

Os POAs dividem-se em sistemas heterogêneos e homogêneos, em que radicais são gerados com ou sem irradiação ultravioleta. Entre estes, podem ser citados como heterogêneos os processos que envolvem a utilização de semicondutores (fotocatálise heterogênea).

Os vários POAs incluem:

- Fotólise (UV ou VUV);
- Peróxido de hidrogênio
- Ozônio
- Fotocatálise (a qual inclui catálise heterogênea e fotocatalise).

2.0 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

2.1 Princípios da fotocatalise e etapas mecánísticas

A degradação fotocatalítica é um tipo de POA, a qual tem se mostrado uma tecnologia promissora para a degradação de compostos orgânicos^{2,4,5}. A técnica é mais efetiva quando comparada com outros POAs porque os semicondutores não são caros e podem facilmente mineralizar vários compostos orgânicos.

O princípio da fotocatalise heterogênea envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial. Para uma dada reação fotocatalítica dois mecanismos (fotocatálise direta e indireta) são sugeridos.

2.1.1 Etapas da fotocatalise direta

Duas aproximações diferentes têm sido sugeridas para este tipo de mecanismo: o processo Langmuir – Hinshelwood e o processo Eley – Rideal.

(I) Fotocatálise heterogênea - o processo Langmuir – Hinshelwood

O processo Langmuir – Hinshelwood (L-H) é aplicado para a fotocatalise heterogênea e pode ser explicado com base na produção de elétrons e buracos por fotoexcitação do catalisador. O buraco é aprisionado pela molécula do corante adsorvido na superfície do catalisador para formar um estado de radical reativo, o qual pode decair como resultado da recombinação com um elétron. Dessa forma, o catalisador é regenerado. A expressão L-H em sua forma mais simples é dada pela Equação (1):

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{K_r K_a C} \quad (1)$$

onde r é a Taxa de Reação para a oxidação do reagente (mg/L.min), k_r é a constante de reação específica para a oxidação do reagente (mg/L.min), K_a é a constante de equilíbrio do reagente (L/mg) e C é a concentração do corante.

Quando a concentração química C_0 é pequena (da ordem de mmol) a equação pode ser simplificada para uma equação de primeira ordem aparente:

$$\ln(C_0/C) = kKt = K_{ap}t \quad (2)$$

ou

$$C = C_0 \exp(-K_{ap}t) \quad (3)$$

A curva $\ln(C_0/C)$ versus o tempo representa uma linha reta e estreita, sendo a sua inclinação igual à constante aparente, K_{ap} . Normalmente, uma cinética de primeira ordem é apropriada para uma concentração variando de poucos ppm e vários estudos foram razoavelmente bem ajustados por este modelo cinético.

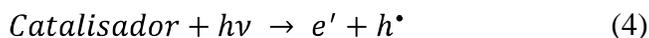
(II) Processo de Eley-Rideal

Neste processo, os portadores são inicialmente fotofragmentados seguido pelo subsequente aprisionamento dos buracos pelos defeitos da superfície. O centro ativo (S) da superfície pode então reagir com o corante (quimissorção) para formar uma espécie, tal como (S - corante)⁺, a qual pode posteriormente se decompor para produzir produtos ou pode se recombinar com elétrons.

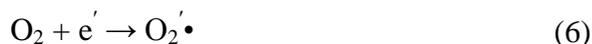
2.1.2 Mecanismo da fotocatalise indireta

Neste processo, pares elétron-buraco são fotogerados na superfície do catalisador. O buraco é, então, aprisionado pelas moléculas de água levando a formação de radicais $\bullet\text{OH}$ e H^+ , e os elétrons permitem a formação de H_2O_2 , os quais posteriormente se decompõem em mais radicais $\bullet\text{OH}$ por meio de sua reação com o oxigênio fornecido no meio. Finalmente, os radicais formados durante este mecanismo são responsáveis pela oxidação da molécula orgânica, produzindo intermediários e produtos finais.

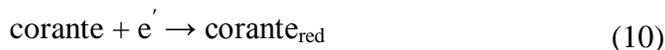
Segundo RAUF e ASHRAF², acredita-se que a descoloração fotocatalítica de um pigmento acontece de acordo com o mecanismo descrito a seguir (Fotocatálise indireta). Quando um catalisador é exposto à radiação UV, elétrons são promovidos da banda de valência para a banda de condução. Como resultado disso, um par elétron-buraco é produzido (Equação 4).



Ambas as entidades, e' (elétron) e h^{\bullet} (buraco), podem migrar para a superfície do catalisador, onde podem entrar em uma reação redox com outras espécies presentes na superfície. Na maioria dos casos, h^{\bullet} pode reagir facilmente com H_2O ligada à superfície para produzir radicais $\bullet\text{OH}$, considerando que o e' pode reagir com O_2 para produzir o ânion do radical superóxido (Equações 5 e 6).



Esta reação prevê a combinação do elétron e buraco que são produzidos na primeira etapa. Os radicais $\bullet\text{OH}$ e $\text{O}_2^{\bullet-}$ produzidos podem reagir com o corante para formar as outras espécies, sendo então responsável pela sua descoloração (Eq. 7 a 10).



2.2 Efeitos dos parâmetros operacionais

2.2.1 Efeito do pH

O pH tem um grande efeito na eficiência da fotodegradação de corantes. A variação do pH da solução muda a carga da superfície e desloca os potenciais de reações fotocatalíticas. Como resultado, a adsorção do corante na superfície muda causando assim uma mudança no caminho da reação. Sob condições ácidas ou alcalinas a superfície do catalisador pode ser protonada ou desprotonada. Dessa forma, a superfície permanece positivamente carregada em meio ácido e negativamente carregada em meio alcalino.

