

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

Tese de doutorado

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1): filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos

Mary Cristina Ferreira Alves

João Pessoa / PB – Brasil
Maio 2011

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

Tese de doutorado

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1): filmes
obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos
pelo método dos precursores poliméricos

Mary Cristina Ferreira Alves

Tese apresentada como requisito para a
obtenção do título de Doutora em
Química pela Universidade Federal da
Paraíba.

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

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

* Bolsista: CAPES

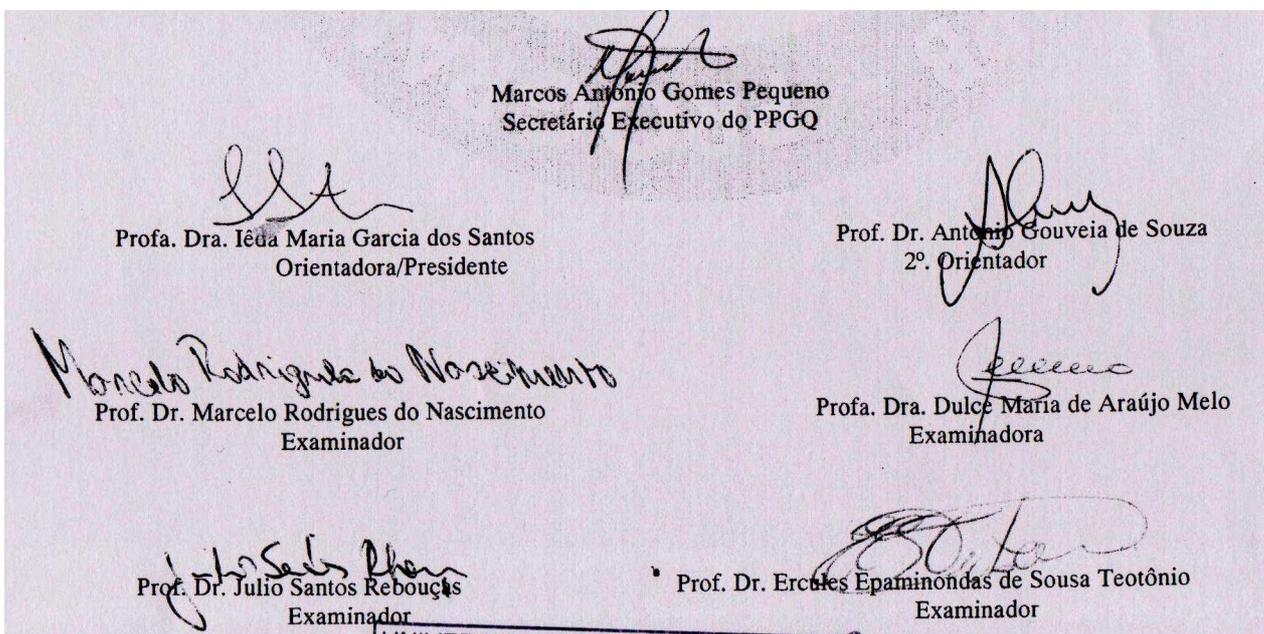
A474c Alves, Mary Cristina Ferreira.
Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ (x = 0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1): filmes obtidos por métodos físicos e químicos e pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos / Mary Cristina Ferreira Alves. – João Pessoa, 2011.
.150f. : il.
Orientadores: Ieda Maria Garcia dos Santos, Antônio Gouveia de Souza
Tese (Doutorado) – UFPB/CCEN
1. Química. 2. Perovskitas. 3. Estanatos. 4. Filmes finos. 5. Deposição por PLD. 6. Deposição por CSD.

UFPB/BC

CDU: 54(043)

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

Aprovada pela banca examinadora:



Marcos Antonio Gomes Pequeno
Secretário Executivo do PPGQ

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Orientadora/Presidente

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

Prof. Dr. Marcelo Rodrigues do Nascimento
Examinador

Profa. Dra. Dulcé Maria de Araújo Melo
Examinadora

Prof. Dr. Julio Santos Rebouças
Examinador

Prof. Dr. Erctles Epaminondas de Sousa Teotônio
Examinador

" A vida me ensinou...

A dizer adeus às pessoas que amo, sem tirá-las do meu coração;

Fazer de conta que tudo está bem quando isso não é verdade, para que eu possa acreditar que tudo vai mudar;

Calar-me para ouvir; aprender com meus erros.

A lutar contra as injustiças; sorrir quando o que mais desejo é gritar todas as minhas dores para o mundo.

Ser carinhoso com todos que precisam do meu carinho;

Ouvir a todos que só precisam desabafar;

Amar aos que me machucam ou querem fazer de mim depósito de suas frustrações e desafetos;

Perdoar incondicionalmente, pois já precisei desse perdão;

Amar incondicionalmente, pois também preciso desse amor;

A alegrar a quem precisa;

A pedir perdão;

A sonhar acordado;

A acordar para a realidade (sempre que fosse necessário);

A aproveitar cada instante de felicidade;

A chorar de saudade sem vergonha de demonstrar;

*Me ensinou a ter olhos para "ver e ouvir estrelas",
embora nem sempre consiga entendê-las;*

A ver o encanto do pôr-do-sol;

A sentir a dor do adeus e do que se acaba, sempre lutando para preservar tudo o que é importante para a felicidade do meu ser;

A abrir minhas janelas para o amor;

A não temer o futuro;

Me ensinou e está me ensinando a aproveitar o presente,

como um presente que da vida recebi, e usá-lo como um diamante que eu mesmo tenha que lapidar, lhe dando forma da maneira que eu escolher "

Charles Chaplin

Dedicatória

Aos meus queridos pais: Antônio (memória) e Cleide, por todo amor, pelo exemplo de humildade, gentileza e persistência. A todos meus irmãos (especialmente, Lânia, Márcia, Lígia e Clayton), aos meus queridos avôs (memória), minhas queridas tias Cleneide (memória), Clenilda e a minha prima Paula, pela força, incentivo e dedicação.

Muito Obrigada!

Agradecimentos

Deus que é meu escudo, a minha glória, meu coração e o que exalta a minha cabeça, por sua infinita bondade e por toda oportunidade que tem me proporcionado e pela família que eu tenho;

A toda minha família por todo apoio, carinho e incentivo;

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Iêda Maria G. Santos, pela confiança, incentivo, amizade e valiosa orientação;

Ao Prof. e orientador Dr. Antônio Gouveia de Souza, pelo apoio, oportunidade, incentivo e confiança a mim depositada;

A todos meus amigos e colegas do LACOM, especialmente Soraia, Rosa, Danniely, Márcia, Vanessa e André, pela amizade, incentivo e apoio, e aos demais: Jefferson, Manoel, Anderson, Christiano, Poliana, Fagner, Herbet, Yolanda, Laís, Arnayra, Suelen, Alex, Jandilson, João, Andréa, Renata, Glauco e Nataly.

À minhas orientadoras Francesas, Profa. Dra. Maryline Guilloux-Viry, Valérie Bouquet e Stéphanie Députier, pela valiosa orientação, apoio e amizade.

Ao Prof. Dr. André Perrin, pela valiosa colaboração nas discussões dos resultados de DRX;

A toda equipe do laboratório de "Chimie du Solide et Materiaux" da Universidade de Rennes 1, França, especialmente aos meus amigos: Stéphanie Boursicot (*ma cheff!*), Sophie Ollivier, Arnauld Le Febvrier e

Quentin Simon, por todo apoio técnico, incentivo e amizade, Merci beaucoup mes amis!

Aos Engenheiros do CMEBA da Universidade de Rennes 1, França, Isabelle Peron, Joseph Le Lannic e Francis Gouttefangeas (*mon ami*), pelas análises de MEV e EDS.

Ao A. Gallemebeck (CETENE / PE) e Rosa M. Marinho, pelas análises de micro-Raman.

Ao professor Elson Longo e toda sua equipe (Graziella Casali, Elaine Paris, José Waldo) pelas análises realizadas no LIEC.

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

Aos professores, Dr. Sávio, Dr. Soledade, Dr. Ary Maia, Dr. Marcelo, Dra. Marta Maria e Dra. Marta Célia, por todo apoio, incentivo e amizade.

As secretárias do LACOM Dona Lourdinha e Alony, pelo apoio e amizade;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora, pela valiosa contribuição no aprimoramento deste trabalho;

A CAPES, pela a bolsa de estudos concedida, e por possibilitar o doutorado sanduíche na França, através do programa CAPES / CDFB;

A todos que de forma direta ou indireta participaram na realização deste trabalho.

Resumo

Ca_{1-x}Sr_xSnO₃: filmes obtidos por PLD e CSD e pós pelo método dos precursores poliméricos

Mary Cristina Ferreira Alves; Orientadores: Prof^ª. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza (UFPB).

SrSnO₃ e CaSnO₃ apresentam estrutura perovskita ortorrômbica, proveniente das distorção e inclinações de seus octaedros. Estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico. Neste trabalho, pós de SrSnO₃ foram obtidos pelo método dos precursores poliméricos e filmes finos no sistema Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ pelos métodos PLD (do inglês, *pulsed laser deposition*) e CSD (do inglês, *chemical solution deposition*). Filmes epitaxiais com elevada qualidade cristalina foram obtidos em substrato de SrTiO₃ (100) e filmes com crescimento texturizados e policristalinos foram obtidos em substrato de safira e sílica. Foi possível observar que o método físico PLD produziu filmes com maior grau de epitaxia em comparação ao CSD, no entanto, apresentaram maior desordem a curto alcance. Um ponto importante é que, a partir da variação das condições como temperatura, substrato e composição é possível variar a ordem a curto alcance e longo alcance em pós e filmes finos, bem como nas características morfológicas dos filmes.

Palavras-chave: Perovskitas, estannatos, pós, filmes finos, deposição por PLD, deposição por CSD.

Abstract

Ca_{1-x}Sr_xSnO₃: films obtained by PLD and CSD and powders by polymeric precursor method

Mary Cristina Ferreira Alves; Orientadores: Prof. Dra. Ieda Maria Garcia dos Santos (UFPB) e Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza (UFPB).

SrSnO₃ and CaSnO₃ present orthorhombic perovskite structure, due the distortions and inclination among octahedra. The distortions favor the obtainment of materials with dielectric and semiconductive properties, leading to many applications in the technological area. In this work SrSnO₃ powders were obtained by the polymeric precursor method and thin films based on Ca_{1-x}Sr_xSnO₃ were obtained by the PLD (pulsed laser deposition) and CSD (chemical solution deposition) methods. Epitaxial films with high crystalline quality were obtained on SrTiO₃ (100) substrates while textured and polycrystalline films were obtained on sapphire and silica. The PLD physical method led to films with higher epitaxy degree comparing to CSD, but with a higher short range disorder. An important point was the possibility of variation of short and long range order of powders and thin films as well as of film morphology, from variation of synthesis conditions as temperature, substrate and composition.

Keywords: Perovskites, Stannates, powders, thin films, deposition by PLD, deposition by CSD

Publicações Mestrado-Doutorado

1. Alves, M.C.F.; Souza, S.C.; Lima, S.J.G.; Longo, E.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G. **Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method.** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 87: 763, 2007. (mestrado)
2. Alves, M.C.F.; Souza, S.C.; Lima, H.H.S; Nascimento, M.R.; Silva, M.R.S.; Espinosa, J.W.M.; Lima, S.J.G.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Soledade, L.E.B.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G. **Influence of the modifier on the short and long range disorder of stannate perovskites.** Journal of Alloys and Compounds, 476: 507, 2009.(mestrado)
3. Alves, M.C. F.; Souza, S. C.; Silva, M. R. S; Paris, E.C.; Lima, S. J. G.; Gomes, R. M.; Longo, E.; Souza, A. G.; Santos, I. M. G. **Thermal analysis applied in the crystallization study of SrSnO_3 ,** Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 97:179, 2009. (doutorado)
4. Alves, M.C.F. Nascimento, M. R.; Lima, S.J.G. Pizani, P.S. Espinosa, J.W.M; Longo, E; Soledade, L.E.B.; Souza, A. G.; Santos, I.M.G. **Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO_3 ,** Materials Letters 63: 118, 2009. (doutorado)
5. Alves, M.C.F.; Boursicot, S.; Ollivier, S.; Bouquet, V.; Députier, S.; Perrin, A.; Weber, I.T.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G; Guilloux-Viry, M. **Synthesis of SrSnO_3 thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature.** Thin Solid Films, 510(2010) 614-618. (doutorado)

6. Souza, S.C.; Alves, M.C.F.; Oliveira, A.L.M.; Longo, E.; Vieira, F.T.G.; Gomes, R.M.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G. **SrSnO₃: Nd obtained by the polymeric precursor method**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 97: 185, 2009.

7. Silva, M.R.S.; Alves, M.C.F.; Lima, S. J. G.; Soledade, L. E. B.; Paris, E.C.; Longo, E.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G.. **Thermal and structural characterization of SrTi_{1-x}Nd_xO₃**, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 97: 185, 2009.

Sumário

CAPÍTULO I:

1.1 - Introdução.....	24
1.2 - Estrutura Perovskita.....	25
1.3 - Estanatos com estrutura Perovskita.....	28
1.4 - Métodos de Síntese.....	31
1.4.1 - Síntese dos pós.....	31
1.4.1.1-Método Pechini.....	32
1.4.2 - Filmes Finos.....	34
1.4.2.1 - Método CSD.....	36
1.4.2.2 - Método PLD.....	39
1.4.2.3 - Cristalização de filmes finos.....	40
1.5 - Fotoluminescência.....	42
1.6 - Objetivos Gerais.....	48
1.6.1- Objetivos específicos.....	49

CAPÍTULO II: SrSnO₃ obtido pelo método dos precursores poliméricos com fotoluminescência a temperatura ambiente.....50

Resumo.....	51
2.1 -Introdução.....	52
2.2- Experimental.....	53
2.2.1- Preparação do Citrato de Estanho.....	53
2.2.2- Síntese do SrSnO ₃ tratado em diferentes temperaturas.....	55
2.3 - Resultados.....	59
2.4 - Discussão.....	65
2.5 - Conclusões.....	69

CAPÍTULO III: Síntese de filmes finos SrSnO_3 por deposição laser pulsado: influência do substrato e temperatura de deposição.....70

Resumo	71
3.1 - Introdução	72
3.2- Procedimento Experimental	73
3.2.1- Preparação dos alvos.....	73
3.2.2- Preparação dos substratos.....	73
3.2.3 Deposição dos filmes finos.....	74
3.3 - Resultados e discussões	75
3.3.1- Influência do substrato.....	75
3.3.2 - Efeito da temperatura de deposição.....	81
3.4 - Conclusões	87

CAPÍTULO IV : Filmes finos de MSnO_3 (M = Sr,Ca) obtidos por deposição de solução química.....88

Resumo	89
4.1 - Introdução	90
4.2 - Procedimento Experimental	91
4.2.1 - Preparação dos substratos.....	91
4.2.2 - Procedimento de deposição pelo método de solução química (CSD).....	92
4.3 - Resultados e discussões	94
4.3.1- Filmes depositados em safira.....	94
4.3.2- Filmes depositados em SrTiO_3	102
4.4- Conclusões	109

CAPÍTULO V: Características estruturais e microestruturais dos filmes finos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos por *PLD* e *CSD*.....111

Resumo	112
5.1- Introdução	113

5.2 - Procedimento Experimental	115
5.2.1- Filmes finos preparados por PLD.....	115
5.2.2- Filmes preparados por CSD.....	115
5.2.3- Caracterizações estruturais e microestruturais.....	116
5.3 - Resultados e discussões	117
5.3.1- Caracterização a longo alcance por difração de raios-X.....	117
5.3.2- Caracterizações a curto alcance por espectroscopia fotoluminescente.....	122
5.3.3- Caracterizações estruturais e microestruturais.....	126
5.4 - Conclusões	129

CAPÍTULO VI:

6.1 - Conclusões Gerais	131
--------------------------------------	-----

CAPÍTULO VII:

7.1 - Sugestões para trabalhos futuros	133
---	-----

CAPÍTULO VIII:

8.1 - Referências Bibliográficas	135
---	-----

ANEXO : Informações detalhadas sobre o cálculo do *mismatch* com SrTiO₃, safira R, safira C.

1.0 <i>Mismatch</i> com SrTiO ₃	148
2.0 <i>Mismatch</i> com Safira R	148
3.0 <i>Mismatch</i> com Safira C.....	149

Lista de Figuras

- Figura 1.1** – Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 (a) Cátion B na origem; (b) Cátion A na origem.....26
- Figura 1.2** - Estrutura ortorrômbica de perovskita de estannatos com imagens 3D à esquerda: (a) $BaSnO_3$; (b) $SrSnO_3$ e (c) $CaSnO_3$29
- Figura 1.3** - Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos precursores polimérico.....33
- Figura 1.4** - Esquema de obtenção de filmes pela técnica de “*dip coating*”.....37
- Figura 1.5** – (a) Ilustração do equipamento de deposição “*Spin Coating*”; (b) Esquema da obtenção de filme pela técnica de “*spin coating*”.....38
- Figura 1.6** - Esquema da obtenção de filme por método PLD.....40
- Figura 1.7** - Crescimento de filmes sobre a superfície do substrato.....41
- Figura 1.8** – Esquema dos processos luminescente em $SrSnO_3$. (A) absorção do fóton; (B) captura de elétron; (C) captura de buraco; (D) formação de pequenos polarons; (E) e (F), formação retardada de um STE; (E) e (G), formação direta, de um STE; (H), recombinação de STE.....46

Figura 2.1 - Fluxograma da síntese do citrato de estanho.....	54
Figura 2.2 - Fluxograma da síntese do SrSnO ₃ pelo método dos precursores poliméricos.....	57
Figura 2.3 - DRX do SrSnO ₃ calcinado a diferentes temperaturas.....	59
Figura 2.4 - Espectro de infravermelho do SrSnO ₃ calcinado a diferentes temperaturas.....	60
Figura 2.5 - Espectro Raman do SrSnO ₃ calcinado a diferentes temperaturas.....	61
Figura 2.6 - Espectro de UV-Visível do SrSnO ₃ calcinado a diferentes temperaturas.....	62
Figura 2.7 - Espectro de FL do SrSnO ₃ , pós tratados a diferentes temperaturas.....	64
Figura 3.1 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos de SrSnO ₃ depositados a 700 °C em substratos monocristalinos (a) e em silica amorfa (b). Símbolo * refere-se aos picos do substrato.....	76
Figura 3.2 - Padrões de DRX dos filmes finos de SrSnO ₃ depositados a 700°C: ω -scan do SrSnO ₃ em torno do pico (400) em LAO (a), e em STO (b), e ϕ -scan do SrSnO ₃ no plano de reflexão (220) em LAO (c), e em STO (d).....	78

Figura 3.3 - Imagens FE-SEM dos filmes SrSnO ₃ depositados a 700°C em SiO ₂ após tratamento térmico a 800°C (a), em Al ₂ O ₃ -R (b), LAO(100) (c) e STO(d).....	80
Figura 3.4 - Padrões de DRX (θ -2 θ) dos filmes finos de SrSnO ₃ depositados a diferentes temperaturas em STO (a) e em Al ₂ O ₃ -R (b). Legenda: * refere-se aos picos do substrato.....	82
Figura 3.5 - Variação da qualidade cristalina do filme SrSnO ₃ crescido em STO com a temperatura de deposição, avaliado a parti dos valores $\Delta\omega$ fora do plano e intensidade do pico 400.....	83
Figura 3.6 - Padrões de DRX (ϕ -scan) realizado no filme de SrSnO ₃ depositado a 650 °C em substrato STO, utilizando o plano de reflexão (220).....	84
Figura 3.7 - Filme de SrSnO ₃ depositado em substrato STO a 650 ° C (espessura: 250 nm): imagens FE-SEM (inclinada a 45°) (a) e observações AFM em 2d (5x5 μm^2) (b).....	85
Figura 3.8 - Filmes de SrSnO ₃ depositado em substrato STO a 700°C (espessura: 290 nm): imagens FE-SEM (inclinada a 45°) (a) e observações AFM em 2d (5x5 μm^2) (b).....	86
Figura 4.1 - Padrões de DRX (θ -2 θ) dos filmes finos depositados em safira, tratado termicamente a 600°C e 700°C por 2 h: SrSnO ₃ (a), e CaSnO ₃ (b).....	94
Figura 4.2 - Espectros micro-Raman dos filmes finos cristalizados a 700 °C por 2h: (a) SrSnO ₃ e CaSnO ₃ em Al ₂ O ₃ -R e (b) SrSnO ₃ e CaSnO ₃ em Al ₂ O ₃ -C. Legenda: # refere-se aos picos do substrato.....	98

Figura 4.3 - Espectros PL dos filmes finos cristalizados a 700 °C por 2h: (a) SrSnO ₃ e CaSnO ₃ em Al ₂ O ₃ -R; (b) SrSnO ₃ e CaSnO ₃ em Al ₂ O ₃ -C.....	99
Figura 4.4 - Imagens FE-SEM dos filmes finos depositados em Al ₂ O ₃ -R: (a) e (b) SrSnO ₃ tratado a 600 °C; (c) e (d) SrSnO ₃ tratado a 700 °C; (e) e (f) CaSnO ₃ tratado a 700 °C.....	101
Figura 4.5 - Imagens FE-SEM dos filmes finos cristalizados a 700°C em Al ₂ O ₃ -C: SrSnO ₃ (a) e (b) inclinada a 45°, CaSnO ₃ (c) e (d) inclinada a 45°.....	102
Figura 4.6 - Padrões de DRX (θ-2θ) dos filmes finos depositados em STO e tratados em diferentes temperaturas por 2h: SrSnO ₃ (a) e CaSnO ₃ (b). Legenda: * refere-se aos picos do substrato.....	103
Figura 4.7 - φ-scans dos filmes finos depositados em STO, no plano de reflexão 110, tratados em diferentes temperaturas: (a) SrSnO ₃ a 600 °C; (b) SrSnO ₃ a 700 °C; (c) CaSnO ₃ a 700 °C.....	105
Figura 4.8 - Espectro FL dos filmes finos de CaSnO ₃ e SrSnO ₃ depositados em STO, tratados a 700 °C por 2h.....	107
Figura 4.9 - Imagens FE-SEM dos filmes depositados em substrato STO e tratados em diferentes temperaturas por 2 h: SrSnO ₃ a 600 °C (a) SrSnO ₃ a 700 °C (b); CaSnO ₃ a 600 °C (c) e (d) CaSnO ₃ a 700 °C.....	108
Figura 4.10 - Imagens AFM dos filmes finos de SrSnO ₃ sintetizados a 600°C em STO.....	109
Figura 5.1 - Padrões de DRX (θ-2θ) dos filmes finos Ca _{1-x} Sr _x SnO ₃ depositados em STO a 700°C por: (a) PLD; (b) CSD. Legenda: * refere-se aos picos do substrato.....	118

Figura 5.2 - Parametros de rede dos filmes finos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos por PLD e CSD.....	119
Figura 5.3 - Investigações no plano e fora do plano dos filmes depositados em STO por PLD: (a) ω -scan do CaSnO_3 em torno do pico (100) e ϕ -scan no plano de reflexão (210); (b) ω -scan do SrSnO_3 em torno do pico (200) e ϕ -scan no plano de reflexão (110).....	120
Figura 5.4 - Espectros de PL (a): Filmes obtidos por PLD em STO a 700 °C; (b) Filmes obtidos por CSD tratados termicamente a 700 °C	122
Figura 5.5 - Deconvolução do espectro da PL do filme CaSnO_3 obtido por CSD.....	124
Figura 5.6 - Imagens FE-SEM dos filmes finos obtidos por PLD: (a) CaSnO_3 ; (c) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; (e) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$; (g) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ (i) SrSnO_3 e por CSD: (b) CaSnO_3 ; (d) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; (f) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$; (h) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ e (j) SrSnO_3	128

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 - Propriedades e aplicações das perovskitas em materiais.....	28
Tabela 2.1 - Reagentes utilizados na síntese do SrSnO_3	54
Tabela 2.2 - Valores de band gap e parâmetros ajustados para os três picos da banda larga FL.....	64
Tabela 4.1 - Características dos substratos utilizados na deposição dos filmes finos.....	93
Tabela 4.2 - Parâmetros de rede do SrSnO_3 e CaSnO_3	95
Tabela 5.1 - Avaliação da epitaxia dos filmes finos obtidos por PLD e por CSD.....	121
Tabela 5.2 - Resultados da deconvolução dos espectros da PL dos filmes obtidos por PLD.....	125
Tabela 5.3 - Resultados da deconvolução dos espectros da PL dos filmes obtidos por CSD.....	125

Lista de Abreviaturas

PLD: (*do inglês, Pulsed Laser Deposition*) Deposição a laser pulsado.

CSD: (*do inglês, Chemical Solution Deposition*) Deposição por solução química.

UV: Espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta e Visível.

FTIR: Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.

AFM: (*do inglês, Atomic Force Microscopy*), Microscópio de Força Atômica.

FE-SEM: (*do inglês, Field Emission Scanning Electron Microscope*), Microscópio Eletrônico de Varredura.

FL: Fotoluminescência

Vt: Componente violeta.

Az: Componente azul.

Vd: Componente verde.

Am: Componente amarela.

Vm: Componente vermelha.

STE: (*do inglês, Self trapped electron*), Éxitons auto aprisionados.

V''_{Ca}: Vacância de cálcio.

V''_{Sr}: Vacância de estrôncio.

V''_{Ba}: Vacância de estrôncio.

V_o[•]: Vacância de oxigênio monoionizada.

V_o^{••}: Vacância de oxigênio duplamente ionizada.

FLQ: Eficiência quântica da fotoluminescência.

Safira-R: Substrato monocristalino de Al_2O_3 orientado no plano (012).

Safira-C: Substrato monocristalino de Al_2O_3 orientado no plano (006).

STO: Substrato monocristalino de SrTiO_3 orientado no plano (100).

LAO : Substrato monocristalino de LaAlO_3 orientado no plano (100).

CAPÍTULO I

Introdução

1.1 Introdução

SrSnO_3 e CaSnO_3 na forma de pós apresentam estrutura perovskita cúbica distorcida (estrutura ortorrômbica), proveniente das distorções e inclinações de seus octaedros. Estas distorções favorecem a obtenção de materiais com propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a inúmeras aplicações no setor tecnológico, tais como, fabricação de capacitores termicamente estáveis, baterias de íon lítio, sensores de umidade e catalisadores de célula combustíveis, etc. [1-3].

Estes materiais têm sido obtidos por vários métodos de síntese, tais como, reação no estado sólido, hidrotermal, precursores peróxidos, sol gel e método dos precursores poliméricos [3-14]. Os métodos de obtenção têm apresentado influência nas propriedades obtidas, devido à grande variação de defeitos estruturais e eletrônicos gerados quando diferentes temperaturas e modificadores de rede são utilizados.

Por outro lado, os avanços tecnológicos têm impulsionado cada vez mais a necessidade de miniaturização de componentes eletrônicos. Neste sentido os filmes finos têm atraído a atenção de pesquisadores por oferecerem algumas vantagens, como tamanho pequeno, leveza e fácil aplicação em tecnologias de circuito integrado. Deste modo, boa parte dos estudos realizados em filmes finos têm sido voltado para microeletrônica. Além disso, estes materiais vêm abrangendo novas áreas de aplicações, tais como: telecomunicação, dispositivos ópticos, revestimentos e geração de energia.

Na área de luminescência, pós de perovskitas de estانات puros e dopados com terras raras, obtidos pelo método de reação no estado sólido ou pelo método hidrotermal, apresentam propriedades fotoluminescentes a

temperaturas criogênicas e temperatura ambiente, respectivamente [10-13].

Vários trabalhos envolvendo sínteses de filmes finos foram reportados na literatura [15-17]. Comparativamente, poucos trabalhos envolvendo a obtenção de estanatos com estrutura perovskita foram encontrados sendo que os relatos sobre luminescência envolvem dopagem com terras raras e métodos físicos de deposição [18-21].

Considerando o elevado interesse científico e tecnológico no estudo das perovskitas de estanatos, este trabalho tem como objetivo a síntese e a caracterização de filmes finos no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, obtidos por métodos químicos CSD (*do inglês Chemical Solution Deposition*) e físicos PLD (*do inglês Pulsed laser deposition*), bem como o estudo das propriedades fotoluminescentes destes materiais na forma de pós (obtidos método dos precursores poliméricos), visando correlacionar o efeito da temperatura, composição e dos métodos de obtenção, na ordem a curto e longo alcance.

1.2 - Estruturas de Perovskitas

A estrutura da perovskita de elevada simetria pertence ao grupo espacial cúbico $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ e tem uma estequiometria ABX_3 ; os átomos A e B são cátions metálicos, e os átomos X são ânions não-metálicos. O átomo A pode ser monovalente, divalente ou trivalente e o B pentavalente, tetravalente ou trivalente [22-23], como ilustrada nas Figuras 1.1.

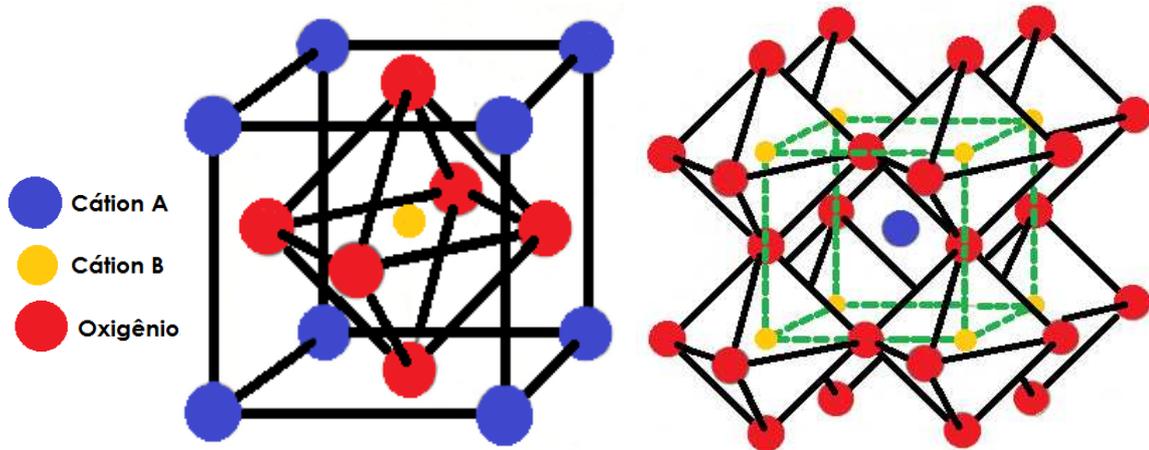


Figura 1.1 – Estrutura cristalina da perovskita cúbica ABX_3 . (a) cátion B na origem; (b) cátion A na origem. Baseado em [24].

Os octaedros têm seus eixos orientados ao longo das arestas da célula, sendo unidos pelos vértices, formando um arranjo tridimensional (Figura 1.1b). Estes arranjos contêm grandes buracos que são ocupados pelos átomos A. O cátion A – o maior dos dois cátions – é rodeado por 12 ânions O^{2-} , cada cátion B, por sua vez, está no centro de 6 íons O^{2-} , situados nos vértices de um octaedro regular e, os ânions O^{2-} são coordenados por dois cátions B e quatro cátions A [23].

Mesmo tendo simetria cúbica em altas temperaturas, a maioria das perovskitas apresenta distorções com perda de simetria em baixas temperaturas, como resultado de deslocamentos atômicos. Distorções da estrutura ideal podem ser geradas por três mecanismos: inclinação dos octaedros, distorções dos octaedros e deslocamentos dos cátions dentro dos octaedros. O primeiro mecanismo (inclinação) é observado quando se

varia a densidade eletrônica do sítio A e usualmente tem o maior efeito sobre os parâmetros de rede. Por outro lado, a distorção dos octaedros é gerada pelo efeito Jahn-Teller [22].

De modo geral, a estrutura perovskita é formada se o fator de tolerância, t , estiver entre 0,8 – 1,0 (Equação 1):

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

Onde: t = fator de tolerância, r_A = raio do cátion A r_B = raio do cátion B e r_X = raio do ânion (O^{2-}).

De acordo com a literatura [2,4,5, 23], a estrutura perovskita cúbica só é estável se um fator de tolerância t estiver num intervalo de **0,95 < t < 1,0**. Estruturas que apresentam valores menores são as que possuem inclinações entre seus octaedros. As perovskitas ortorrômbicas são exemplos clássico desse tipo de estrutura [4].

Devido ao arranjo estrutural, as perovskitas têm atraído muita atenção dos pesquisadores, por apresentarem uma grande variedade de propriedades físicas que favorecem um vasto campo de aplicações. A Tabela 1.1 apresenta algumas propriedades e aplicações destes materiais.

Tabela 1.1 – Propriedades e aplicações das Perovskitas em Materiais

Propriedades	Perovskita [23]
Ferroeletricidade	BaTiO ₃
Ferromagnetismo Débil	LaFeO ₃ e HoFeO ₃
Ferromagnetismo	SrRuO ₃
Supercondutividade	SrTiO _{3-x}
Magneto-resistência Colossal (excelentes para aplicação em cabeças de leitura e escrita magnética)	LaAlO ₃ :Nd
Aplicações	Perovskita [25]
Capacitor multicamadas	BaTiO ₃
Termoresistor e Catalisador	LaCoO ₃
Transdutor Piezoelétrico	Pb(Zr, Ti)O ₃
Ressonador Dielétrico	BaZrO ₃
Interruptor	LiNbO ₃
Memória Magnética	GdFeO ₃

1.3 - Estannatos com estrutura Perovskita

As estruturas de BaSnO₃, SrSnO₃ e CaSnO₃, têm sido recentemente descritas na literatura, sendo que os três compostos possuem estruturas de perovskitas clássicas. O BaSnO₃ tem estrutura cúbica (Figura 1.2a), enquanto compostos de SrSnO₃ e CaSnO₃ apresentam cubos distorcidos, levando a estruturas do tipo ortorrômbica (Figuras 1.2 b e 1.2c), devido às inclinações de seus octaedros. Nestes compostos, o ambiente local do Sn⁴⁺ é mantido e os arranjos tridimensionais dos octaedros também são preservados, mas as inclinações promovem mudanças significativas no ambiente local do cátion A (Ba, Sr ou Ca).

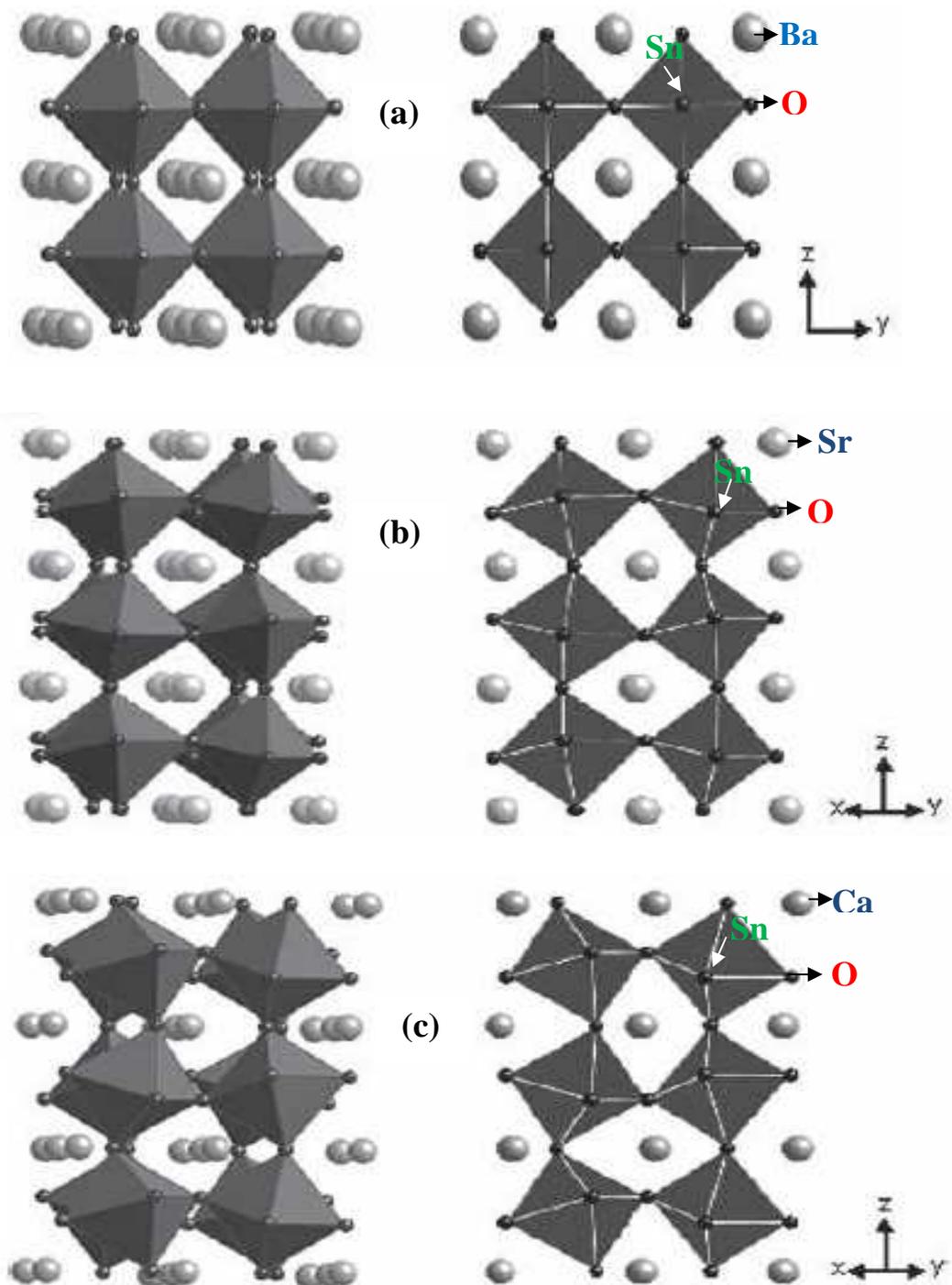


Figura 1.2 - Estrutura ortorrômbica de perovskita de estannatos com imagens 3D à esquerda: (a) BaSnO_3 ; (b) SrSnO_3 e (c) CaSnO_3 [2].