2.2.2 Efeito da concentração do semicondutor

A degradação de corantes também é influenciada pela quantidade do fotocatalisador. A degradação do corante aumenta com a concentração do catalisador, o que é característico da fotocatalise heterogênea. O aumento da quantidade de catalisador geralmente aumenta o número de sítios ativos causando assim um aumento do número de radicais $\bullet\text{OH}$, os quais podem influenciar na descoloração do corante. A partir de um certo limite de quantidade de catalisador, a solução se torna turva e assim bloqueia a radiação UV para que a reação proceda e, conseqüentemente, a porcentagem de degradação começa a diminuir.

2.2.3 Efeito da concentração inicial do corante

A concentração inicial do corante em uma dada reação fotocatalítica também é um fator que necessita ser levado em conta. De acordo com RAUF e ASHRAF², a porcentagem da degradação diminui com o aumento da concentração do corante, mantendo-se uma quantidade fixa de catalisador, baseado no fato de que, com o aumento da concentração do corante, mais substâncias orgânicas são adsorvidas na superfície do catalisador, conseqüentemente, um menor número de fótons estão disponíveis para alcançar a superfície do catalisador e assim menos entidades $\bullet\text{OH}$ são formadas, causando uma inibição na porcentagem de degradação.

2.2.4 Efeito de aditivos

A degradação fotocatalítica de corantes também é afetada por aditivos na solução matriz. Esses aditivos estão geralmente presentes como íons os quais são adicionados à solução do corante como compostos iônicos a fim de melhorar o processo industrial. Contudo, no lançamento dos resíduos aquáticos, os íons se tornam parte integrante do efluente. Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ , Na^+ , Cl^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , BrO_3^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , são muitos dos íons comuns presentes nesses resíduos. Cada um deles causa uma certa diminuição na porcentagem de degradação da solução do corante.

2.3 SrTiO₃ como fotocatalisador - degradação de corantes

Devido a sua eficiência fotocatalítica, o SrTiO₃ tem sido largamente pesquisado para a degradação de vários contaminantes orgânicos, tais como corantes^{3,6-8}, para solucionar problemas ambientais e na produção de energia limpa pela quebra da molécula da água^{6,9,10}. Suas propriedades fotocatalíticas na região do UV foram investigadas. O potencial redox de elétrons e buracos induzidos pela irradiação UV é forte o suficiente para decompor poluentes perigosos em substâncias não tóxicas^{11,12}. A falta de fotoresposta à luz visível, sob a qual o SrTiO₃ não pode ser efetivamente excitado devido ao seu “band gap” (3,2 eV), é a sua principal desvantagem^{8,11,13}, e isso limita suas aplicações, uma vez que a luz UV, além de ser cara, representa menos que 5 % da luz solar na terra. Assim, vários estudos têm tentado expandir essa fotoresposta de fotocatalisadores de “band gap” largo, tais como o TiO₂ e o SrTiO₃, à luz visível para usar a luz solar. Para isso, os catalisadores são, geralmente, dopados com metais ou com ânions.

JIA et al.⁸ encontraram que SrTiO₃ co-dopado com Ni²⁺ e La³⁺ apresentou alta atividade fotocatalítica sob luz visível na degradação do corante verde-malaquita. Durante os testes uma lâmpada de Xe (500 W) foi utilizada como fonte de luz e uma placa de filtro UV foi usada para cortar a luz de comprimento menor que 400 nm. 0,8 mg de corante em 40 mL de solução e 40 mg de catalisador foram agitados em um tubo reator de quartzo usando um agitador magnético por 30 minutos antes da irradiação. A degradação do corante foi avaliada após 1 h de irradiação. A eficiência chegou a 100 %, em comparação com a fotólise que chegou a um máximo de 15 % com o mesmo tempo. Segundo os autores, essa eficiência é resultado da combinação de muitas propriedades, tais como a alta atividade sob luz visível, a elevada área superficial e volume de poro.

Em outro trabalho¹⁴, estes mesmos autores verificaram a atividade fotocatalítica destes catalisadores a partir da degradação do corante azul de metileno (C = 20 ppm). Os catalisadores foram sintetizados pelo processo sol-gel e várias porcentagens dos dopantes foram utilizadas. Uma lâmpada incandescente ($\lambda > 380$ nm) de potência 100 W foi utilizada como fonte de luz. 0,3 g de catalisador foram dispersas em 200 mL de uma solução aquosa do corante e submetidas a agitação por 30 minutos sem iluminação para verificar a influência da adsorção na medida da absorbância. Após 14 h de iluminação, as mais altas atividades fotocatalíticas foram encontradas para o SrTiO₃ co-dopado e a composição SrTi_{0,98}Ni_{0,01}La_{0,01}O₃ apresentou eficiência de 100 %. De acordo com os autores, esse comportamento pode ser devido a uma maior área superficial,

maior volume de poro e o balanço de cargas resultante da co-dopagem com La. A atividade fotocatalítica destes catalisadores co-dopados foi avaliada ainda por iluminação com luz visível. Apesar de uma atividade mais baixa (60 % em 10 h de iluminação) do que o apresentado anteriormente, ela é muito superior a atividade alcançada pelo catalisador comercial, que foi de somente 3%.

Pós de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x = 0,00; 0,02; 0,04$ e $0,08$) foram sintetizados por CHAN e SHEN⁷ pelo método dos precursores poliméricos para avaliar a atividade fotocatalítica a partir da degradação do corante azul de metileno. 20 mg de catalisador foram adicionados a um béquer de 100 mL contendo 40 mL de solução com 0,08g do corante e então irradiados por 1, 2, 3 e 4 h. Uma lâmpada comercial de halogênio-tungstênio de 250 W, simulando a radiação solar, foi utilizada. Foi observado que um novo “band gap” na região da luz visível foi obtido com a dopagem do cromo, com $x = 0,02$ e $0,04$, para os quais foram encontradas as melhores eficiências após 2 h de irradiação, quando as soluções do corante foram degradadas em 45%. Entretanto, para o SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,92}\text{Cr}_{0,08}\text{O}_3$ a degradação não passou de 20%.

Com relação à degradação de corantes azo utilizando o catalisador de SrTiO_3 , poucos estudos têm sido relatados na literatura. SONG et al.^{3,6} avaliaram a eficiência fotocatalítica de compósitos de $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$.

Em um dos trabalhos⁶, o corante azo preto reativo foi escolhido para investigação do mecanismo de degradação e das etapas de reação de oxidação fotocatalítica, utilizando o compósito de $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ como catalisador a pH 12. Além disso, foi verificada a influência de aditivos. A solução do corante ($C = 100 \text{ mg.L}^{-1}$) foi colocada dentro de um reator de vidro Pyrex cilíndrico (12 cm de diâmetro, 14 cm de altura, capacidade total de 1000 mL). No centro do reator, uma lâmpada de mercúrio de 250 W equipada com um tubo de quartzo foi imersa na solução. Resultados experimentais mostraram que, para as concentrações do catalisador de 0,01 a $1,5 \text{ g.L}^{-1}$, a melhor concentração foi de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$.

No outro estudo³, o corante estudado foi o vermelho direto 23, também um corante azo. O mesmo tipo de reator, anteriormente relatado, foi utilizado neste trabalho. Várias variáveis foram avaliadas, tais como, a comparação entre o catalisador de SrTiO_3 comercial e o catalisador de $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ sintetizado, o efeito da concentração do catalisador, o efeito do pH, o efeito da concentração inicial do corante, o efeito da intensidade da luz e o efeito de aditivo (KI). Para estudar o *efeito da natureza do catalisador*, os experimentos foram realizados a temperatura de 25 °C, com concentração inicial do corante de 100 mg.L^{-1} , pH 12 e concentração do catalisador

de 1,5 g.L⁻¹. Após 45 minutos de reação o SrTiO₃ mostrou 77% de eficiência na descoloração do corante, e o SrTiO₃/CeO₂ apresentou 95%. De acordo com os autores, esse comportamento já era esperado. Quando um fóton de luz UV atinge a superfície do catalisador, elétrons e buracos são gerados e então migram para a superfície onde espécies de oxigênio reativas, tais como radicais •OH, •OOH e O₂^{-•}, as quais levam a degradação do corante, são geradas. Alternativamente, os elétrons na banda de condução podem ser aprisionados pelas moléculas do corante adsorvidas, assim diminuindo a formação de espécies de oxigênio reativas. O efeito do Ce⁴⁺ pode ser explicado por ele apresentar uma alta absorção na região UV no CeO₂ ou em óxidos assim como TiO₂ ou titanatos. A taxa de descoloração do corante a *diferentes concentrações do catalisador* (0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 g.L⁻¹) foi avaliada e os resultados mostraram que a eficiência aumentou com o aumento da concentração do fotocatalisador e alcançou o valor mais alto quando a concentração de SrTiO₃/CeO₂ foi 1,5 g.L⁻¹, diminuindo em seguida. O aumento da taxa de remoção pode ser devido a um aumento na disponibilidade de sítios ativos, o que aumenta o número de moléculas do corante adsorvidas, e também, ao aumento na densidade de partículas na área de iluminação. A uma quantidade de catalisador mais alta, a porcentagem de descoloração diminui por causa da desativação de moléculas ativadas por aglomeração, a penetração da radiação diminuiu e o espalhamento da radiação aumentou. O *efeito do pH* (2,0; 6,0; 8,0; 10,0 e 12,0) na descoloração do corante sob fluxo de ar constante, temperatura de 25 °C com 1,5 g.L⁻¹ de SrTiO₃/CeO₂, durante 90 minutos de irradiação, também foi estudado. Os piores resultados foram obtidos a pH 6,0, e os pHs ácido e alcalino favoreceram a reação, sendo que a remoção fotocatalítica da cor foi mais rápida sob pH alcalino. O melhor pH foi 12,0. O efeito da intensidade da luz na descoloração do corante foi avaliado e os resultados mostraram o aumento na intensidade da radiação de 175 para 400 W aumentaram o percentual de descoloração de 65% para 99% depois de 30 minutos de irradiação. A *intensidade da radiação UV* determina a quantidade de fótons absorvidos pelo catalisador. Com o aumento da intensidade UV, o catalisador absorve mais fótons, produzindo mais pares elétron-buraco na superfície do catalisador, e isto aumenta a concentração de radicais hidroxilas e conseqüentemente aumenta a taxa de remoção. O aumento da *concentração de KI* fez diminuir a taxa de descoloração. O íon iodeto reage com os buracos e radicais hidroxilas superficiais, reduzindo o número de espécies oxidantes disponíveis na superfície do catalisador para reação com o corante. Assim, o íon iodeto compete com os sítios adsorptivos no SrTiO₃/CeO₂, resultando na diminuição da eficiência da fotodegradação. Para os

autores os resultados experimentais confirmam que o $\text{SrTiO}_3/\text{CeO}_2$ é um catalisador efetivo para a degradação fotocatalítica de corantes azo.

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar a eficiência fotocatalítica do SrTiO_3 (pó e filmes finos) na descoloração de soluções do corantes têxteis Remazol Amarelo Ouro e Remazol Vermelho.

3.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência do tempo de irradiação e do pH da solução dos corantes na eficiência fotocatalítica do SrTiO_3 (pó);
- Aplicar a melhor condição obtida para o pó para os testes com os filmes finos;
- Verificar a influência da morfologia e microestruturas dos filmes, bem como a dopagem com Nd^{3+} na descoloração das soluções.