De acordo com Mountstevens e colaboradores [4], a distância média de ligação $\text{Sn}^{4+} - \text{O}^{2-}$ não muda monotonicamente com o aumento do tamanho do cátion A^{2+} ($\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) para a perovskita ASnO_3 . Por outro lado, há uma mudança contínua no ângulo $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$, ou seja, na forma como os octaedros estão ligados. Foi observado que quando o fator de tolerância é igual à unidade ($t = 1$), o sistema tem grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}m$ (cúbico), que corresponde ao ângulo de 180° entre $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$. Quando esse fator começa a diminuir, ou seja, para $t < 1$, os ângulos $\text{Sn} - \text{O} - \text{Sn}$ começam a diminuir, mas a média ainda é linear nas regiões de transição entre os grupos tetragonal-cúbico ($I4/mcm\text{-}Pm\bar{3}m$). Quando ocorre a transição tetragonal-ortorrômbica, $I4/mcm\text{-}Imma$, os ângulos se tornam menores que 180° .

No trabalho de Tarrida e colaboradores [26], os estudos de espectroscopia Raman das perovskitas ortorrômbicas de estannatos e zirconatos revelaram uma variação no grau de ordenação a curto alcance em função do modificador de rede. Foi observado que o número de bandas presentes no espectro Raman aumenta em função do tamanho do cátion A , ou seja, quanto menor o tamanho do cátion, maior o grau de desordem a curto alcance, devido a uma maior distorção da rede. Um comportamento semelhante foi também observado para as perovskitas de titanatos no sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ [27].

A literatura também reporta o estudo de transições de fases ($Pnma\text{-}Imma$) para o SrSnO_3 em função da variação de temperatura ($260\text{-}820^\circ\text{C}$). Foi observada uma mudança significativa no perfil do espectro Raman do material. A evolução da temperatura de tratamento térmico promove um maior grau de ordenação a curto alcance, levando a um menor número de bandas presentes no espectro Raman [28].

Uma das conseqüências na variação da organização a curto e médio alcance é a mudança nas propriedades ópticas dos estannatos com estrutura perovskita, ABO_3 , quando diferentes modificadores são utilizados. Zhang e colaboradores [2] observaram diferentes

comportamentos para as perovskitas de ASnO_3 ($A = \text{Ba}, \text{Sr}$ e Ca) nas propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas destes materiais em função dos diferentes modificadores de rede.

1.4 - Métodos de Síntese

1.4.1- Síntese dos pós

Estanatos com estrutura perovskita na forma de pós têm sido sintetizadas por vários métodos, tais como: reação no estado sólido, hidrotermal, precursores peróxidos, sol gel e precursores poliméricos, derivado do método Pechini [2-14]. A escolha do método de síntese é fundamental, uma vez que influencia não apenas a fase final obtida, mas também as características estruturais e microestruturais dos materiais e, conseqüentemente, altera as propriedades do material.

As perovskitas ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$ e Ba) são comumente sintetizadas pelo método de reação no estado sólido [2,4-5,10-11]. Uma das desvantagens deste método está na utilização de elevadas temperaturas (1000-1400 °C), na perda do controle estequiométrico e nos inúmeros defeitos aleatórios dentro da estrutura, o que pode comprometer a qualidade das propriedades obtidas.

O CaSnO_3 foi obtido pelo método sol-gel a 1000 °C, formando uma perovskita distorcida, com estrutura ortorrômbica [3]. O método sol gel proporcionou a obtenção de nano cristais uniformes de CaSnO_3 (200-300 nm) [3]. Este método consiste na obtenção de uma matriz inorgânica através da formação de um sol (solução), obtido a partir de alcóxidos metálicos ou de precursores organometálicos. A solução é polimerizada em baixa temperatura para formar um gel úmido, que por meio de um tratamento térmico pode ser sinterizado em um sólido inorgânico [3].

O CaSnO_3 também foi obtido pelo método precursores poliméricos, hidrotermal e precursores peróxidos [6,8-9]. No método dos precursores

peróxidos, os sais precursores de cálcio e estanho foram diluídos em ácido clorídrico e uma temperatura de 10 °C em atmosfera de argônio, sendo, em seguida, adicionado H₂O₂ e NH₃ em solução aquosa. Depois a solução precursora foi filtrada e calcinada a 1200 °C, formando as fases de estانات CaSnO₃ e Ca₂SnO₄ [9].

No trabalho de Bohnemanna e colaboradores [13], pós de SrSnO₃ foram obtidos partindo-se da síntese do precursor SrSn(OH)₆ utilizando uma rota de solução química com a mistura de SnCl₄.5H₂O (12 mmol) e SrCl₂.6H₂O (12,6 mmol) em 20 mL de H₂O em meio básico. Em seguida, o precursor SrSn(OH)₆ foi submetido a calcinações sucessivas em um forno micro-ondas adaptado, em temperaturas entre 450-700 °C por 10 min e em forno convencional a 700 °C / 300 min e 1100°C / 360 min. Ambos os materiais apresentaram propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente [13]. O forno micro-ondas adaptado consiste em um forno de microondas doméstico modificado, que contém uma célula rádio-susceptível inserida em sua cavidade. Este aparato tem sido usado com sucesso na síntese de óxidos metálicos e no tratamento de outros materiais, especialmente na sinterização e ordenamento de redes cristalinas de filmes finos [29]

1.4.1.1- Método Pechini

Pós de perovskitas de estانات foram obtidos por nosso grupo (LACOM / UFPB), pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini, a temperaturas relativamente baixas (600-700°C), em comparação à síntese por reação no estado sólido [6-7].

Esse método consiste na quelação de cátions metálicos (fornecidos por vários sais inorgânicos), formando complexos metálicos estáveis ao reagir com ácidos fracos (o ácido α -hidroxicarboxílico, como por exemplo, ácido cítrico) para a formação de quelatos. Na seqüência, os quelatos são

aquecidos na presença de um álcool polihidroxílico (etilenoglicol) promovendo a reação de poliesterificação, resultando na formação de um poliéster, como é exemplificado na Figura 1.3.

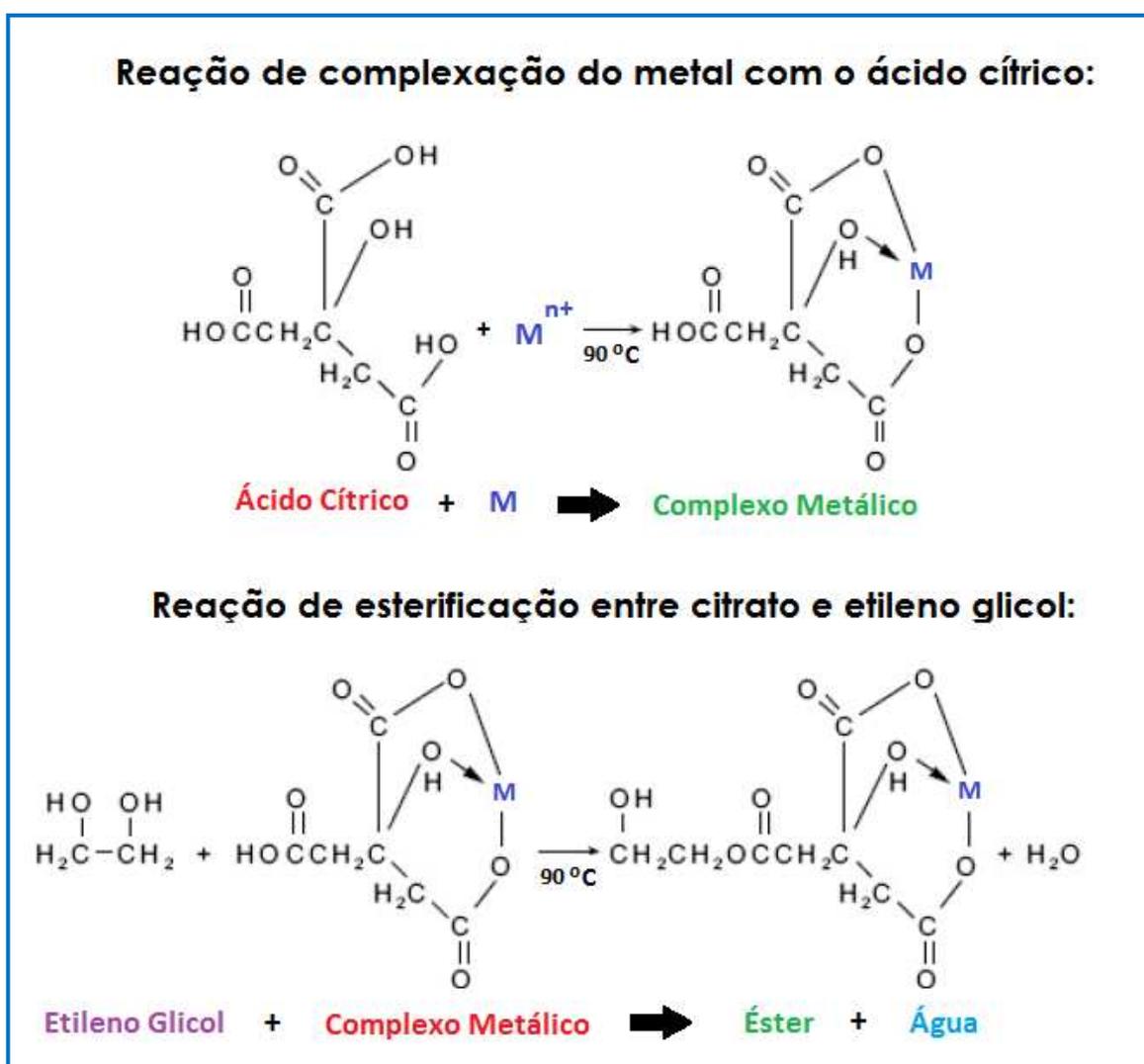


Figura 1.3 - Representação esquemática das reações desenvolvidas no método dos precursores poliméricos.

De acordo com a descrição da literatura do método Pechini [30-31], o ácido cítrico e o etileno glicol são bastante utilizados neste processo de síntese por apresentarem algumas características peculiares, tais como:

- 1- A maioria dos íons metálicos forma complexo do tipo quelato estáveis com o ácido cítrico;
- 2- O complexo metálico formado pode ser estabilizado em etileno glicol que possui dois grupos funcionais hidroxil-álcool com forte afinidade de esterificação com grupos carboxílicos;
- 3- Como o ácido cítrico possui três grupos carboxílicos (-COOH) e o etileno glicol dois grupos hidroxilas (-OH), reações subseqüentes de esterificação podem ocorrer para a formação de um poliéster.

Este poliéster pode ser parcialmente calcinado, dando origem a pós ou pode ter a viscosidade ajustada e ser depositado sobre um substrato, dando origem aos filmes [15-16,32-33]. Parâmetros experimentais, como pH das soluções, ordem de adição dos reagentes, temperatura de queima, etc., podem alterar as características do material, e devem ser ajustados para cada sistema estudado.

Este método tem baixo custo e proporciona a obtenção de materiais, que podem ser nanométricos, com elevada homogeneidade química, elevado controle estequiométrico, além de utilizar temperaturas relativamente baixas na obtenção do material semicondutor [15,32-33].

1.4.2 - Filmes Finos

Em relação aos filmes finos, o método de deposição por solução química (CSD) tem sido bastante utilizado na preparação de filmes finos

com estrutura perovskita a base de titanatos, tungstatos e tantalatos a temperaturas relativamente baixas [15-17,32-33]. No entanto, trabalhos envolvendo filmes de estannatos com estrutura perovskita obtidos por CSD ainda não foram reportados pela literatura. O método CSD baseia-se no método Pechini, em que a solução polimérica obtida é depositada através das seguintes técnicas de deposição: “*Spin coating*” ou “*Dip Coating*”, as quais serão descritas a seguir.

Por outro lado, filmes de estannatos com estrutura perovskita dopados e co-dopados com terras raras, foram obtidos através dos métodos físicos [18-21], tais como deposição por radio frequência na presença de um campo magnético (*RF magnetron sputtering*) e deposição a laser pulsado (*PLD*). Estes métodos proporcionam uma ótima estequiometria, tendo como contrapartida um alto custo [34-36].

O método *rf magnetron sputtering* consiste na transferência física de átomos de um determinado alvo (preparado por reação no estado sólido, contendo a fase do material) para a superfície do substrato, formando um plasma ionizado obtido por força mecânica devido à colisão de argônio (gás inerte) com o alvo por radio frequência na presença de um campo magnético orientado paralelo à superfície do alvo e perpendicular ao campo elétrico. A frequência normalmente utilizada é de 13,56 MHz [34-36].

O $\text{CaSnO}_3\text{:Tb-Mg}$ foi obtido por *rf magnetron sputtering* em substratos de sílica e de SrTiO_3 -100. As condições de deposição para estes materiais foram: gás Ar, pressão de 5,0 Pa, potência do RF de 180 W, substrato a temperatura ambiente. Após o processo de deposição os filmes apresentaram-se amorfos, sendo posteriormente cristalizados a 700-1000 °C sob atmosfera de ar [19].

Por outro lado, filmes de SrSnO_3 têm sido aplicados como camada isolante na fabricação de circuitos quantum de fluxo único (SFQ) [17]. Estes materiais foram sintetizados pelo método de *rf magnetron sputtering*, depositados em substrato de MgO e de La-YBCO sob uma pressão de gás (ar + 50% O_2) de 5,87 Pa, potência do rf em torno de

50 W e temperatura do substrato (T_s) a 680 °C. Os filmes depositado em substrato de MgO apresentam orientação randômica, enquanto que, os filmes depositados em bi-camandas de La-YBCO / MgO exibem orientação preferencial (001) no eixo c [18].

Em relação ao método físico PLD, filmes de SrSnO_3 dopado com Sb foram obtidos em substrato de $\text{SrTiO}_3(001)$ a partir de 600 °C, estes com orientação preferencial (001) e condutividade elétrica [21]. Além disso, a literatura também reporta a obtenção de filmes orientados de CaSnO_3 dopado com Pr^{3+} em substrato $\text{SrTiO}_3(100)$ entre 600-800 °C. Estes apresentaram fotoluminescência a temperatura ambiente atribuída ao íon terra rara [21]. A descrição detalhada do método PLD será apresentada a seguir.

1.4.2.1 - Método CSD

No caso da obtenção de filmes, após síntese da resina polimérica, que é a solução a ser depositada, deve-se ainda ajustar a sua viscosidade, escolher o substrato, a temperatura de queima e a taxa de resfriamento. Além dessas etapas, também é necessário escolher a técnica de deposição adequada a ser utilizada na preparação dos filmes.

Existem duas técnicas de deposição de soluções bastante conhecidas, as técnicas *Dip Coating* e *Spin Coating*. A técnica *Dip Coating* consiste nas seguintes etapas: imersão vertical do substrato, retirada levando à deposição, drenagem e evaporação (ver Figura 1.4). O recipiente contendo a solução (resina polimérica) permanece imóvel enquanto o substrato é mergulhado lentamente, a velocidade previamente programada através de um *software* do computador acoplado ao equipamento, e retirado continuamente a uma velocidade constante, também programada [37-38].

No presente caso, a solução foi obtida pelo método dos precursores poliméricos.

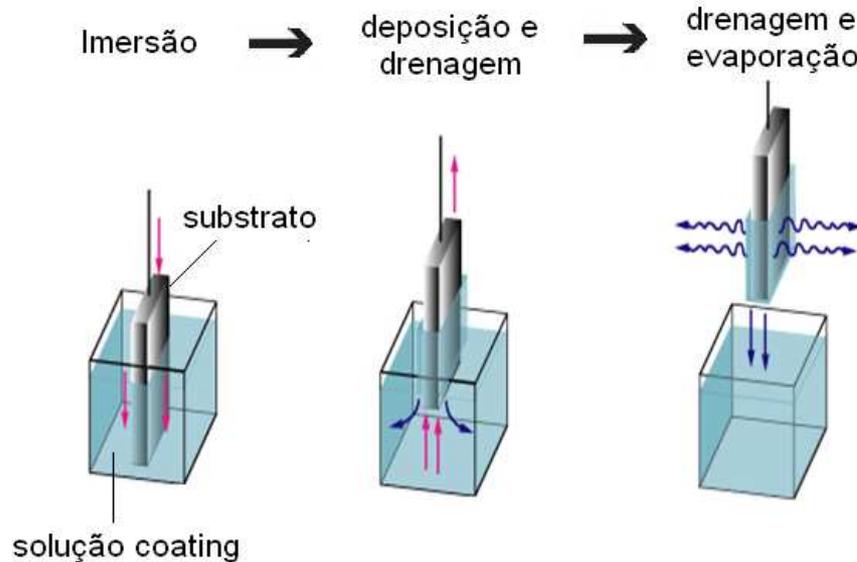


Figura 1.4 - Esquema de obtenção de filmes pela técnica de “*dip coating*”.

A técnica “Spin Coating” consiste no espalhamento da solução sobre a superfície do substrato por centrifugação. A deposição ocorre a partir das seguintes etapas: deposição, espalhamento por rotação e secagem (ver Figura 1.5). O substrato no qual o filme será depositado é fixado ao *spinner* por sucção e a solução a ser estudada é espalhada sobre a superfície do substrato. O *spinner* é ligado com uma rotação, aceleração e tempo, previamente programados pelo operador. O excesso de líquido é eliminado pela força centrífuga e o solvente é evaporado durante a rotação. Após esta etapa, uma camada fina é formada sobre a superfície do substrato, formando o filme (Figura 1.5) [37-38].