4.0 METODOLOGIA

4.1 Catalisadores

A preparação dos catalisadores (pós e filmes) utilizados foi descrita nos itens 2.3.2 e 3.3 dos capítulos 2 e 3 desta tese, respectivamente. Os filmes avaliados nos testes fotocatalíticos foram depositados em substratos de dimensões 10 x 10 cm².

O pó de SrTiO₃ tratado a 700 °C foi utilizado como parâmetro para se estudar a melhor condição de degradação fotocatalítica para então ser aplicada aos filmes. Para isso, uma quantidade em massa do pó similar à massa presente nos filmes foi utilizada. Essa correlação foi feita pela densidade teórica do SrTiO₃, ($d = 5,118 \text{ g/cm}^3$) obtida a partir da ficha JCPDS 35-0734. A espessura média dos filmes (250 nm) e a área do substrato (1,0 x 1,0 cm²) foram utilizados para compor a variável de volume sendo a massa obtida de 0,13 mg.

4.2 Corantes

Dois corantes azo foram utilizados na reação fotocatalítica: o Remazol Vermelho RB 133 (RV) e o Remazol Amarelo Ouro RNL (RA). Os corantes foram gentilmente cedidos pela Empresa DyStar e utilizados assim como recebidos. Suas estruturas moleculares são representadas na Figura 4.1.

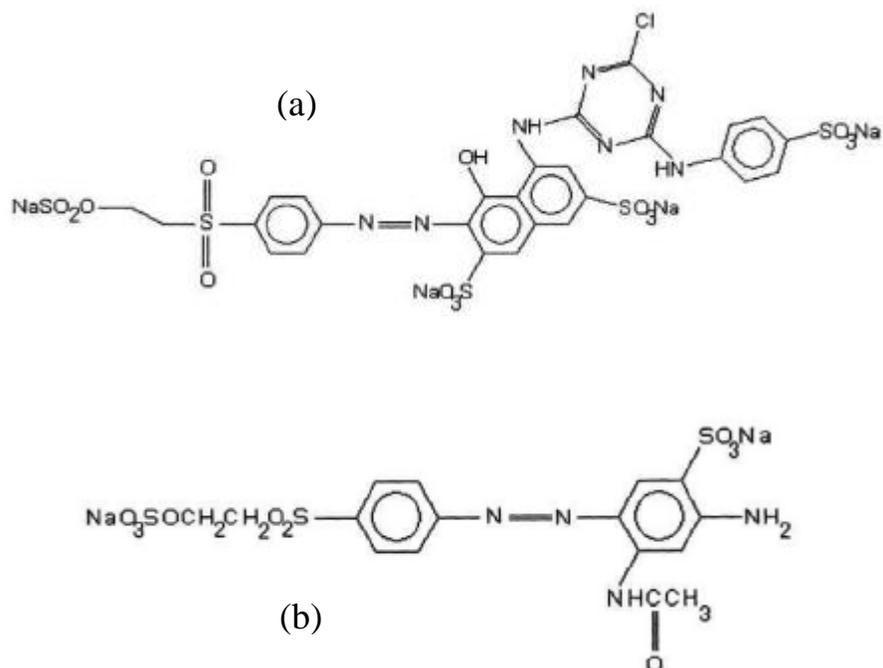


Figura 4.1 Estruturas moleculares dos corantes: (a) Remazol Vermelho e (b) Remazol Amarelo Ouro¹

Soluções estoque desses corantes na concentração de 100 ppm (RV) e 50 ppm (RA) foram preparadas e guardadas ao abrigo da luz. Os testes foram realizados com soluções dos corantes a diferentes pHs: 5, 6 (natural) e 7, os quais foram ajustados com H₂SO₄ e NaOH. A concentração foi fixada em 10 ppm. A influência do tempo de irradiação (1, 2 e 4 horas) também foi verificada.

4.3 Sistema fotocatalítico

Em uma placa de Petri contendo 0,4 mL da solução do corante foram adicionados 0,13 mg do catalisador, ou o filme, como ilustrado na Figura 4.2. Os testes foram feitos em duplicata para os pós.



Figura 4.2 Ilustração de parte do meio reacional

O sistema reacional é bastante simples. O reator foi confeccionado em madeira e suas dimensões são: 24 cm (altura), 27 cm (largura) e 99 cm (comprimento). As amostras foram irradiadas por 3 lâmpadas UVC (254 nm) da marca Phillips de potência 30 W cada uma, as quais estão localizadas na parte de cima do reator.

A descoloração do corante em função da irradiação (fotólise) foi realizada nos testes com pó e filme fino. O teste de irradiação no sistema corante + substrato também foi realizado a fim de se retirar a contribuição do substrato na degradação do corante.

A descoloração fotocatalítica dos corantes foi monitorada por espectrofotometria UV-Vis em um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys, em $\lambda = 518$ nm (RV) e $\lambda = 410$ nm (RA) e pelas curvas de calibração. Essas análises, assim como os testes fotocatalíticos, foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade no Departamento de Engenharia Química da UFPE.

5.0 RESULTADOS

5.1 Pós de SrTiO₃

O espectro de infravermelho e o difratograma do pó de SrTiO₃ (Figs. 4.3 e 4.4) mostra que o material é bem cristalizado a curto e a longo alcance e que ainda há SrCO₃ como fase secundária. O refinamento de Rietveld dessa amostra estimou que a quantidade de carbonato é menor que 3 % e mostrou a coexistência das fases cúbica e tetragonal para o SrTiO₃. A energia de “band gap” desse material é 3,2 eV, menor que a energia utilizada no processo fotocatalítico.

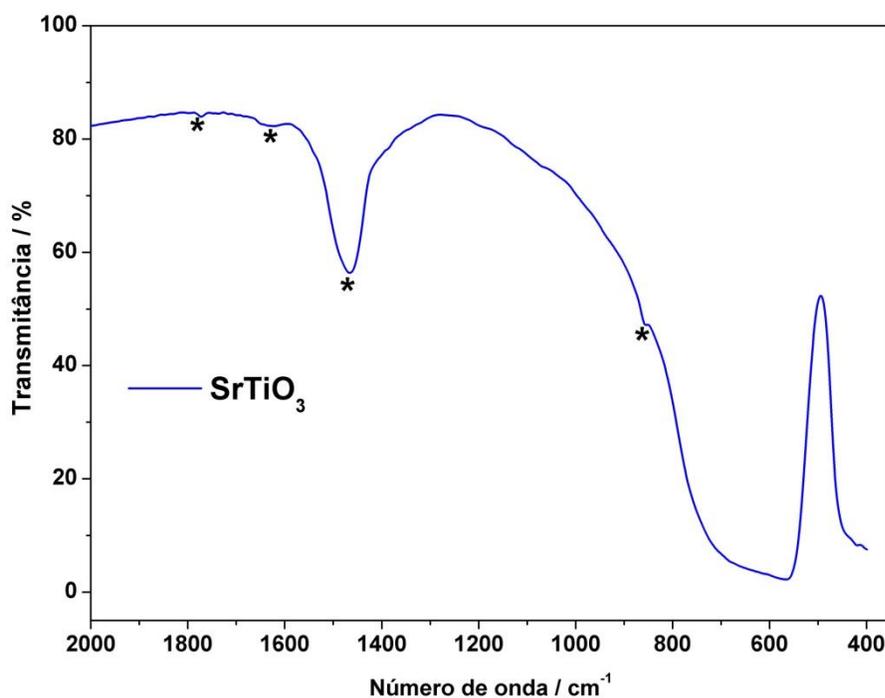


Figura 4.3 Espectro de absorção na região do infravermelho do pó precursor de SrTiO₃ calcinado a 700 °C por 2 h; (*) SrCO₃

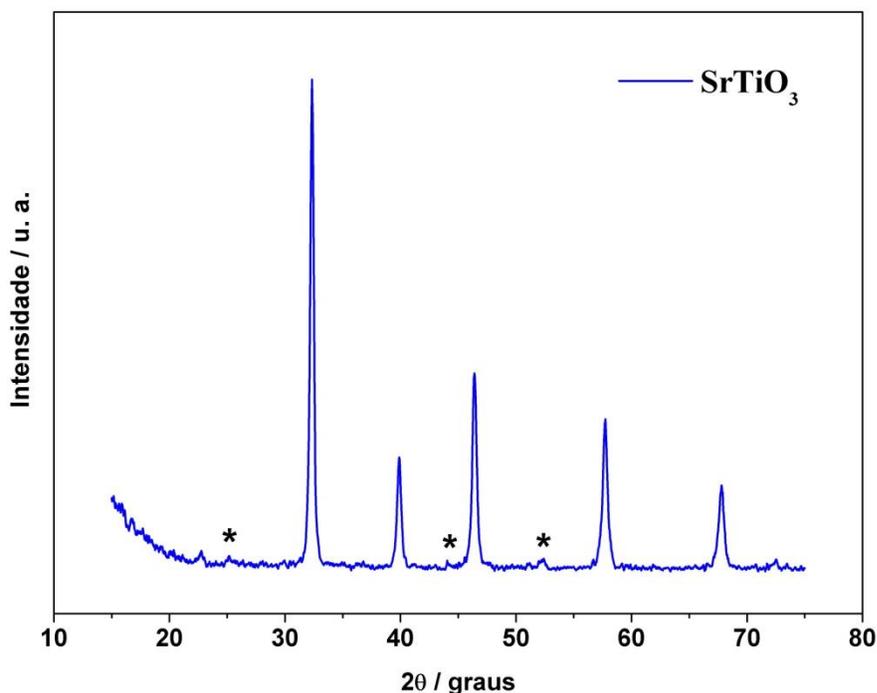


Figura 4.4 Difratoograma de Raios-X do pó precursor de SrTiO₃ calcinado a 700 °C por 2 h; (*) SrCO₃

As Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os resultados obtidos para a descoloração dos corantes RA e RV, respectivamente. Esses resultados demonstram apenas a eficiência do catalisador após a irradiação, tendo a contribuição da fotólise sido retirada.

Pode ser observado que em pH mais ácido a degradação do corante RA é menos favorecida, independente do tempo de irradiação (Fig. 4.5). Nos testes em que o pH natural da solução não foi alterado verificou-se um sutil aumento na eficiência do catalisador com 4 horas de irradiação. Quando o pH da solução do corante foi ajustado a 7,0 não foram obtidos bons resultados. Ao término da irradiação uma pequena quantidade de catalisador foi observada na superfície da solução (sobrenadante), de forma que a medida de absorção foi prejudicada. Para estas condições o SrTiO₃ não se mostrou eficiente na descoloração do corante RA.

Para o corante RV (Fig. 4.10), resultados mais satisfatórios foram encontrados quando as soluções foram irradiadas por mais tempo (4 horas). Antes disso, a eficiência do catalisador foi similar, mesmo com a variação do pH. A eficiência ficou acima de 10 % quando os testes foram realizados em soluções com o pH 5,0.