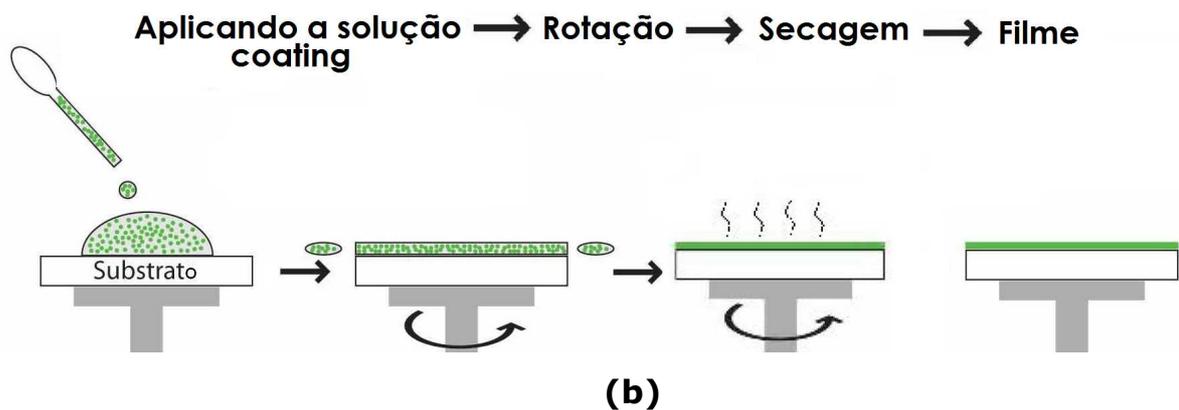
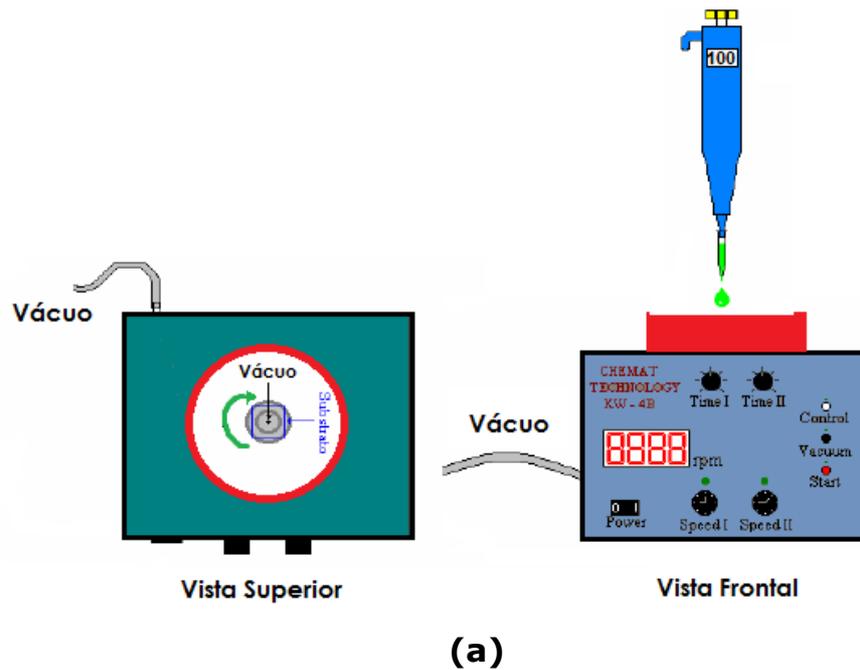


Figura 1.5 – (a) Ilustração do equipamento de deposição “*Spin Coating*”; (b) Esquema da obtenção de filme pela técnica de “*spin coating*”, baseadas em [39-40]

A eliminação do material orgânico é realizada pela calcinação do sistema (substrato + filme), em temperaturas que podem variar entre 100 - 400 °C. Temperaturas mais elevadas são utilizadas para controle de porosidade do filme e cristalização do material [37-38]. Estas técnicas permitem a deposição de mais de uma camada de filme, a fim de

aumentar a sua espessura, desde que o mesmo seja tratado termicamente antes da repetição do processo de deposição.

Entre outras vantagens do *Spin Coating* e do *Dip Coating*, pode-se citar a facilidade de implementação, utilização, controle estequiométrico e o baixo custo; como desvantagem podemos citar a perda de material [15,37-38].

1.4.2.2 - Método PLD

Na preparação de filmes por PLD a primeira etapa refere-se à preparação dos alvos cerâmicos, normalmente sintetizados por reações no estado sólido [16-17,20,36]. Deve-se notar que os alvos devem ser relativamente densos, para resistir à ablação do laser e também para eliminar a presença de gotas sobre a superfície dos filmes. Os principais parâmetros a serem investigados ao longo da deposição são a pressão de oxigênio, a frequência e a energia do laser, o tempo, temperatura de deposição e a distância alvo-substrato.

O método PLD consiste na incidência de um laser de KrF (comprimento de onda de 248 nm e potência de 0,2-5 mJ/cm²), com um ângulo de 45 ° em relação à superfície do plano do alvo. O alvo de composição apropriada é fixado a um suporte posicionado paralelamente ao substrato que possui a liberdade de girar ao redor de seu eixo vertical (Figura 1.6), a fim de promover maior homogeneidade no processo de deposição. A distância entre o alvo e o substrato pode ser ajustada entre 30-70 mm. Por sua vez, a atmosfera do interior da câmara a vácuo é controlada antes do início do processo da deposição, como: pressão de oxigênio. A incidência do laser sobre a superfície do alvo promove a formação de um plasma ionizado, que por sua vez, é depositado sobre a superfície do substrato formando uma camada fina (filme). O tempo de deposição é um parâmetro importante, pois influencia na espessura do

filme obtido. As forças de atração eletrostática são responsáveis pela fixação dos átomos à superfície do substrato [36,41].

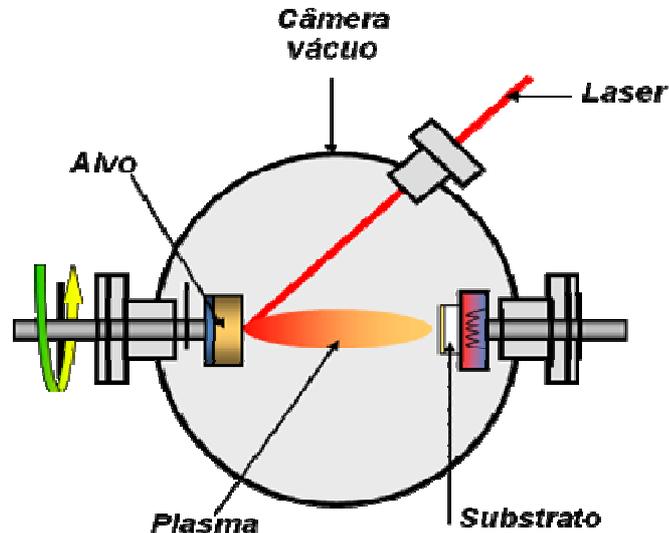


Figura 1.6 - Esquema da obtenção de filme por método PLD.

1.4.2.3 - Cristalização de filmes finos

O processo de cristalização dos filmes finos pode ocorrer de três formas diferentes, tais como: crescimento aleatório, crescimento texturizado e epitaxial, como mostrado na Figura 1.7.

Os filmes com crescimento aleatório são semelhantes a um pó, pois não apresentam uma orientação preferencial, ou seja, são orientados de maneira aleatória no espaço (Figura 1.7). Esta situação pode acontecer qualquer que seja a natureza cristalina do substrato, mas é frequentemente encontrada em filmes preparados sobre substratos amorfos.

Por outro lado, o crescimento orientado pode ocorrer de duas formas: crescimento texturizado, ou crescimento epitaxial. No crescimento texturizado o filme apresenta um direção de crescimento preferencial, que geralmente é a direção de crescimento do filme,

podendo ser a mesma do substrato. Contudo, neste tipo de crescimento, não tem orientação no plano do filme, ou seja, no exemplo da Figura 1.7, os eixos **a** e **b** dos diferentes cristalitos são orientados de maneira totalmente aleatória [40].

No caso dos filmes epitaxiais, o crescimento ocorre como uma extensão estrutural semelhante à de um monocristal. Neste tipo de crescimento todos os eixos (**a**, **b** e **c**) dos cristalitos do filme são paralelos entre si (Figura 1.7). Os átomos que formam as camadas são organizadas em uma rede cristalina que segue o modelo oferecido pela estrutura cristalina do substrato. Para que este tipo de crescimento ocorra, o substrato é de fundamental importância [39].

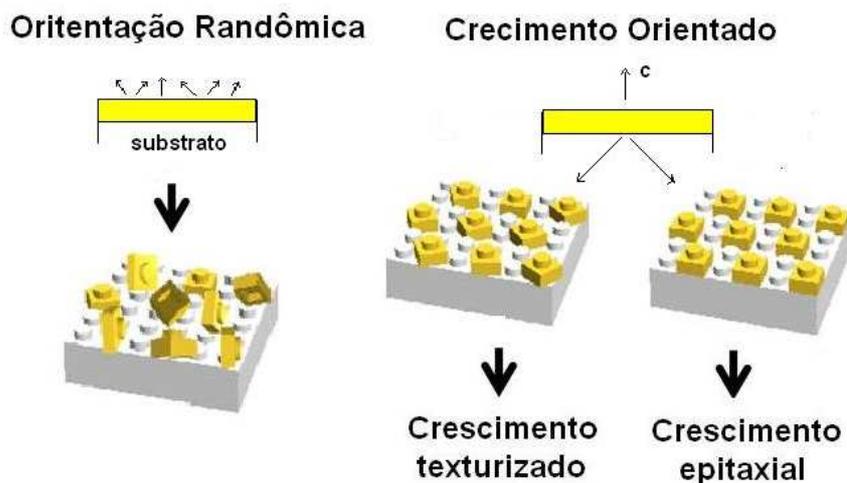


Figura 1.7 - Crescimento de filmes sobre a superfície do substrato.

A organização dos átomos na superfície do substrato é um processo cinético que está relacionado com a estrutura, como por exemplo, a diferença entre parâmetros de rede filme-substrato, o chamado *mismatch* e as atividades químicas da superfície do substrato [39].

1.5 - Fotoluminescência

Os materiais luminescentes são historicamente importantes, sendo que a participação da química foi fundamental para o seu desenvolvimento. Além disso, estes materiais têm impulsionado grandes inovações tecnológicas [42]. A luminescência é o resultado de um decaimento radiativo, a partir de uma espécie que após ser excitada para um estado de maior energia, retorna ao seu estado fundamental, emitindo luz na forma de fótons.

As luminescências diferem entre si pela energia de excitação, como por exemplo, a eletroluminescência (induzida por um campo elétrico ou por uma corrente elétrica), catodoluminescência (induzida por raios catódicos), bioluminescência (produzida por um mecanismo biológico), luminescência química (derivada de energia química) e a fotoluminescência (induzida por luz na região do visível ou região do ultravioleta).

A fotoluminescência é o caso geral no qual um fóton de maior energia é absorvido e um fóton de menor energia é emitido. Uma vez que a energia é conservada, o quantum de luz produzido devido à fluorescência ou fosforescência precisa ter uma energia menor (maior comprimento de onda) do que o quantum da luz excitante – Lei de Stokes, também conhecido como processo Stokes [42-43].

O fenômeno da fotoluminescência nos materiais pode ocorrer por fluorescência ou por fosforescência. A fluorescência é um decaimento radiativo de um estado excitado de mesma multiplicidade que o estado fundamental ($S_1 \rightarrow S_0$). A transição é permitida por spin e é rápida, as meias vidas da fluorescência são da ordem de nanossegundos. Na fosforescência, o decaimento radiativo ocorre de um estado de multiplicidade diferente daquele do estado fundamental ($T_1 \rightarrow S_0$). É um processo proibido por spin e, conseqüentemente é lento, as meias vidas

da fosforescência normalmente são da ordem de microssegundos ou até mais [44].

Durante a década passada, os compostos luminescentes foram extensivamente estudados, sendo que estes estudos envolveram amostras cristalinas puras ou dopados com terras raras, tais como os íons Eu^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} . Estes sistemas foram abordados devido ao seu potencial em aplicações ópticas eletrônicas [45].

A fotoluminescência, na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas (denominadas dopantes) ou defeitos estruturais (vacâncias). Estas imperfeições são do tipo atômica e / ou molecular, sendo que suas características dependem da natureza e estrutura da imperfeição e dos estados eletrônicos do sólido [46].

O fenômeno fotoluminescente pode ser potencializado pelo efeito de dopante, que dependendo da energia de seu campo ligante, pode gerar novos estados eletrônicos [46-47], favorecendo a transição de elétrons de um nível mais energético para um menos energético, emitindo energia na forma de fótons. Por outro lado, os dopantes podem diminuir a emissão de fótons, criando estados eletrônicos responsáveis pelo decaimento não-radioativo, provocando o que é conhecido como envenenamento [47].

Os primeiros estudos fotoluminescentes em materiais inorgânicos foram realizados com materiais cristalinos, cuja emissão ocorre em temperaturas criogênicas, limitando a sua aplicação [46].

O interesse em propriedades fotoluminescentes de materiais amorfs se deu a partir dos anos 90, devido à descoberta de luz sintonizável em silício poroso [48-49]. Desde então, tem se voltado à atenção para o estudo de semicondutores amorfs com emissão a temperatura ambiente [46-56].

O estudo de fotoluminescência em materiais desordenados ou nano estruturados tem sido focado para o desenvolvimento de novos materiais, devido ao seu grande potencial tecnológico de aplicações, como dispositivos de telas planas com displays totalmente coloridos, sensores e capacitores termicamente estáveis [51].

Recentemente, óxidos amorfos com propriedades fotoluminescentes à temperatura ambiente foram obtidos utilizando-se o método dos precursores poliméricos [51-57]. Este método pode proporcionar a obtenção de materiais nanométricos, com elevada homogeneidade química. Nestes óxidos, a fotoluminescência (FL) é um fenômeno intimamente associado às transições eletrônicas entre os diferentes níveis de energia, formados na região proibida entre a banda de valência e de condução ("gap"). De um modo geral, foi observado que esses níveis intermediários dentro do "gap" podem ser formados em consequência de uma certa desordem no material, que pode ser obtida pela adição de dopantes ou pela calcinação em baixas temperaturas favorecendo a organização incompleta do material.

Estudos com materiais fotoluminescentes desordenados vêm sendo realizados em perovskitas a base de titanatos (SrTiO_3 , CaTiO_3 , BaTiO_3) [46,51,53], zirconatos (PbZrO_3) [54], além de tungstatos com estrutura scheelita (CaWO_4 , SrWO_4) [33,55] e espinélios a base de titanatos ($\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$, Zn_2TiO_4) [56-57].

Estudos teóricos e experimentais têm sido realizados visando explicar o papel dos modificadores de rede e dos defeitos estruturais nas propriedades fotoluminescentes de titanatos amorfos e cristalinos, obtidos pelo método Pechini [15,51,57-59]. A partir de cálculos teóricos e simulações, foi observado que o deslocamento de um determinado O^{2-} introduz níveis eletrônicos deslocalizados no "gap", originando clusters do tipo $\text{TiO}_5\text{-TiO}_6$, característico de material amorfo. Este comportamento foi também evidenciado experimentalmente pela formação de uma cauda de absorção quando os materiais são calcinados a temperaturas relativamente baixas (300-500 °C) [49-51]. Em estudos experimentais e teóricos recentes, a FL do SrTiO_3 foi atribuída à presença de clusters complexos $[\text{TiO}_5\text{V}_o^{**}] / [\text{SrO}_{11}\text{V}_o^{**}]$ e $[\text{TiO}_5\text{V}_o^*] / [\text{SrO}_{11}\text{V}_o^*]$ no "band gap", associados a defeitos profundos e rasos [58].

As perovskitas de estannatos do tipo ASnO_3 ($A = \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$) apresentam grande potencial na obtenção de propriedades ópticas, devido aos seus octaedros (SnO_6) inclinados e distorcidos, que favorece as migrações eletrônicas do par elétron-buraco [2,4-5, 10-12].

Zhang e colaboradores [2] reportaram a síntese de ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) pelo método de reações no estado sólido a $1450\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h. Os três estannatos de alcalinos terrosos apresentaram propriedades fotoluminescentes a 77 K ($-196,5\text{ }^\circ\text{C}$) e propriedades fotocatalíticas no processo de quebra da água em H_2 e O_2 sob irradiação UV.

Para explicar a fotoluminescência do SrSnO_3 , Zhang e colaboradores [10] propõem um mecanismo de excitação e emissão exibido na Figura 1.8. Existem três tipos de níveis adicionais de energia na região proibida do "band gap" da perovskita ABO_3 : nível livre de éxciton; níveis STE do inglês, *self trapped electrons* (éxcitons auto aprisionados); e níveis de defeitos ou impurezas.

Como a emissão por éxcitons livres apresenta bandas estreitas, a luminescência observada não ocorre por recombinação de éxcitons livres. Além disso, a emissão visível não pode ser associada com qualquer defeito atômico, porque quase nenhuma emissão foi observada com energias de excitação menores que o gap, de $4,1\text{ eV}$. Então, a emissão observada é intrínseca, causada pela absorção banda-a-banda (sem a contribuição de níveis intermediários), diferente da absorção devido a defeitos ou impurezas. Zhang sugeriu um mecanismo de fotoluminescência, resumido na Figura 1.8.

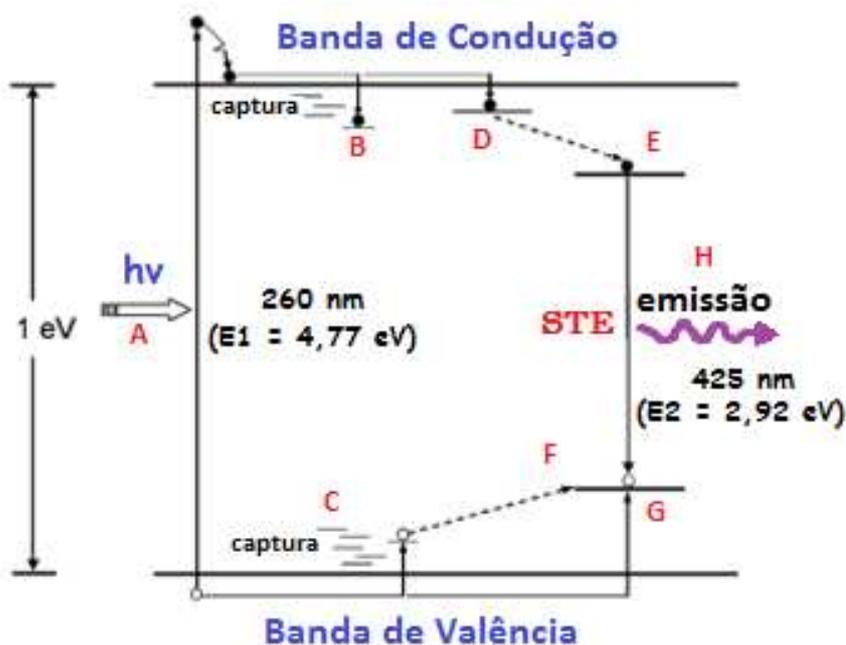


Figura 1.8 – Esquema dos processos luminescente em SrSnO_3 . (A) absorção do fóton; (B) captura de elétron; (C) captura de buraco; (D) formação de pequenos polarons; (E) e (F), formação retardada de um STE; (E) e (G), formação direta, de um STE; (H), recombinação de STE, baseado em [10].

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

No trabalho de Liu e colaboradores [11], o CaSnO_3 foi sintetizado pelo método de reação no estado sólido com as temperaturas variando entre 1350–1450 °C por 3 h em atmosfera de ar, apresentando uma fosforescência, induzida pela presença de térbio na estrutura cristalina.

Quando o cálcio é substituído pelo térbio, ocorre a formação de defeitos na estrutura, com a criação de cargas positivas, Tb_{Ca}^* , que por sua vez, levam à formação de uma vacância de cálcio, V_{Ca}'' . Observa-se a emissão de luz verde com comprimento de onda de 545 nm, sendo que a primeira emissão poderá chegar a ter duração de 4 h. A explicação para este comportamento está relacionada com os mecanismos de emissões reversíveis induzidas pela presença do íon Tb^{3+} na estrutura [11].

A literatura reporta o estudo de propriedades luminescentes, a temperatura ambiente, para as perovskitas de $ASnO_3$ (Ca, Sr e Ba) dopadas com Eu^{3+} , sintetizadas pelo método hidrotermal seguida de calcinação a 800 °C por 3 h. O $CaSnO_3: Eu^{3+}$ apresenta uma forte luminescência associada de ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na região do vermelho (614 nm), evidenciando a presença do Eu^{3+} no sistema [12].

Quando o Eu^{3+} entra na rede do estannato substituindo o cátion no sítio A com carga 2^+ , irá gerar defeitos, ou seja, vacâncias de V_{Ca}'' , V_{Sr}'' ou V_{Ba}'' devido ao processo da compensação de cargas. Por outro lado, a diferença entre os raios do Eu^{3+} (0.99Å) e os raios do Ca^{2+} (0.95Å), Sr^{2+} (1.12Å) e Ba^{2+} (1.34Å), gera distorções na rede. O aumento do grau de distorção na rede leva ao aumento da concentração de defeitos em volta do centro ativo do Eu^{3+} , resultando na diminuição da luminescência, o que explica o fato de a emissão no sistema $CaSnO_3 : Eu$ ser mais favorável, uma vez que, Ca^{2+} e Eu^{3+} apresentam raios iônicos mais próximos, favorecendo a melhor acomodação dos defeitos na rede em relação aos sistemas $SrSnO_3: Eu^{3+}$ e $BaSnO_3: Eu^{3+}$ [12].

Recentemente, a literatura reporta propriedades fotoluminescentes para o $SrSnO_3$ à temperatura ambiente, obtido a partir do precursor $SrSn(OH)_6$. Os materiais tratados em forno micro-ondas exibiram forte fotoluminescência, atribuída à desordem estrutural a médio alcance, enquanto que os materiais tratados em forno convencional apresentaram baixa fotoluminescência devido ao elevado grau de ordenação estrutural [13].

Em relação aos filmes finos, o $\text{CaSnO}_3 : \text{Tb-Mg}$ depositados em substratos de sílica e SrTiO_3 -100 foram obtidos pelo método *rf magnetron sputtering*. O alvo utilizado no processo de deposição foi preparado com a composição química $[(\text{Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03})_{0.995}\text{Tb}_{0.005}\text{SnO}_3]$, previamente otimizada a partir de resultados de FL do material na forma de pós, obtidos anteriormente pelo mesmo grupo. As espessuras dos filmes depositados em sílica e SrTiO_3 foram estimadas em torno de 391 e 382 nm, respectivamente. Os filmes originalmente depositados apresentam-se amorfos, sendo necessário um tratamento térmico a temperaturas entre 700 e 1000 °C para cristalização do material. Os espectros de fotoluminescência apresentaram picos em 490, 543, 585 e 620 nm, atribuídos às transições f-f do íon Tb^{3+} , do estado $^5\text{D}_4$ para o estado $^7\text{F}_J$ ($J=6, 5, 4, 3$). Deste modo a luminescência verde observada foi atribuída à presença dos íons Tb^{3+} [19].

Liu et al.[20] reportaram a obtenção do SrSnO_3 dopado com Sb, crescido em substrato SrTiO_3 -001 pelo método de deposição laser pulsado (PLD). Estes materiais apresentam estrutura cúbica, com alta qualidade cristalina. A literatura também reporta filmes de CaSnO_3 dopados e co-dopados com terras raras obtidos pelo método PLD crescidos em substrato SrTiO_3 -100, os quais exibem propriedades luminescentes a temperatura ambiente após tratamento térmico a elevadas temperaturas (1000-1100°C) [21].

1.6 - Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivos, a síntese e caracterização das perovskitas de estانات no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, na forma de filmes finos obtidos por métodos PLD e CSD e de pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos.

1.6.1 - Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar os pós de SrSnO_3 pelo método dos precursores poliméricos em diferentes temperaturas (250-700 °C / 2 h), a fim de avaliar a influência da temperatura nas propriedades ópticas destes materiais, através das espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do Ultravioleta-Visível(UV) e espectroscopia de fotoluminescência (FL).

- ✓ Obter filmes finos no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, pelos métodos CSD (químico) e PLD (físico) com elevada qualidade cristalina;

- ✓ Avaliar e comparar a influência dos métodos, dos substratos, da temperatura e dos modificadores de rede nas características estruturais e microestruturais dos filmes;

- ✓ Estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico e dos modificadores de rede nas propriedades ópticas dos filmes;

CAPÍTULO II

SrSnO₃ obtido pelo método dos precursores
poliméricos com fotoluminescência a
temperatura ambiente

Resumo

A literatura reporta a emissão fotoluminescente para perovskita de SrSnO_3 na região do visível a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura ambiente, os quais foram obtidos pelo método de reação no estado sólido e método hidrotermal. No presente trabalho, a síntese da perovskita foi realizada através do método dos precursores poliméricos, sendo as amostras calcinadas entre 250 e $700\text{ }^\circ\text{C}$ e caracterizadas por espectroscopia de infravermelho, espectroscopia UV-Visível, espectroscopia Raman e difração de raios-X. Uma intensa fotoluminescência foi observada após calcinação a baixas temperaturas, com variação na região de emissão, de acordo com a temperatura de calcinação. A FL pode estar relacionada à desordem presente após calcinação a baixas temperaturas, devido a defeitos profundos e rasos, conduzindo à emissão na região do vermelho e do verde, respectivamente.

2.1 - Introdução

Perovskitas, ASnO_3 , têm atraído atenção devido à combinação de suas propriedades magnéticas e eletrônicas. O SrSnO_3 é uma perovskita que possui cubos distorcidos devido à inclinação entre seus octaedros. O ambiente local em torno do Sn^{4+} é mantido, em contraste ao do Sr^{2+} [4,5]. Este material apresenta fotoluminescência (FL) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, como observado por Zhang et al. [10], que sintetizou o SrSnO_3 pelo método de reação no estado sólido. A máxima FL foi observada em torno de 425 nm, sob excitação de 260 nm. Na síntese pelo método hidrotermal, quando dopado com Eu^{3+} , o espectro da fotoluminescência apresenta bandas referente às transições eletrônicas do íon Eu^{3+} [12].

A FL à temperatura ambiente tem sido observada em outras perovskitas como SrTiO_3 [51,58-59] e SrZrO_3 [60-62]. Resultados experimentais e teóricos revelam que a FL está relacionada à desordem estrutural dos sistemas, que não pode, contudo, ser completamente desordenado. Isto indica que existe uma razão entre ordem-desordem que favorece o fenômeno da fotoluminescência.

De acordo com Longo et al. [58], para o SrTiO_3 , a FL ocorre em regiões de cores diferentes, as quais correspondem a diferentes tipos de transição eletrônica. Os autores atribuíram o aumento da desordem na rede à presença dos *clusters* complexos de $[\text{TiO}_5\text{V}_o^{**}]$ e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_o^{**}]$, inseridos profundamente no *band gap*, levando à FL na região amarelo-vermelha. Os *clusters* complexos $[\text{TiO}_5\text{V}_o^*]$ e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_o^*]$ estão relacionados a defeitos rasos no *band gap*, com uma emissão violeta-azul-verde. Os defeitos rasos são os níveis intermediários inseridos próximos à banda de valência e banda de condução, enquanto que os defeitos profundos são os níveis intermediários inseridos numa região mais próxima do centro do *band gap* [63].

Perovskitas SrZrO_3 são bastante similares ao SrSnO_3 [7, 64-65]. Materiais sintetizados por reação de estado sólido apresentam transições

de fase da ortorrômbica para tetragonal e tetragonal para cúbica, enquanto a síntese pelo método dos precursores poliméricos evita estas transições de fase e apenas a fase ortorrômbica é observada. Neste caso, o aumento na desordem está associado à presença de *clusters* complexos $[ZrO_5V_o^{**}]$ e $[ZrO_5V_o^*]$, profundamente inseridos no *band gap*, levando a uma FL verde-amarela-vermelha. Por outro lado, os *clusters* complexos $[SrO_{11}V_o^{**}]$ e $[SrO_{11}V_o^*]$ estão relacionados a defeitos rasos no *band gap*, levando a uma FL (violeta-azul) de maior energia [62].

Neste trabalho, a fotoluminescência a temperatura ambiente para o $SrSnO_3$ puro foi investigada. O material foi sintetizado pelo método químico *soft*, o dos precursores poliméricos, cuja descrição foi apresentada no capítulo 1 e pode ser encontrada na literatura [6].

2.2 - Experimental

As perovskitas de $SrSnO_3$ foram preparadas pelo método dos precursores poliméricos, derivado do método Pechini [6, 7, 14, 57]. Este método consiste em duas etapas de síntese, descritas a seguir.

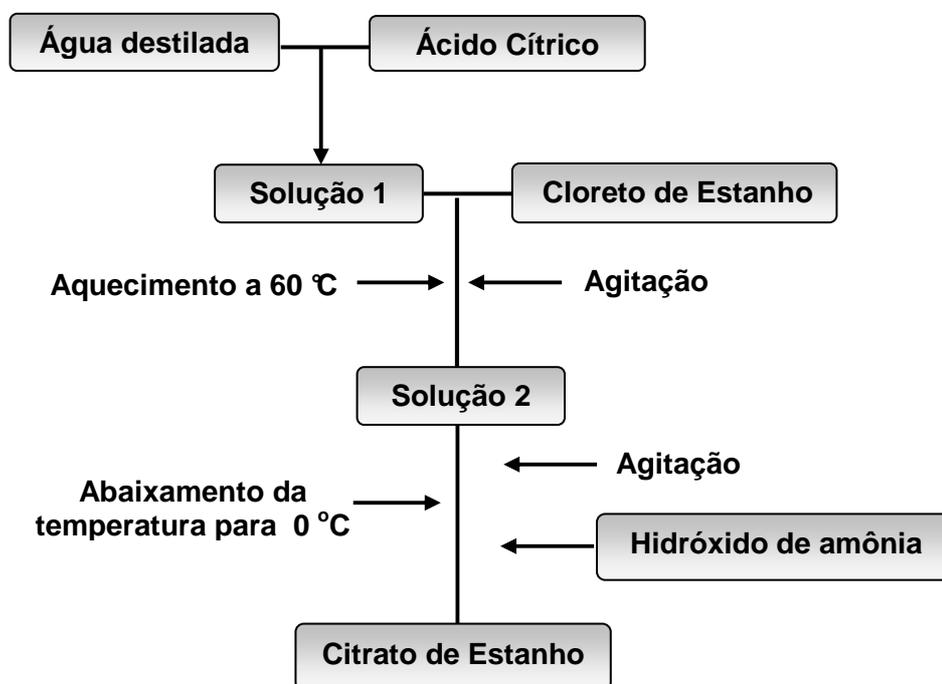
2.2.1- Preparação do Citrato de Estanho

Os reagentes utilizados na síntese do $SrSnO_3$ são descritos na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Reagentes utilizados na síntese do SrSnO_3

Reagentes	Fórmula Química	Pureza (%)	Procedência
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,5	Cargill
Etileno Glicol	$\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$	99,0	Avocado
Nitrato de Estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	99,0	Vetec
Ácido Nítrico	HNO_3	65,0	Dinâmica
Cloreto de Estanho	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9	J.T.Backer

Inicialmente, foi preparado o citrato de estanho, conforme apresentado na Figura 2.1. A relação entre o cloreto de estanho dihidratado e o ácido cítrico foi de 1 mol do cloreto para 3 mols do ácido cítrico.

**Figura 2.1** - Fluxograma da Síntese do Citrato de Estanho.

O primeiro passo foi colocar, em um béquer contendo água destilada sob agitação constante e aquecimento de 60 a 70 °C, a massa de ácido cítrico, calculada estequiometricamente.

No segundo passo, após a dissolução completa do ácido cítrico foi adicionado o cloreto de estanho e, assim como para o ácido, esperou-se haver total dissolução. Posteriormente, o hidróxido de amônio foi adicionado com o auxílio de uma bureta, em um béquer imerso parcialmente em um recipiente contendo água gelada e gelo, a fim de facilitar a precipitação do citrato de estanho. Nesta etapa, foi necessário o controle do pH, utilizando papel indicador, o qual permaneceu menor ou igual a 3, para evitar a hidrólise (formação de $\text{Sn}(\text{OH})_4$) ou Sn metálico.

Após a formação do precipitado branco, citrato de estanho, a eliminação do cloreto foi realizada com sucessivas trocas de água, "lavando" várias vezes o precipitado. Eliminado o cloreto, o precipitado foi filtrado e colocado em estufa a 60 °C / 4 h. A confirmação da eliminação desse cloreto deu-se através de um teste qualitativo do Cloreto, utilizando-se AgNO_3 [66]. Seco, o pó foi desaglomerado e armazenado em um recipiente no dessecador.

2.2.2 - Síntese do SrSnO_3 tratado em diferentes temperaturas:

Após preparação do citrato, foi feita a síntese da resina, como apresentado na Figura 2.2 Em um béquer sob agitação, foi preparada uma solução de citrato de estrôncio obtido a partir do nitrato de estrôncio em solução aquosa (aproximadamente 30 mL de água destilada). Em seguida, foi feita a abertura do citrato de estanho com algumas gotas de ácido nítrico formando uma segunda solução. As soluções foram misturadas sob agitação constante a temperatura de 70 °C. Por fim, foi adicionado o etilenoglicol com razão de etilenoglicol e ácido cítrico igual a 60:40 (em massa).

Depois da adição de todos os reagentes, a solução foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 90 °C, com o objetivo de formar um gel polimérico chamado de resina, que permanece na capela evaporando até a redução do volume inicial a metade para garantir a saída do NO_x gasoso presente na solução. O monitoramento da eliminação do NO_x gasoso foi feito de forma visual, pela formação de um gás de cor marrom.

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

O béquer com a solução foi colocado em um forno tipo mufla para uma calcinação primária a 300 °C por 60 min. Esta calcinação decompõe o polímero dando origem a uma resina expandida, que é constituída por um material semi-carbonizado, denominado precursor. A calcinação primária, apresentada na Figura 2.2, foi realizada de forma gradativa, onde se utilizou uma razão de aquecimento de 10 °C. min⁻¹ e atmosfera de ar estagnado.

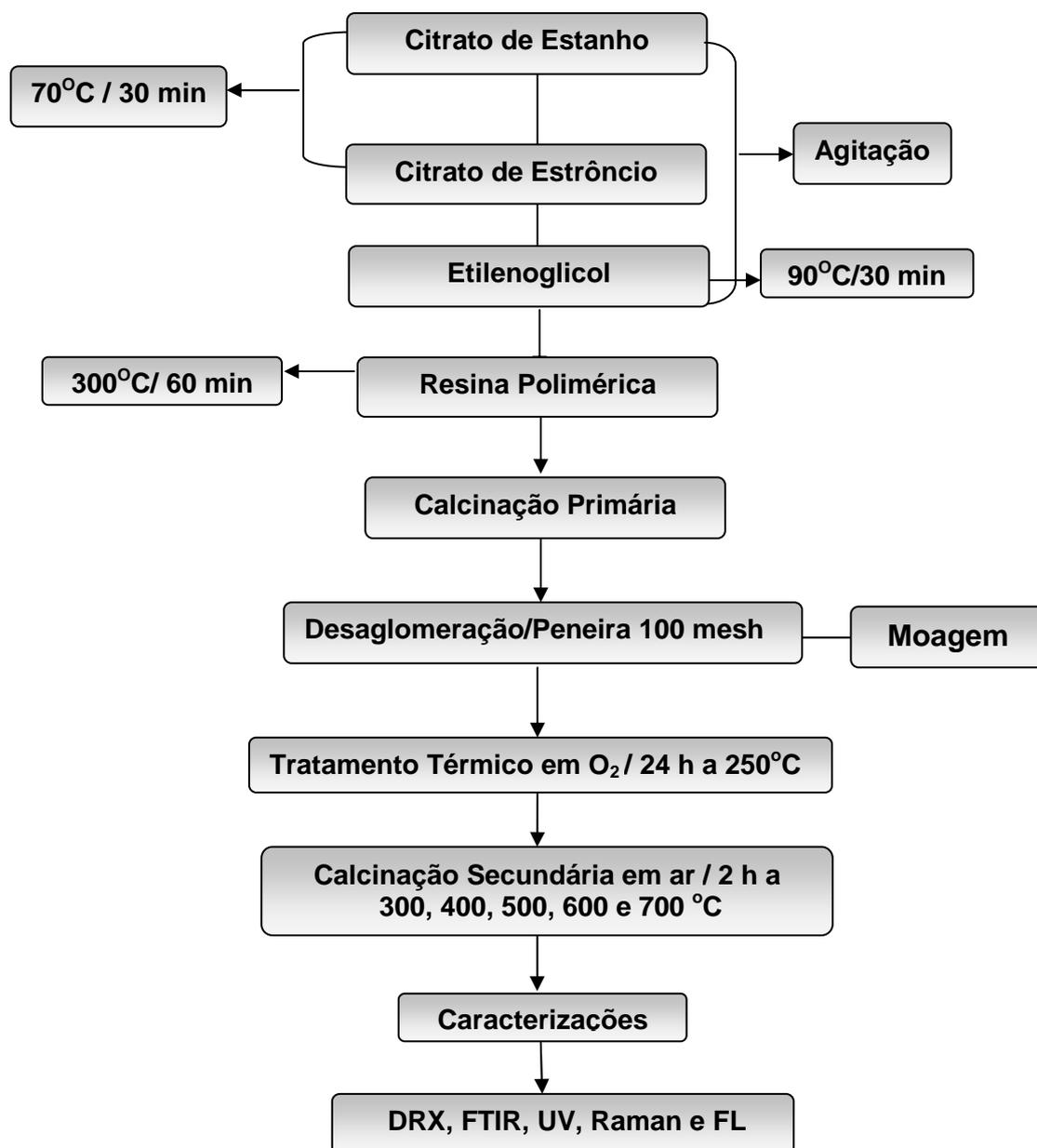


Figura 2.2 - Fluxograma da síntese do SrSnO₃ pelo Método dos Precursores Poliméricos

O precursor foi desagregado com o auxílio de um almofariz e em seguida foi passado em uma peneira de 100 mesh, sendo então, moído em meio alcoólico por 4 horas em moinho do tipo atritor. Após o processo de moagem todos os materiais sintetizados foram tratados a 250 °C por

um período 24 h em atmosfera de oxigênio, em um forno tipo mufla com uma razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}^{-1}$. Em seguida, o material foi calcinado nas temperaturas de 300, 400, 500, 600 e 700 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h em atmosfera de ar estagnado.

As fases presentes nas amostras foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Siemens D-5000 com radiação K_{α} Cu. As análises de espectroscopia de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Bomem, modelo MB 102, utilizando pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química / CCEN na UFPB.

As análises de espectroscopia micro-Raman foram realizadas utilizando-se um triplo-monocromador T-6400 Jobin-Yvon, acoplado a um dispositivo detector de carga (CCD). Durante estas análises, as amostras foram colocadas em um forno TMS 93 (Linkam Scientific Instruments) à temperatura ambiente, indo até 500 $^{\circ}\text{C}$. Foi usado um microscópio ótico com uma lente 50x objetiva para focalizar a linha de 647.0 nm do laser Coherent Innova 70C Ar-Kr que incide na amostra. As análises foram realizadas no departamento de Física da UFSCar.

Os espectros de absorção na região do UV-Visível foram obtidos em um Espectrofotômetro, marca SHIMADZU, modelo UV-2550. Os espectros foram registrados na região de 900 a 190 nm. As análises foram realizadas no Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM), Departamento de Química / CCEN na UFPB.

As medidas de FL foram obtidas através de um Jobin-Yvon U1000 com monocromador duplo acoplado a um foto-multiplicador de GaAs resfriado e um sistema convencional de fotocontagem. O comprimento de onda de excitação do laser de Ar utilizado foi de 488,0 nm, com potência máxima de saída do laser mantida a 20 mW. Todas as medidas foram obtidas a temperatura ambiente. As análises foram realizadas no departamento de Física da UFSCar.