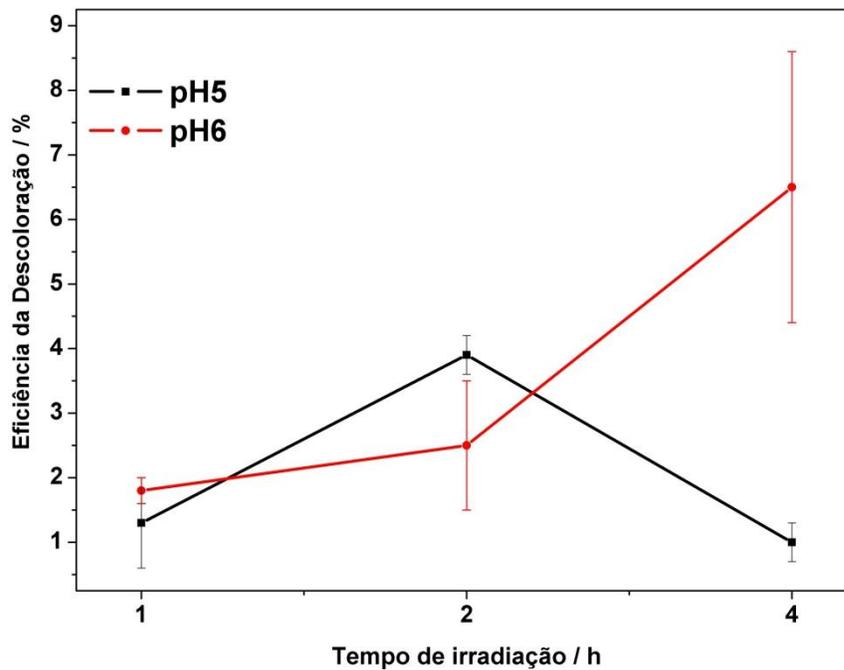


Figura 4.5 Eficiência do catalisador (pó) na descoloração do corante RA após diferentes tempos de irradiação

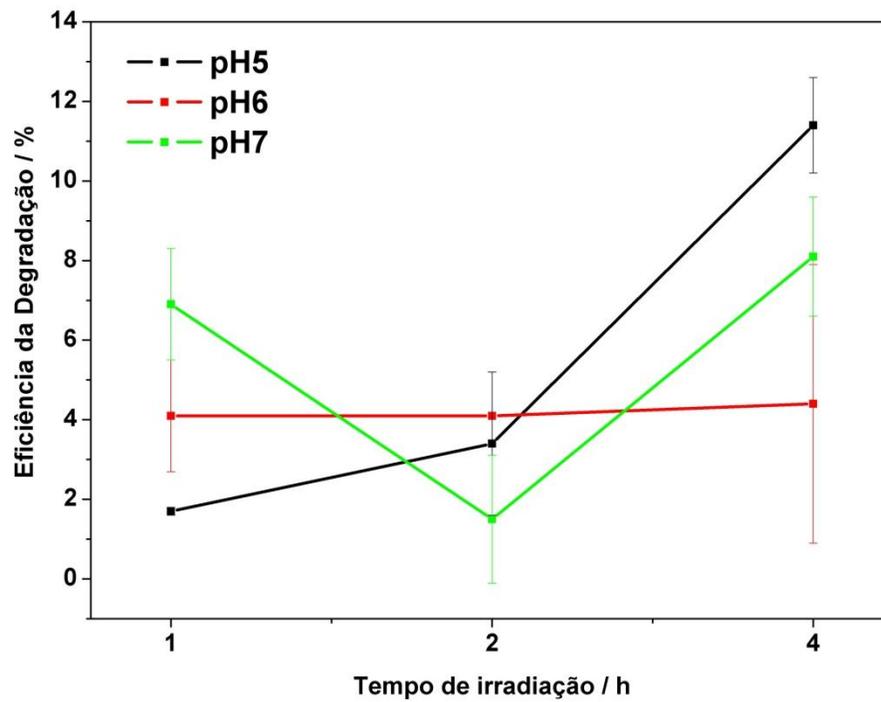


Figura 4.6 Eficiência do catalisador (pó) na descoloração do corante RV após diferentes tempos de irradiação

5.2 Filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$

Todos os filmes utilizados nos testes são de alta qualidade epitaxial. Algumas das imagens de MEV destes filmes são rerepresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8, a fim de discutir melhor os resultados obtidos.

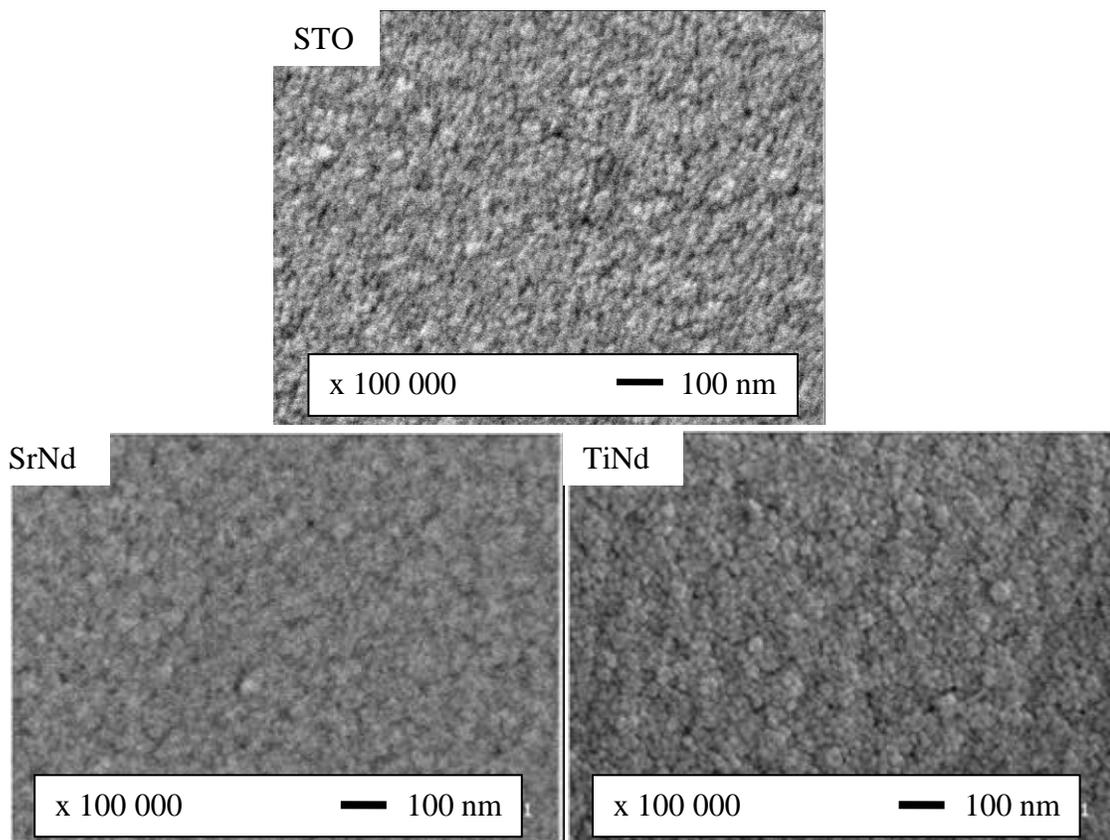


Figura 4.7 Imagens de MEV dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LAO obtido por PLD a 700 °C

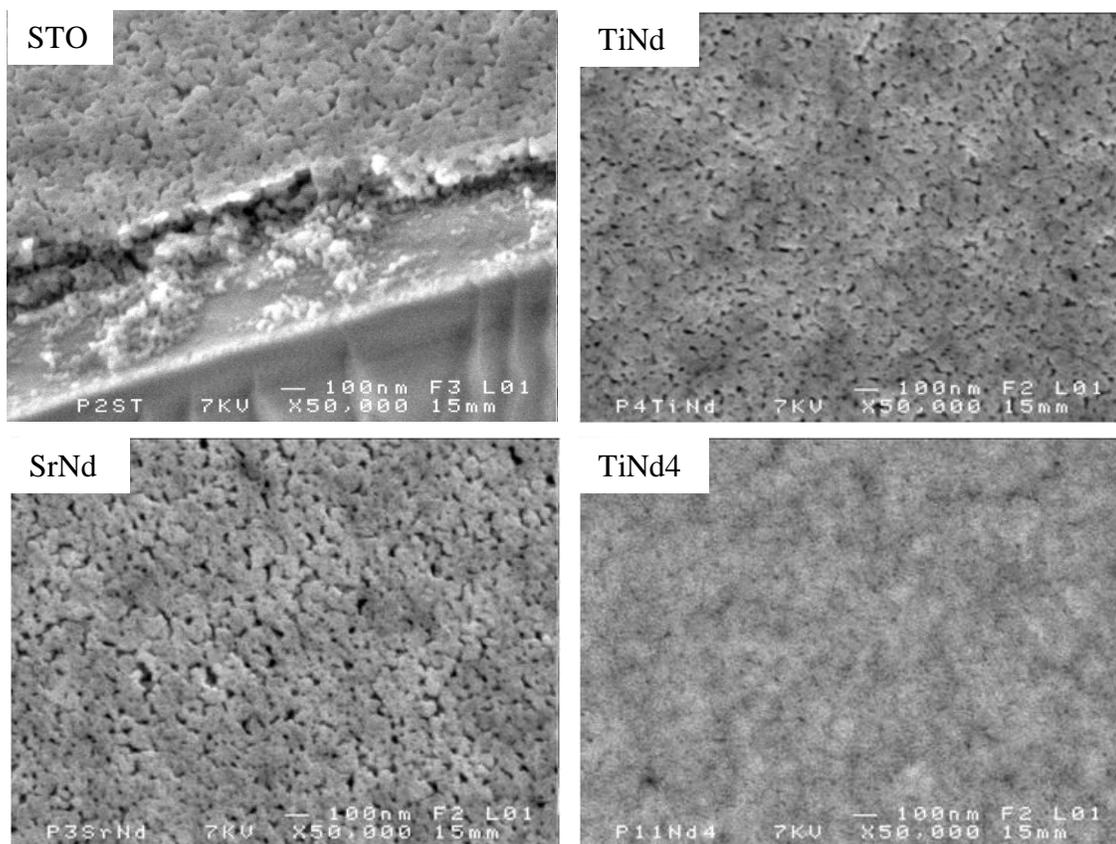


Figura 4.8 Imagens de MEV dos filmes finos de SrTiO_3 e $\text{SrTiO}_3:\text{Nd}$ sobre o substrato de LAO obtido por spin coating calcinado a 700°C

A melhor condição obtida para os testes com o pó foi aplicada aos testes realizados com os filmes. Neste caso, os catalisadores foram utilizados para a degradação do corante Remazol Vermelho em soluções de pH 5,0 e tempo de irradiação de 4 horas. A Figura 4.9 apresenta as eficiências dos filmes na descoloração do corante. A contribuição da fotólise e do substrato já foram retiradas.

Pode ser observado que não houve descoloração quando os filmes de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ depositados por spin coating estiveram presentes na solução. O sítio de dopagem do Nd^{3+} não influenciou no percentual de degradação, uma vez que os resultados obtidos para os filmes sintetizados pelos dois métodos foi similar. Esses resultados foram bem semelhantes, inclusive, aos obtidos para o pó de SrTiO_3 . Outra informação importante é que a morfologia e a microestrutura parecem não ter influenciado nesses casos.

Um resultado bastante interessante foi alcançado com o filme de $\text{SrTi}_{0,96}\text{Nd}_{0,04}\text{O}_3$ depositado por PLD. O percentual de descoloração do corante dobrou, em relação ao do filme de

SrTiO₃ depositado pelo mesmo método. Isso parece indicar que a quantidade de Nd³⁺ adicionada favorece a descoloração do corante.