2.3 - Resultados

A Figura 2.3 exibe os padrões de DRX do SrSnO₃ puro, calcinado em diferentes temperaturas.

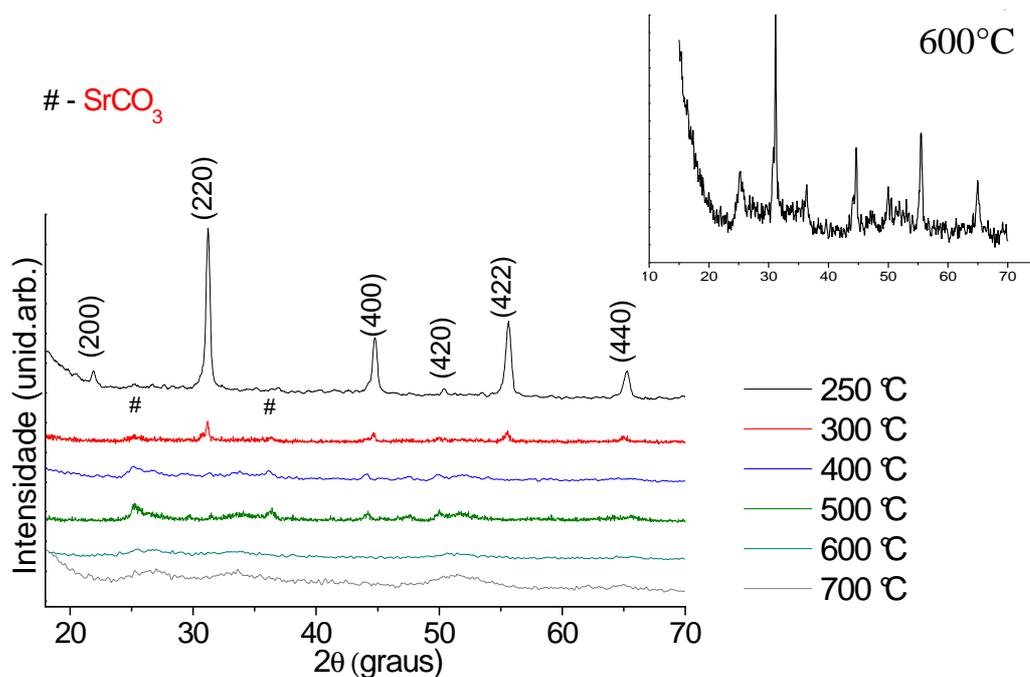


Figura 2.3 - DRX do SrSnO₃ calcinado a diferentes temperaturas

Picos largos, em 25,3; 36,3; 44,0 e 50,0 °, foram observados entre 250 e 600 °C, atribuídos a carbonato de estrôncio (JCPDS 01-1032). Picos da perovskita foram observados apenas após calcinação a 600 °C, com maior definição a 700 °C (JCPDS 77-1798). Observamos que após calcinação a 250 °C, o SrSnO₃ exibiu alta desordem a longo alcance, com um padrão de DRX (Figura 2.3) típico de sistemas desordenados.

Nos espectros de infravermelho das amostras calcinadas a 250 e 300 °C (Figura 2.4), bandas foram observada a 1768, 1633, 1570, 1467, 1388, 1080, 861, 660 e 560 cm⁻¹. Uma banda a 1633 cm⁻¹ foi relacionada com a presença de água. Bandas em 1570 e 1388 cm⁻¹ foram atribuídas a ésteres quelados [67]. A intensidade dessas bandas diminuiu com o

aumento da temperatura. Bandas em 1768, 1467, 1080 e 861 cm^{-1} foram atribuídas à presença de carbonatos [68-69], aumentando de intensidade com a calcinação até 600 $^{\circ}\text{C}$ e diminuindo a 700 $^{\circ}\text{C}$.

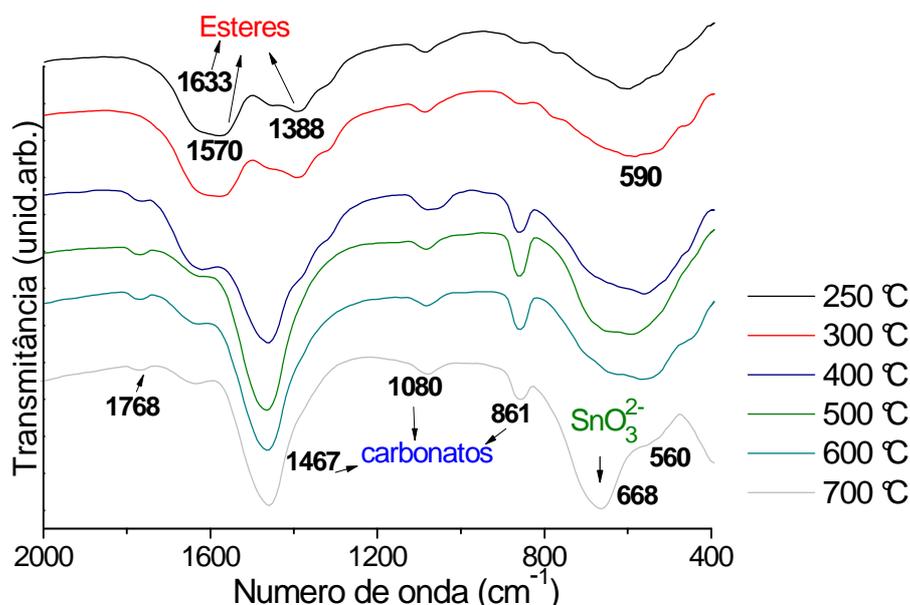


Figura 2.4 - Espectro de infravermelho do SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas.

O perfil das bandas Me-O se modificou com o aumento da temperatura. Após a calcinação a 250 e 300 $^{\circ}\text{C}$, uma banda larga e pequena foi observada a 590 cm^{-1} , podendo ser atribuída ao modo ν_1 . Entre 400 e 600 $^{\circ}\text{C}$, duas bandas de mesma intensidade foram sobrepostas (663 cm^{-1} e 560 cm^{-1}), ambas referentes a ν_1 que, de acordo com Last et al. [70], pode ser observada entre 660 e 550 cm^{-1} (ombro) para a perovskita ortorrômbica de KNbO_3 . A 700 $^{\circ}\text{C}$, a intensidade da banda em 674 cm^{-1} aumentou e a banda a 560 cm^{-1} foi observada na forma de um ombro. O início de mais uma banda é observado a 400 cm^{-1} , atribuída ao modo ν_2 [70]. A presença do modo ν_1 na perovskita indicou que a ordenação a curto alcance da fase inorgânica iniciou a 250 $^{\circ}\text{C}$.

No presente trabalho, o espectro Raman (Figura 2.5) mostra que a organização a curto-alcance ocorre a diferentes temperaturas nas regiões do formador e modificador de rede. Após a calcinação a 250 °C, uma banda larga é observada em torno de 575 cm^{-1} , atribuída à vibração SnO_3 . Estes resultados estão de acordo com os espectros de infravermelho, que mostram que já existe uma pequena ordenação a curto alcance na região do formador, até mesmo com a calcinação a baixas temperaturas (250 °C).

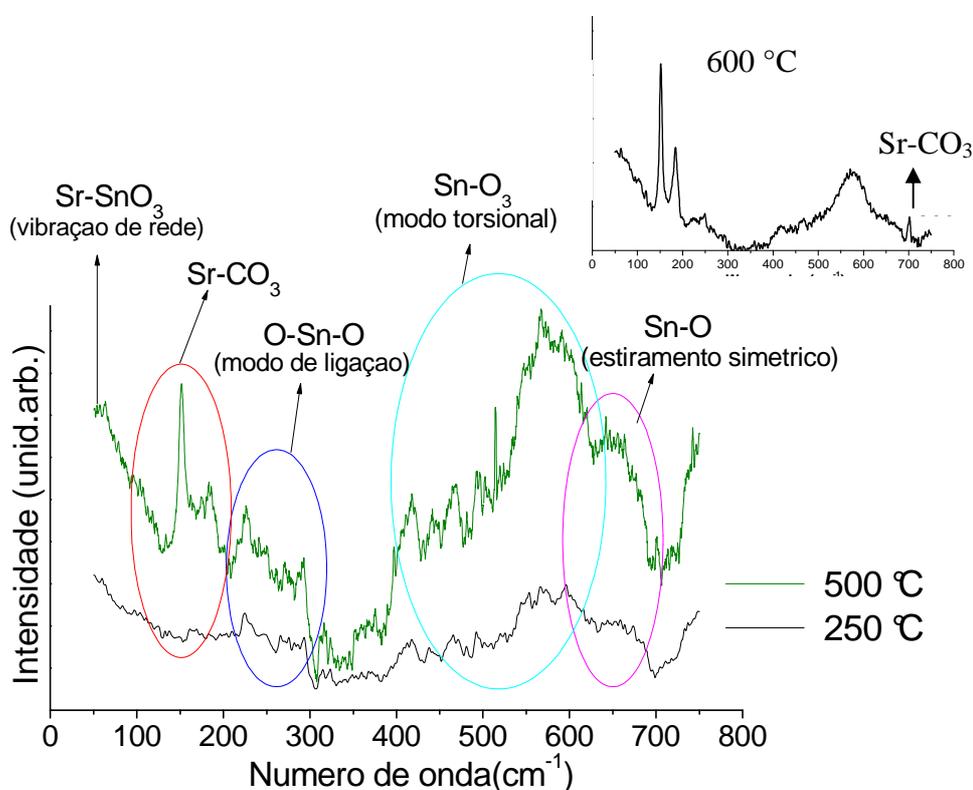


Figura 2.5 - Espectro Raman do SrSnO₃ calcinado a diferentes temperaturas.

Este comportamento é característico do método de síntese. Zampieri et al. [71] realizou uma análise estrutural do citrato de Ti e Pb utilizando técnicas experimentais e simulação mecânico quântica. Seus estudos demonstraram que os citratos apresentam, já em sua fase líquida,

octaedros ligados formados por íons oxigênio e pelo cátion, que se assemelham aos octaedros da célula unitária cristalina do PbTiO_3 . Como consequência, materiais sintetizados utilizando citratos, como no método dos precursores poliméricos, possuem uma memória química relacionada à fase líquida, de modo que a coordenação octaedral em volta do cátion B pode ser observada após as calcinações a baixas temperaturas, como no caso presente.

A ordenação na região do modificador teve início após calcinação a 500 °C , com um pico em torno de 70 cm^{-1} atribuído à vibração Sr-SnO_3 . Uma maior definição na região do modificador e do formador foi observada após calcinação a 600 °C .

Os espectros de absorvância UV-Visível (Figura 2.6) foram medidos para as amostras de SrSnO_3 em função da temperatura de tratamento térmico. Os valores de band gap foram calculados utilizando o método Wood e Tauc [2] (Tabela 2.2).

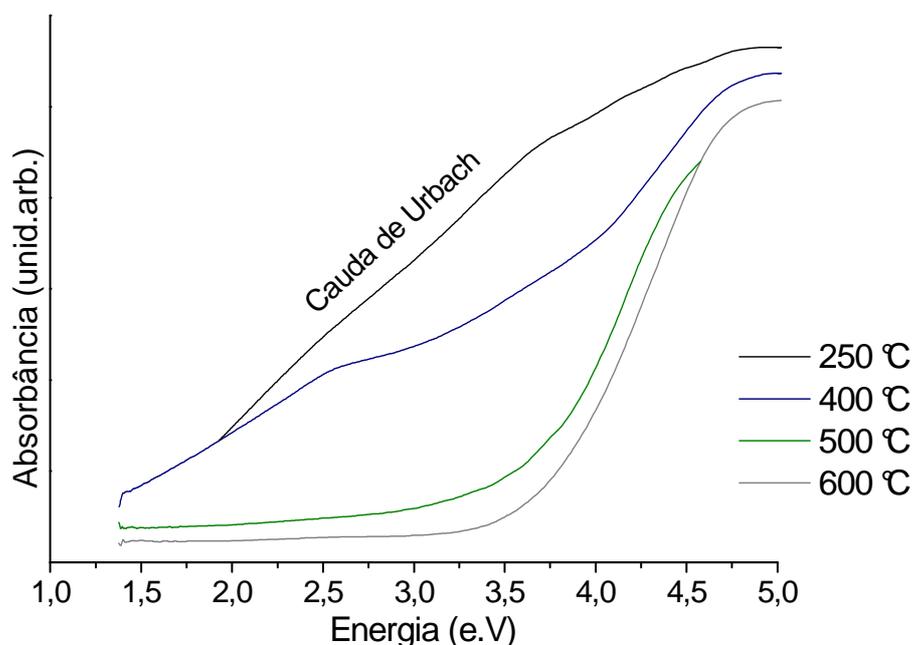


Figura 2.6 - Espectro de UV-Visível do SrSnO_3 calcinado a diferentes temperaturas.

Pequenos valores de *band gap* foram observados para amostras tratadas a 250 e 300 °C, além da presença da cauda de Urbach, indicando que estes materiais possuem elevada desordem a curto alcance, confirmando os espectros de infravermelho e Raman. Uma pequena mudança no perfil do espectro foi observada após calcinação a 400 °C, como indicado pelo aumento no valor do *band gap*. Amostras de SrSnO₃ tratadas entre 500 e 700 °C não possuem cauda de Urbach, apresentando um *band gap* em torno de 4,0 eV, em concordância com os espectros Raman, que indicam uma ordenação a curto alcance da região do modificador após calcinação a 500 °C.

Os espectros de FL do SrSnO₃ medidos à temperatura ambiente são apresentados na Figura 2.7. Uma banda larga luminescente foi observada na região do visível, cujo perfil é típico de processos multifônicos, em que o relaxamento da estrutura ocorre envolvendo vários estados de transição.

As curvas da FL foram deconvoluídas, a fim de avaliar a relação entre a emissão FL e a ordem-desordem do SrSnO₃ (Tabela 2.2). Todas as curvas apresentaram três componentes: verde (máxima em torno de 540 nm), amarela (máxima em torno de 577 nm) e vermelha (máxima em torno de 665 nm).

De acordo com Longo et al., [58], a emissão nas regiões amarelo-vermelho do SrTiO₃, é devido a clusters com vacâncias duplamente ionizada [$TiO_5V_o^{**}$] e [$SrO_{11}V_o^{**}$], inseridos profundamente no *band gap*, enquanto que a emissão nas regiões violeta-azul-verde está associada a clusters [$TiO_5V_o^*$] e [$SrO_{11}V_o^*$], ou seja, ligados a vacâncias monoionizadas levando a defeitos rasos no *band gap*. Para o SrZrO₃, defeitos profundos são devido a clusters do formador [$ZrO_5V_o^{**}$] e [$ZrO_5V_o^*$], e os defeitos rasos são atribuídos a clusters do modificador [$SrO_{11}V_o^{**}$] e [$SrO_{11}V_o^*$] [61-62].

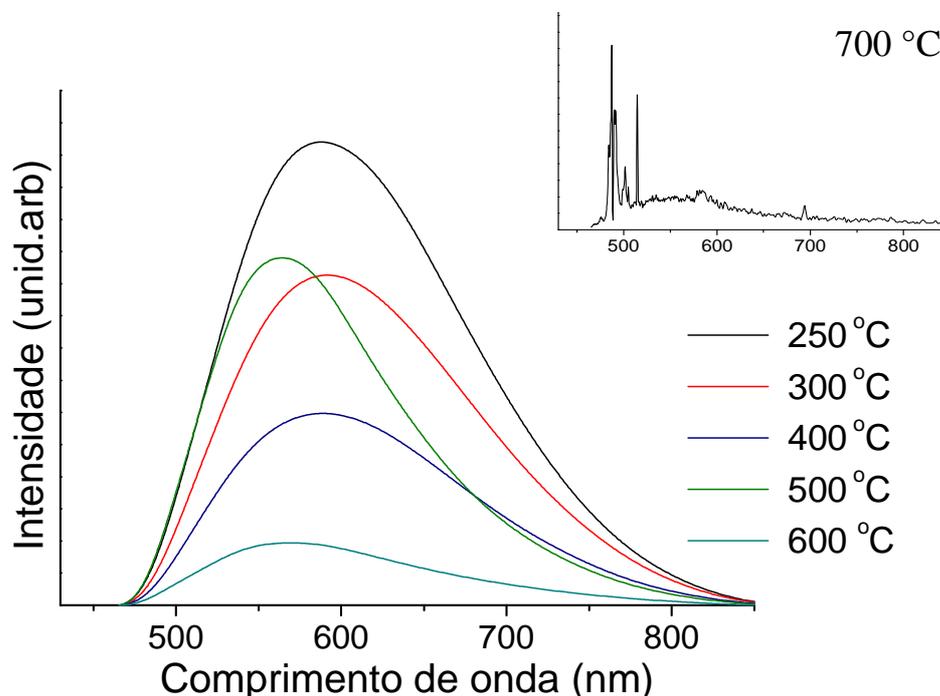


Figura 2.7 - Espectro de FL do SrSnO_3 , pós tratados a diferentes temperaturas.

Tabela 2.2 – Valores de *band gap* e parâmetros ajustados para os três picos da banda larga FL.

T (°C)	Vd			Am			Vm			Gap (eV)
	Centro (nm)	Area (%)	FLQ ($\times 10^6$)	Centro (nm)	Area (%)	FLQ ($\times 10^6$)	Centro (nm)	Area (%)	FLQ ($\times 10^6$)	
250	542	17	2,1	596	39	5,0	666	44	5,0	3,0
300	540	14	1,3	594	39	3,6	666	47	3,6	3,2
400	538	15	0,8	592	40	2,1	665	45	2,1	3,8
500	532	19	1,5	578	44	3,5	647	37	3,5	3,9
600	533	17	0,3	582	42	0,7	660	41	0,7	4,1
700	535	41	0,009	577	45	0,01	625	12	0,01	4,1

* Vd: componente verde; Am: componente amarela; Vm: componente vermelha

De acordo com a Tabela 2.2 foi observada uma tendência de diminuição no comprimento de onda de máxima emissão (aumento de energia) com o aumento da temperatura, para as três componentes, verde, amarela e vermelha. Este comportamento foi atribuído ao aumento da ordem a curto alcance, como evidenciado pelas análises de espectroscopia infravermelho (Figura 2.4), Raman (Figura 2.5) e UV-visível (Figura 2.6) do material.

Em relação à porcentagem de contribuição de cada região de emissão, as variações ocorrem entre 600 e 700 °C para as componentes verde e vermelha e um comportamento quase constante foi observado para a amarela. Enquanto a contribuição da componente vermelha diminuiu de 41 para 12%, a componente verde aumentou de 17 para 41%. Um comportamento semelhante foi observado na FL a temperatura ambiente da perovskita SrZrO₃ [62].

A eficiência quântica da FL (FLQ) foi calculada a partir da área integrada dos dos espectros de emissão, como descrito na literatura [50,60]. Os maiores valores de FLQ foram obtidos para amostras calcinadas a 250 e 500 °C. As maiores temperaturas de calcinação (600 e 700 °C) levaram a menores valores de FLQ. As mudanças nos valores de FLQ podem estar relacionadas com os diferentes tipos e quantidade de defeitos presentes na estrutura após calcinação a diferentes temperaturas.

2.4 – Discussão

A banda larga de FL à temperatura ambiente em semicondutores geralmente está relacionada com a presença de defeitos na estrutura cristalina. Vários trabalhos indicam que as vacâncias de oxigênio são os defeitos principais que dão origem à fotoluminescência.