Para o filme puro obtido por deposição química foi observado que a reação foi dificultada em relação ao pó. Para os filmes dopados com 1%, por sua vez, a dopagem gerou defeitos que favoreceram a reação. Um caso especial foi observado para o filme dopado com 4% de Nd³⁺. A eficiência fotocatalítica diminuiu, provavelmente pela influência da microestrutura. A redução da porosidade observada para esse filme reduz a área superficial, dificultando o processo de adsorção.

Para os filmes preparados por PLD, não há mudança significativa ao comparar com os resultados obtidos para o SrTiO₃ na forma de pó. A melhora na eficiência fotocatalítica apresentada pelo filme dopado com 4% de Nd³⁺, devido à maior concentração de defeitos. Os resultados mais coerentes parecem ter sido influenciados pela maior homogeneidade na morfologia e menor tamanho de grãos desses filmes.

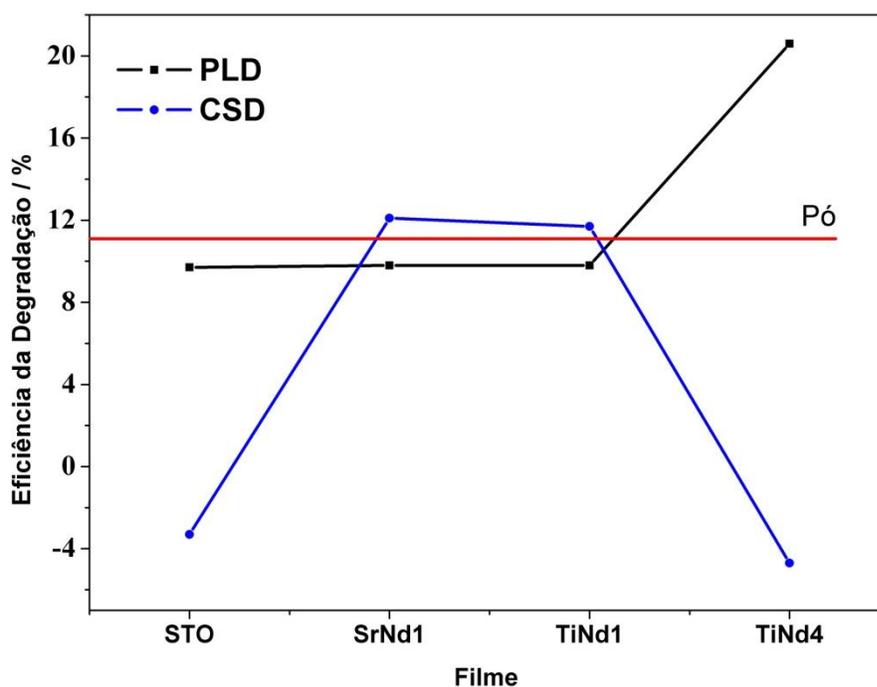


Figura 4.9 Eficiência dos catalisadores (filmes) na descoloração do corante RV: pH 5,0; após 4 horas de irradiação

6.0 CONCLUSÕES

- A eficiência fotocatalítica dos filmes foi influenciada pela microestrutura, pela dopagem com Nd^{3+} e pelo método de deposição;
- Os filmes obtidos por PLD apresentaram melhor atividade fotocatalítica que os filmes obtidos por deposição química, devido a microestruturas mais homogêneas nos primeiros e melhor qualidade na cristalização;
- A atividade fotocatalítica dos filmes foi semelhante a dos pós, apesar de uma área superficial menor. Esses filmes possuem uma maior facilidade de separação do meio aquoso e de reuso do que o pó, viabilizando o seu uso em sistemas aquáticos.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CERVANTES, T. M. N.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos, *Química Nova*, **32**: 2423, 2009.
- [2] RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S. Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chemical Engineering Journal*, **151**: 10, 2009.
- [3] SONG, S. et al. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, **152**: 1301, 2008.
- [4] HAN, F. et al., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review, *Applied Catalysis A: General*, **359**: 25, 2009.
- [5] MOURÃO, H. A. J. L. et al., Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica, *Química Nova*, **32**: 2181, 2009.
- [6] SONG, S. et al., Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. reactive black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, *Environmental Science & Technology*, **41**, 5846, 2007.
- [7] CHANG, C-H, SHEN, Y-H. Synthesis and characterization of chromium doped SrTiO₃ photocatalyst, *Materials Letters*, **60**: 129, 2006.
- [8] JIA, A. et al., Synthesis and the effect of calcination temperature on the physical-chemical properties and photocatalytic activities of Ni,La co-doped SrTiO₃, *Journal of Hazardous Materials*, **179**: 233, 2010.
- [9] LIU, J. W. et al., Electronic structure and visible light photocatalysis water splitting property of chromium-doped SrTiO₃, *Journal of Solid State Chemistry*, **179**: 3704, 2006.

[10] QIN, A.; WANG, G.; WANG, T. Study on the photocatalytic property of La-doped CoO/SrTiO₃ for water decomposition to hydrogen, *Catalysis Communications*, **8: 926, 2007**.

[11] WANG, J., YIN, S., SATO, T. Characterization and evaluation of fibrous SrTiO₃ prepared by hydrothermal process for the destruction of NO, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **187: 72, 2007**.

[12] WANG, J. et al., Lanthanum and nitrogen co-doped SrTiO₃ powders as visible light sensitive photocatalyst, *Journal of the European Ceramic Society*, **25: 3207, 2005**.

[13] WANG, J. et al., Preparation and characterization of nitrogen doped SrTiO₃ photocatalyst, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165: 149, 2004**.

[14] JIA, A. et al., Synthesis and characterization of highly-active nickel and lanthanum co-doped SrTiO₃, *Solid State Sciences*, **12: 1140, 2010**.