Para titanatos com estrutura perovskita cúbica, a FL está relacionada à presença de clusters de [TiO₅]-[TiO₆], os quais apresentam

diferença de carga entre eles [51,53]. Recentemente, cálculos teóricos mostraram que emissões em diferentes regiões são também atribuídas a diferentes cargas associadas a vacâncias de oxigênio monoionizadas (V_o^{\bullet}) ou duplamente ionizadas ($V_o^{\bullet\bullet}$), conduzindo, respectivamente, a defeitos rasos (níveis superficiais inseridos *no band gap*) ou defeitos profundos (níveis eletrônicos inseridos profundamente no *band gap*) [58].

Um comportamento ligeiramente diferente foi observado para as perovskitas de zirconatos, com estrutura ortorrômbica. *Clusters* $[ZrO_5]$ – $[ZrO_6]$ ainda são observado, mas os defeitos rasos e profundos são atribuídos a uma desordem na região do modificador e do formador de rede, respectivamente [61]. Como $SrZrO_3$ tem o mesmo comportamento estrutural do $SrSnO_3$, estes defeitos serão considerados para a avaliação da fotoluminescência, no presente caso.

Zhang et al. [10] reportam a FL em perovskita $SrSnO_3$ a 425 nm, a -196 °C. Eles concluíram que a emissão observada é intrínseca, promovida banda-a-banda diferente de absorções causadas por defeitos ou impurezas.

Uma FL a temperatura ambiente na região próxima do infravermelho foi reportada por Mizoguchi et al. [72], no sistema $Ba_{1-x}Sr_xSnO_3$. A presença de diferentes *clusters* complexos é responsável pela introdução de níveis deslocalizados dentro do *band gap*. De acordo com os autores, uma alta distorção ou inclinação do ângulo de ligação entre os poliedros SnO_6 leva a uma alta energia de migração de buraco. Como consequência, uma baixa mobilidade do par elétron-buraco é observada, levando à diminuição da emissão luminescente. Para o $BaSnO_3$ puro, os autores concluíram que a luminescência incomum próxima à região do infravermelho origina-se de um centro de defeitos intrínsecos. O cenário mais provável é que a alta temperatura de tratamento térmico gera vacâncias de oxigênio, que têm suas cargas parcialmente compensadas pela criação de sítios reduzidos Sn^{n+} ($n = +2$).

No presente trabalho, a FL foi observada para SrSnO_3 na região do visível, a temperatura ambiente, sendo que diferentes temperaturas de tratamento térmico levam a diferentes graus de ordem estrutural e conseqüentemente a FL em diferentes regiões. Não encontramos na literatura resultados sobre a FL do SrSnO_3 obtido pelo método dos precursores poliméricos.

Entre 250 e 400 °C, um material altamente desordenado foi obtido. Uma ordem muito pequena foi observada na região do formador de rede, enquanto que nenhuma ordem foi detectada na região do modificador. Considerando os resultados apresentados por Longo et al. [62], nós acreditamos que defeitos profundos estão provavelmente presentes na estrutura levando a um *band gap* pequeno. Como conseqüência, a maior contribuição para FL ocorreu na região do vermelho. Apenas pequenas diminuições nos valores de energia ocorreram entre essas temperaturas, como observado na Tabela 2.2.

A 500 °C, uma maior ordem na região do formador foi observada no espectro de Raman, o que provavelmente diminui a quantidade de defeitos profundos no material, enquanto que grandes quantidades de defeitos rasos ainda estão presentes, como mostrado por Longo et al. [62], para o SrZrO_3 . Acreditamos que um aumento na proporção de $[\text{SnO}_6] / [\text{SnO}_5]$ ocorreu. Como conseqüência, uma diminuição na cauda de *Urbach* e um aumento no valor do *band gap* foram observados. Um importante aumento nas energias de emissão FL foi observado em todas as regiões, além de uma diminuição da contribuição da região do vermelho, associado aos defeitos profundos. Por outro lado, as contribuições nas regiões do amarelo e verde (associadas a defeitos rasos) aumentaram.

Com um aumento adicional na temperatura de calcinação, uma alta ordem a curto e longo alcance foi observada, e o *band gap* óptico aumentou, indicando que muitos defeitos foram eliminados e a fotoluminescência desapareceu. A 700 °C, a contribuição da emissão FL verde alcançou 41% e a vermelha diminuiu para 12%, indicando que a

eliminação de defeitos profundos ocorreu, enquanto que os defeitos rasos ainda estavam presentes em alta quantidade.

Este comportamento está de acordo com os dados da literatura, os quais indicam que uma certa quantidade de ordem com uma certa quantidade de desordem a curto alcance favorece a obtenção de uma elevada FL, de modo que pós totalmente ordenados, ou seja cristalinos, apresentam uma baixa emissão devido à eliminação dos níveis intermediários inseridos no *band gap* [73].

Cabe ainda ressaltar que acreditamos que a fotoluminescência apresentada não está relacionada com a presença dos compostos orgânicos, ou seja, grupos ésteres e carbonatos exibidos nos espectros de infravermelho do material (Figura 2.4), uma vez que os ésteres estão presentes entre 250 e 400 °C, enquanto carbonatos foram formados principalmente a 400 °C. Como as regiões da FL não apresentaram mudanças significativas nestas temperaturas, acreditamos que a FL está relacionada com os óxidos inorgânicos. Além disso, Moreira et al. avaliaram a fotoluminescência de carbonato de bário e não observaram emissão à temperatura ambiente [74].

2.5 - Conclusões

O espectro FL do SrSnO_3 medido a temperatura ambiente, apresenta FL na região do visível. A 250 °C, alguma ordem na região do formador de rede foi observada, como indicado pela presença de uma banda larga no Raman entre 540 e 600 cm^{-1} , enquanto nenhuma ordem foi observada na região de modificador, conduzindo a um material completamente desordenado a longo alcance.

Nessas amostras a FL foi atribuída a defeitos profundos e rasos no *band gap*. A 500 °C, a região do modificador apresentou uma ordem mais elevada, levando ao início do processo de cristalização. Uma diminuição na quantidade de defeitos ocorreu provavelmente os defeitos profundos, com o deslocamento da FL para energias mais altas.

CAPÍTULO III

Síntese de filmes finos SrSnO_3 por deposição laser pulsado: influência do substrato e temperatura de deposição

Resumo

Filmes finos de SrSnO_3 foram preparados por deposição a laser pulsado em sílica amorfa e em monocristalinos de safira-R, LaAlO_3 -100 e SrTiO_3 -100. Filmes epitaxiais de elevada qualidade orientados em (100) foram obtidos em LaAlO_3 e SrTiO_3 , enquanto que um filme texturizado foi observado para a deposição em safira R a 700 °C. Filmes amorfos foram obtidos em sílica, mas um pós tratamento térmico a 800 °C promoveu a cristalização do filme com orientação randômica. A variação da temperatura de deposição mostrou característica epitaxial em substrato SrTiO_3 a 650 °C, enquanto que a 600 °C a cristalização não foi observada. A influência do substrato e da temperatura de deposição foi confirmada por microscopia eletrônica de varredura e microscopia de força atômica.

3.1 - Introdução

Estanatos de alcalino terrosos ASnO_3 (A = Ca, Sr ou Ba) têm estrutura perovskita, sendo bastante utilizados devido as propriedades dielétricas e semicondutoras, levando a várias aplicações tais como, capacitores termicamente estáveis e sensores de umidade [1,2]. As propriedades fotoluminescentes e fotocatalíticas destes compostos também foram estudadas [2].

A literatura reporta a preparação de pós de SrSnO_3 obtidos principalmente pelo método de reação no estado sólido, porém como este material também foi obtido por outros métodos de preparação, tais como precipitação, sol-gel e método dos precursores poliméricos [1-2,7,14,75].

Poucos trabalhos foram encontrados sobre síntese de filmes finos de SrSnO_3 , necessários no processo de miniaturização e integração de dispositivos. SrSnO_3 foi utilizado como camada isolante na preparação de estruturas multicamadas para crescimento de supercondutores $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) de elevada temperatura crítica [76-78]. Visando estas aplicações, as sínteses de filmes de SrSnO_3 foram investigadas por *rf magnetron sputtering* e deposição laser pulsado (PLD) em substratos de MgO e La-YBCO [18,76]. Além disso, a literatura também reporta a síntese de epitaxiais transparentes e condutores de SrSnO_3 dopado com Sb por PLD em substrato de SrTiO_3 -100 [20].

O propósito deste trabalho foi sintetizar filmes finos de SrSnO_3 em vários substratos por PLD. A influência da natureza do substrato e o efeito da temperatura de deposição sobre as características estruturais e microestruturais dos filmes foram investigadas.

3.2 - Procedimento Experimental

3.2.1- Preparação dos alvos

Os alvos de SrSnO_3 foram preparados pelo método de reação no estado sólido a partir de uma mistura estequiométrica de 4,0633 g de SrCO_3 (Fabricante MERCK, pureza 99%) e 4,1475g de SnO_2 (Fabricante ALDRICH, pureza 99,9%). Em seguida o material foi submetido a um processo de moagem utilizando um moinho de bolas planetário material ágata (contendo 1 bola grande, 2 bolas médias e 1 bola pequena), atritado-se com rotação de 70 rpm durante 25 min. Após processo da moagem, o material foi prensado na forma de uma pastilha e calcinado a 1000 °C por 8 h em forno tipo mufla para cristalizar a fase desejada com taxa de aquecimento de 5 °C por min. Após calcinação primaria o material foi desaglomerado e submetido a análise de DRX. Em seguida, o pó foi novamente moído mantendo-se as mesmas condições do processo de moagem inicial. Novas pastilhas são preparadas com sinterização em forno mufla a 1100 °C por 8 h. A difração de raios-X (DRX) realizada no alvo confirmou a presença do SrSnO_3 monofásico, como desejado.

3.2.2 - Preparação dos substratos

Antes do processo de deposição dos filmes, os substratos SrTiO_3 -100 (STO), LaAlO_3 -100 (LAO) e safira-R (Al_2O_3) e SiO_2 , foram preparados da seguinte forma:

Os substratos foram colocados em um béquer contendo solução de acetona e submetidos ao ultrassom durante 5 minutos, depois foram transferidos para outro béquer contendo solução de isopropanol e submetidos ao ultrassom por mais 5 minutos. Em seguida, com o auxílio de uma pinça, os substratos foram secos com uma pistola de ar quente profissional (Steinel HL 1810S). Após secagem, os substratos foram

fixados em placas de aço (previamente polidas com auxílio de uma lixa) com laca de prata (fixados no centro da placa) e colocados em uma estufa a 80 °C durante 2 h para secagem da laca.

3.2.3 - Deposição dos filmes finos

Os filmes finos foram preparados por PLD por 20 min sob pressão de oxigênio de 0,3 mbar em sílica amorfa (SiO_2) e em substratos monocristalinos, SrTiO_3 -100(STO), LaAlO_3 -100 (LAO, cuja orientação refere-se à sub-célula pseudo-cúbica que é comumente utilizada, sendo que o LAO é trigonal) e safira-R (Al_2O_3). As deposições foram realizadas usando um laser de KrF excimer (Tuilaser Excistar, $\lambda = 248$ nm, $\nu = 2$ Hz, 210 mJ/ pulso) principalmente a 700°C, mas deposições a temperaturas mais baixas também foram experimentadas em STO e Al_2O_3 . A distância entre o substrato e o alvo foi ajustada em 45 mm. Estas condições permitiram a obtenção de filmes com espessura de 250 a 325 nm.

As características estruturais dos filmes foram analisadas por DRX: varreduras padrão θ - 2θ foram realizadas com um difratômetro Bruker D8 de dois ciclos usando um monocromador com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$. O ω -*scans* (para estudo da qualidade cristalina) e ϕ -*scans* (para estudo da ordenação no plano) foram registrados em um difratômetro Bruker D8 Advance de 4-ciclos, operando com a radiação Cu K_{α} .

As microestruturas dos filmes finos foram observadas em um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FE-SEM, Jeol 6301-F) operado em baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) para limitar o efeito de carga e alcançar uma elevada resolução sem a necessidade de metalização da superfície. A rugosidade da superfície foi estimada usando um microscópio de força atômica (AFM, Veeco D3100, Nanoscope V) em modo contato com um Nano silicone World Pointprobe NCH.

Todas os filmes e as análises acima foram realizadas no grupo de "Chimie du Solide et Materiaux", no laboratório "Sciences Chimiques de Rennes", Universidade de Rennes-I, França.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1 - Influência do substrato

Os padrões de DRX θ - 2θ dos filmes depositados a 700 °C em diferentes substratos são apresentados nas Figuras 3.1a e 3.1b.

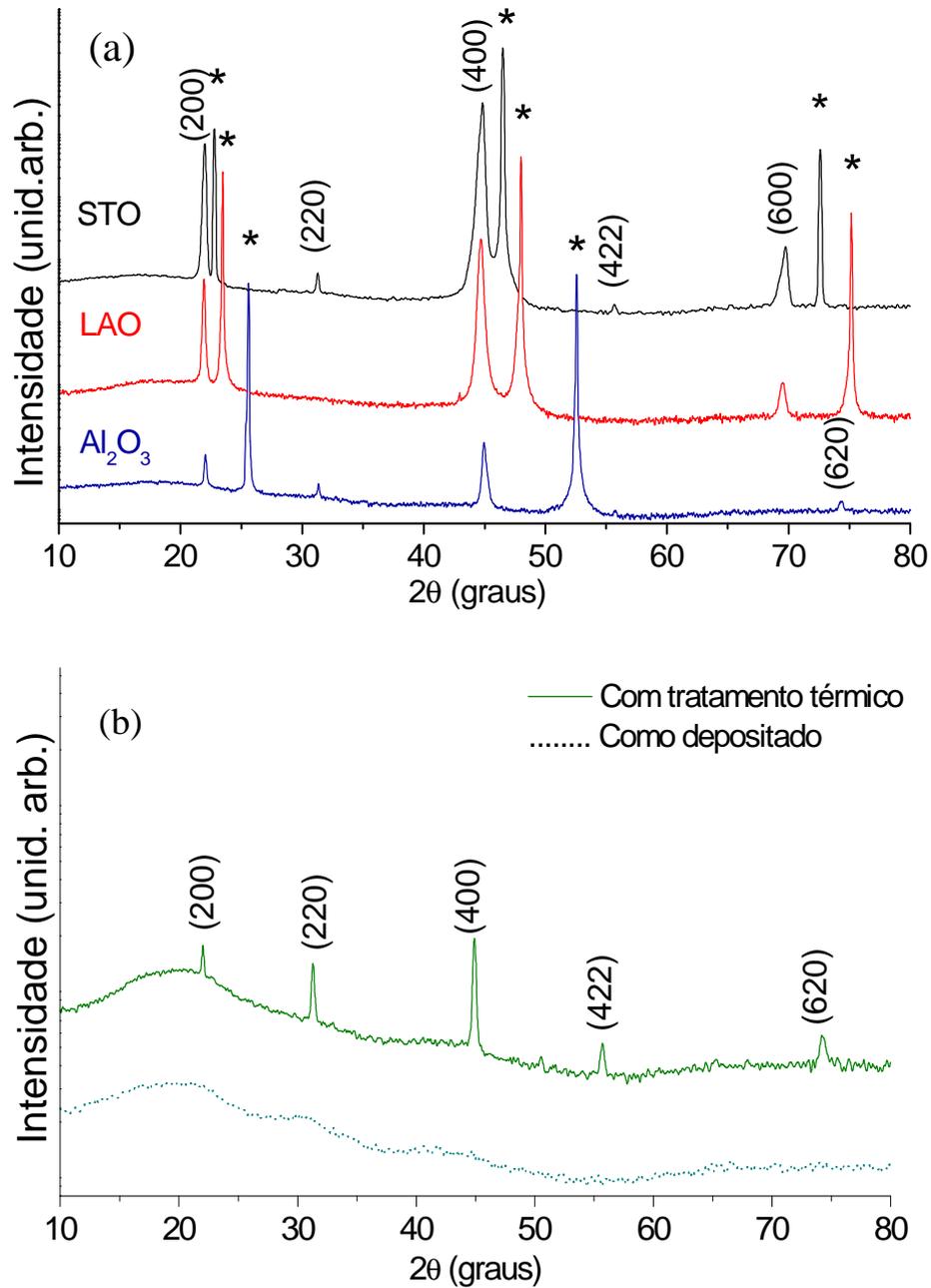


Figura 3.1 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos de SrSnO₃ depositados a 700 °C em substratos monocristalinos (a) e em sílica amorfa (b). Símbolo * refere-se aos picos do substrato.

Todas as amostras apresentam fase única de SrSnO_3 e todos os picos foram indexados com célula unitária $a = 8.0682 \text{ \AA}$ (JCPDS 22-1442). Em substrato de sílica, foi necessário um pós-tratamento térmico a $800 \text{ }^\circ\text{C}$ para promover a cristalização do filme (Figura 3.1b). Apesar de o substrato ser amorfo, observa-se certa orientação preferencial na direção 100. Em contraste, os filmes depositados em substrato monocristalino exibem um crescimento preferencial orientado no plano (100), sendo mais evidente para os filmes depositados em LAO e STO. Os ω -scans foram realizados em volta do pico (400) do SrSnO_3 confirmando um crescimento orientado: $\Delta\omega = 0,68^\circ$ em LAO (Figure 3.2a) e $\Delta\omega = 0,22^\circ$ em STO (Figura 3.2b). Os valores baixos registrados para o filme depositado em STO pode ser atribuído à maior proximidade de parâmetro de rede filme-substrato (*mismatch* de 6,4 % em LAO e 3,2 % em STO. O *mismatch* será definido no capítulo IV, este permite uma comparação quantitativa entre os parâmetros de rede filme-substrato). Além disso, investigações no plano revelam um crescimento epitaxial para ambos os filmes, como observado na Figura 3.2c e Figura 3.2d. A presença de quatro picos espaçados em 90° nos padrões do φ -scan está de acordo com a assinatura da estrutura cúbica.

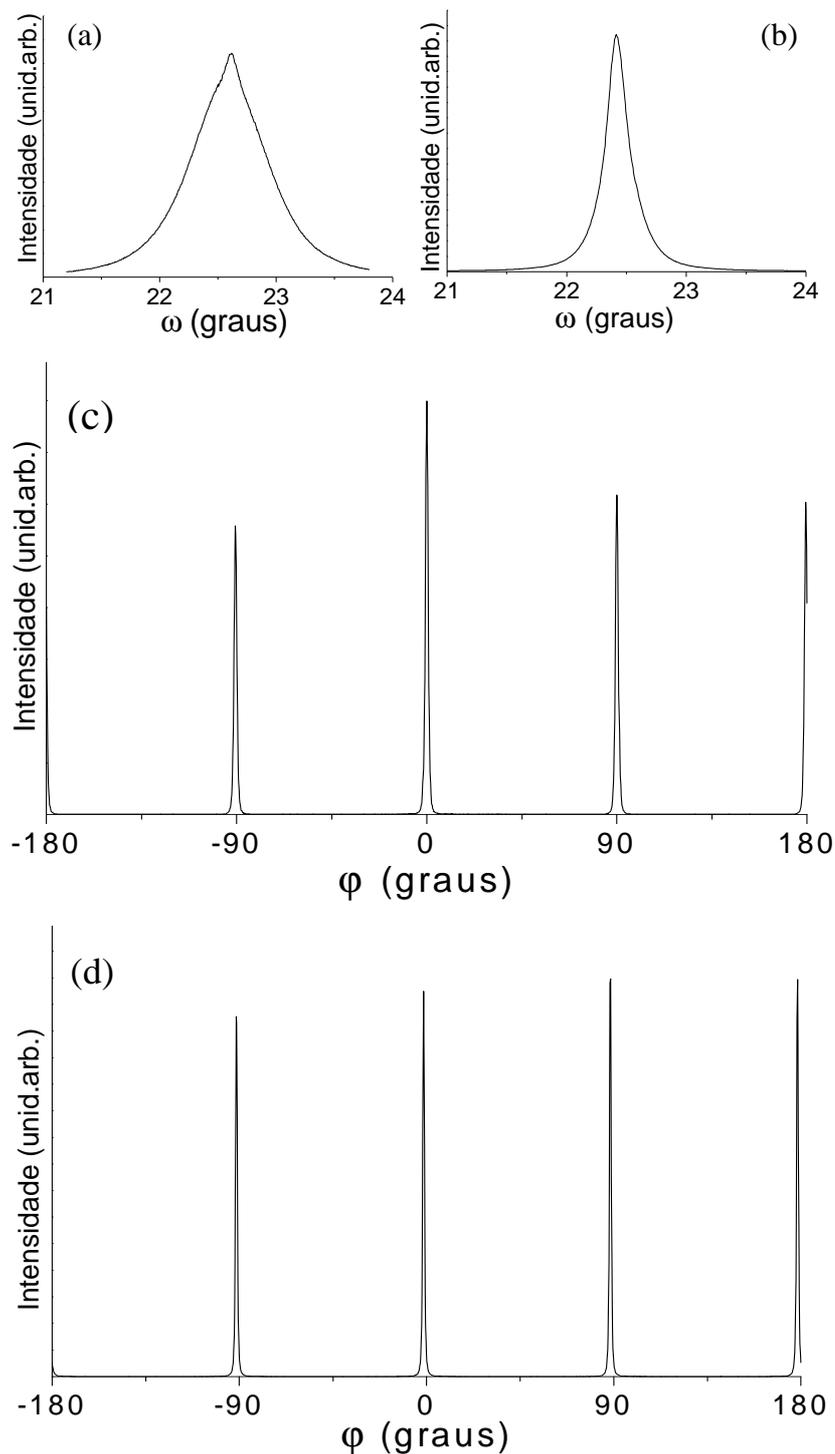


Figura 3.2 - Padrões de DRX dos filmes finos de SrSnO₃ depositados a 700°C: ω -scan do SrSnO₃ em LAO em torno do pico (400) (a) e em STO (b) e ϕ -scan do SrSnO₃ em LAO no plano de reflexão (220) (c) e em STO (d).

Liu et al. [20] obtiveram filme de SrSnO_3 dopado com Sb, com crescimento orientado (h00) depositado por PLD em (100) SrTiO_3 . O ω -*scans* levam a valores de $\Delta\omega = 0,036^\circ$ muito baixos comparados com o $\Delta\omega = 0,22^\circ$ obtido no presente trabalho, que pode ser atribuído à menor espessura do filme (80 nm comparado a 290 nm de nossa amostra), ou a um possível efeito da dopagem com Sb.

No presente trabalho, um crescimento texturizado foi evidenciado apenas em substrato de safira, com crescimento orientado (h00). O filme apresentou, além disto, picos muito fracos correspondente aos planos (220), (422) e (620), e o (200) e (400). O *rocking curve* registrado para o ultimo, apresentam bandas muito largas (maiores que 10°), indicando uma estrutura tipo mosaico. Também não houve ordenação no plano, como mostrado pelo resultado de *phi-scan*. Este comportamento é muito similar ao dos filmes de $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ crescido em safira-R [79] sendo esse efeito decorrente de uma grande diferença no parâmetro de rede filme/substrato, o chamado *mismatch* ou *misfit* (Equação 2). Além da distorção superficial da rede do substrato safira (rede na forma de um losango com: $a' = 3.50 \text{ \AA}$ e $\alpha' = 86^\circ$ entre os vetores $[2\bar{2}1]$ e $[4\bar{2}1]$, no plano).

$$f = \frac{a_{\text{filme}} - a_{\text{substrato}}}{a_{\text{substrato}}} \quad (2)$$

Onde: α (comprimento dos lados da célula unitária) é o parâmetro de rede filme e substrato no plano de crescimento. Vale lembrar que o cálculo do *mismatch* é uma comparação quantitativa entre os parâmetros de rede (filme-substrato) [80].

Todos estes resultados mostram claramente uma forte influência do substrato nas propriedades estruturais dos filmes. Deve-se ressaltar que

não foi reportado na literatura filmes de SrSnO_3 depositado em sílica, safira ou LaAlO_3 .

A Figura 3.3 apresenta as imagens FE-SEM do SrSnO_3 crescido em diferentes substratos. Todos os filmes são homogêneos e livres de fissuras.

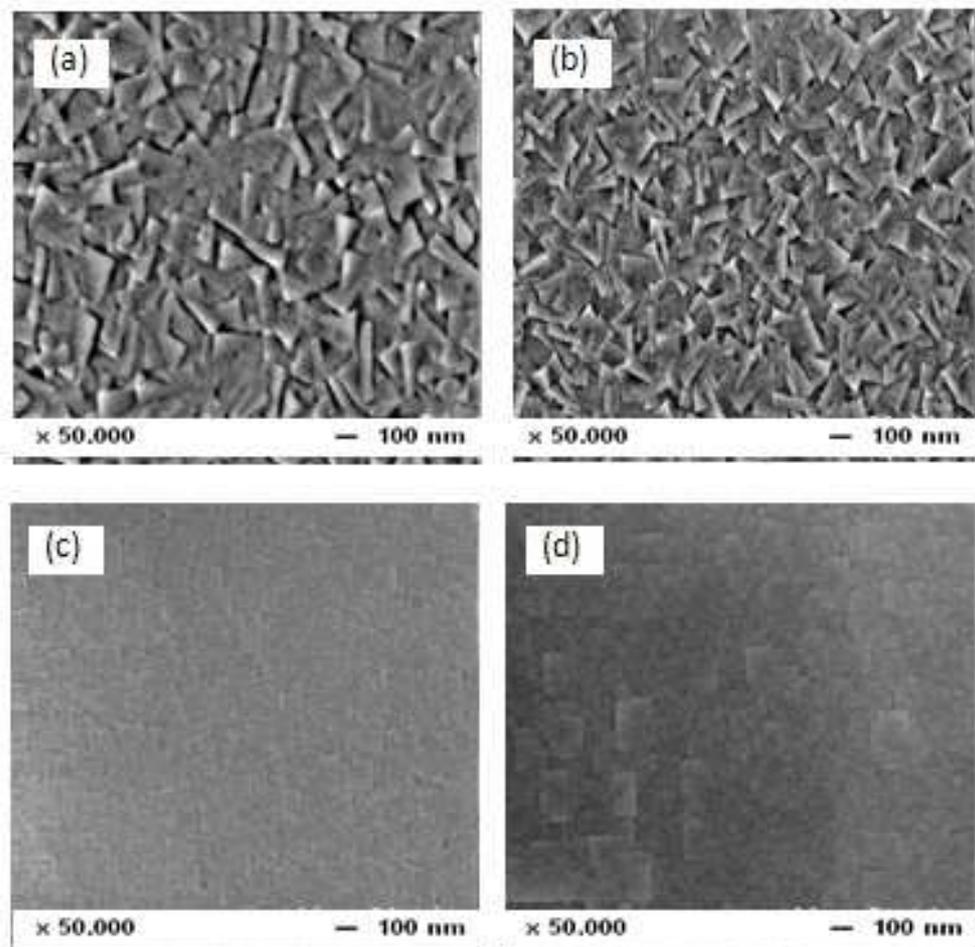


Figura 3.3 - Imagens FE-SEM dos filmes SrSnO_3 depositados a 700°C em SiO_2 após tratamento térmico a 800°C (a), em Al_2O_3 no plano-R (b), $\text{LAO}(100)$ (c) e $\text{STO}(100)$ (d).

Uma microestrutura similar com grãos sem orientação no plano foi observada para os filmes depositados em sílica e safira, corroborando com os resultados de DRX. Em contraste, grãos quadrados e bem orientados,

com tamanho em torno de 100 nm, podem ser observados em LAO e STO, refletindo o crescimento epitaxial sobre estes substratos. Estes resultados destacam a forte correlação entre as características estruturais e a microestrutura dos filmes, controlada pela estrutura e orientação do substrato.

3.3.2 - Efeito da temperatura de deposição

A influência da temperatura de deposição foi também investigada em substrato de STO e Al_2O_3 (Figura 3.4). Como mostra a Figura 3.4a, o filme depositado em STO a 600 °C é amorfo, mas a 650 °C a sua cristalização foi obtida. Podemos enfatizar que, a 650 e 675 °C, observamos apenas picos com orientação h00 indicando um fator *Lotgering* [81] $f_{(h00)} = 1$, enquanto que picos adicionais (220) e (422) apareceram a 700 °C; estas orientações secundárias são de baixa intensidade, de modo que o $f_{(h00)}$ decresce apenas para 0,99.

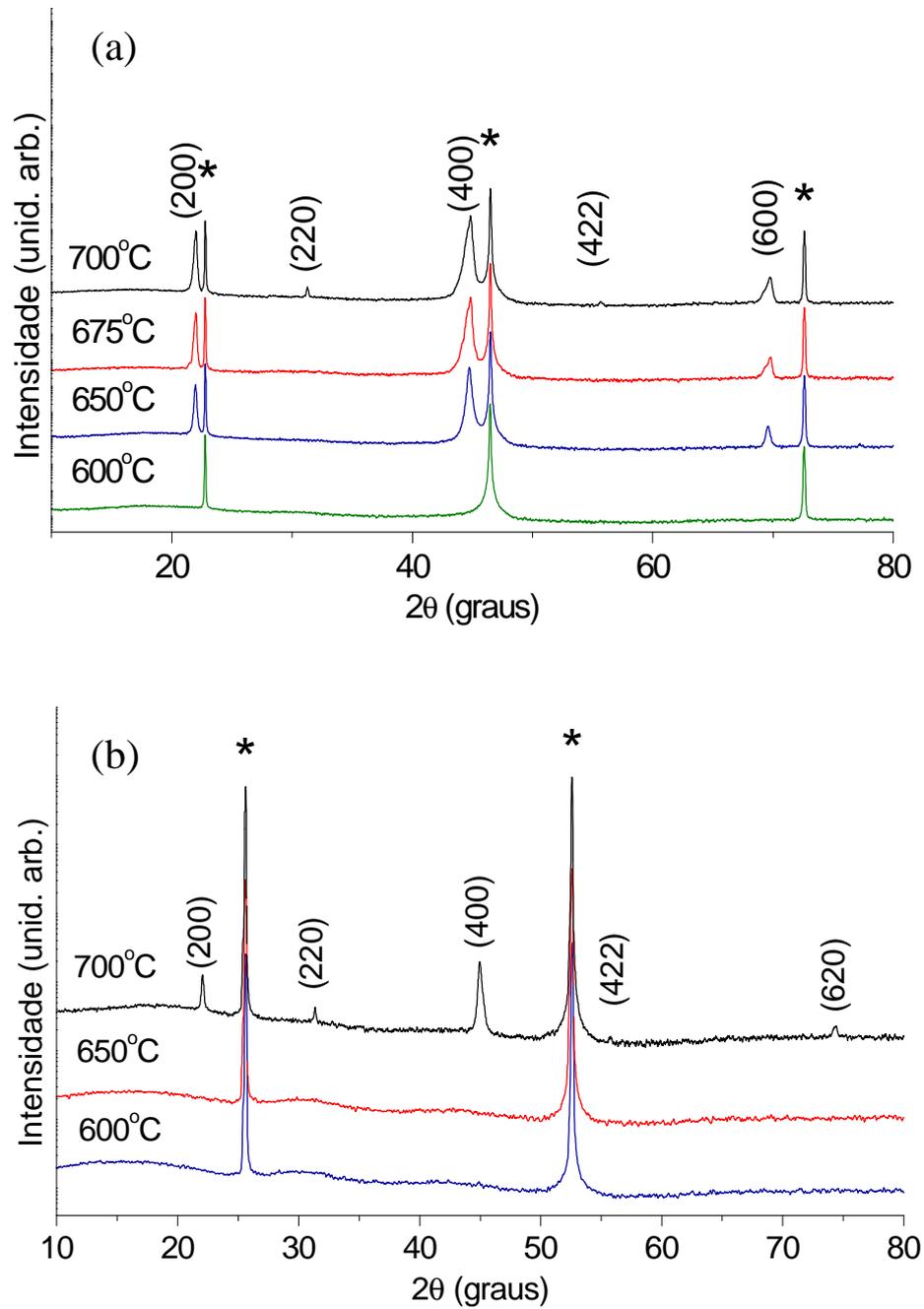


Figura 3.4 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos de SrSnO₃ depositados a diferentes temperaturas em STO (a) e em Al₂O₃ no plano-R (b). Legenda: * refere-se aos picos do substrato.

O ω -scan realizado em torno do pico (400) do SrSnO₃ crescido em substrato de STO a 650 °C, confirmou um crescimento altamente orientado e como esperado, o aumento da temperatura eleva a qualidade cristalina, como ilustrado na Figura 3.5.

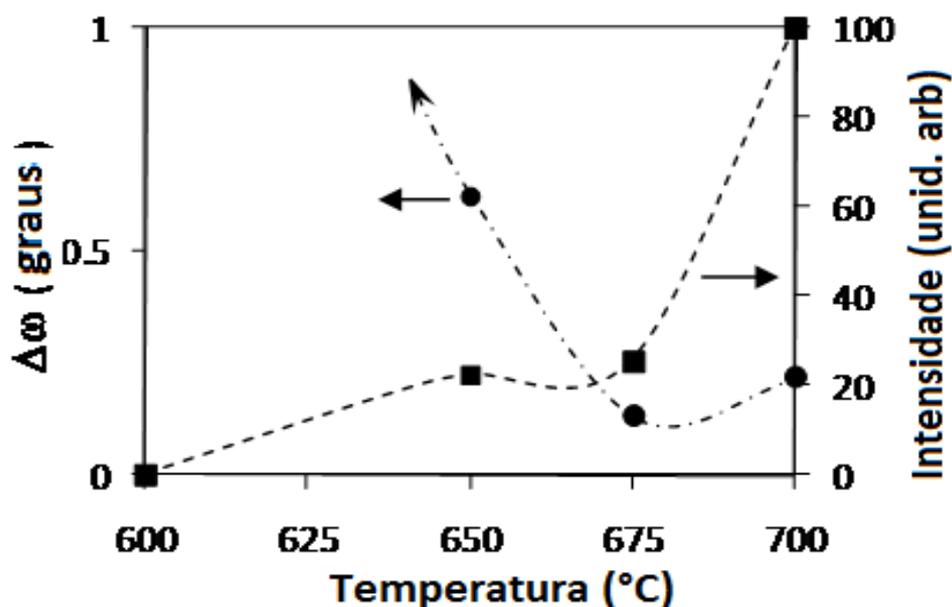


Figura 3.5 - Variação da qualidade cristalina do filme SrSnO₃ crescido em STO(100) com a temperatura de deposição, avaliado a partir dos valores $\Delta\omega$ fora do plano e intensidade do pico 400.

A intensidade do pico de (400) do SrSnO₃ apresenta um aumento acentuado entre 675 °C e 700 °C (Figura 3.5). Por sua vez, o $\Delta\omega$ diminuiu de 0,62 para 0,22 entre 650 a 700 °C, um leve aumento do $\Delta\omega$ entre 675 °C e 700 °C foi observado (Figura 3.5), o que pode estar relacionado ao aparecimento das fases secundárias que até mesmo em concentração muito baixa, pode perturbar o crescimento orientado (h00) e aumentar a formação de mosaicos. A confirmação da elevada qualidade de ordenação no plano, ou seja, do crescimento epitaxial, foi também deduzida a partir

dos padrões φ -scan, inclusive para o filme depositado a 650 °C (Figura 3.6).

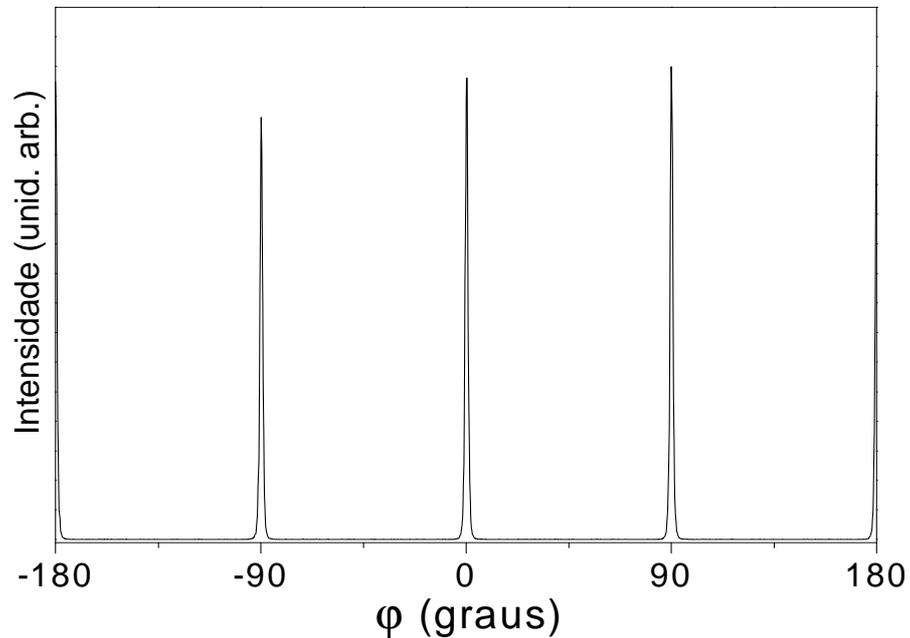


Figura 3.6 - Padrões de DRX (φ -scan) realizado no filme de SrSnO_3 depositado a 650 °C em substrato $\text{STO}(100)$, utilizando o plano de reflexão (220).

Liu et al. também observaram um crescimento orientado (h00) do SrSnO_3 dopado com Sb (espessura de 80 nm) depositado em $\text{STO}(001)$ por PLD a 600 °C [20]. Uma tendência similar aos presentes resultados foi observada por estes autores em relação à evolução da qualidade estrutural em função da temperatura. Em contraste ao STO , filmes cristalinos em Al_2O_3 foram apenas obtidos a 700 °C (Figura 3.4b), mostrando que a temperatura de síntese depende do substrato utilizado na deposição. Estes filmes apresentaram principalmente orientação h00 com fator *Lotgering* $f_{(h00)} = 0,34$, com uma notável quantidade de grãos orientados no plano 220 e uma pequena quantidade orientada em 422 e 620. Nenhuma ordenação no plano foi observada.

As microestruturas dos filmes depositados em STO foram observadas por SEM e AFM, como apresentadas na Figura 3.7 e Figura 3.8

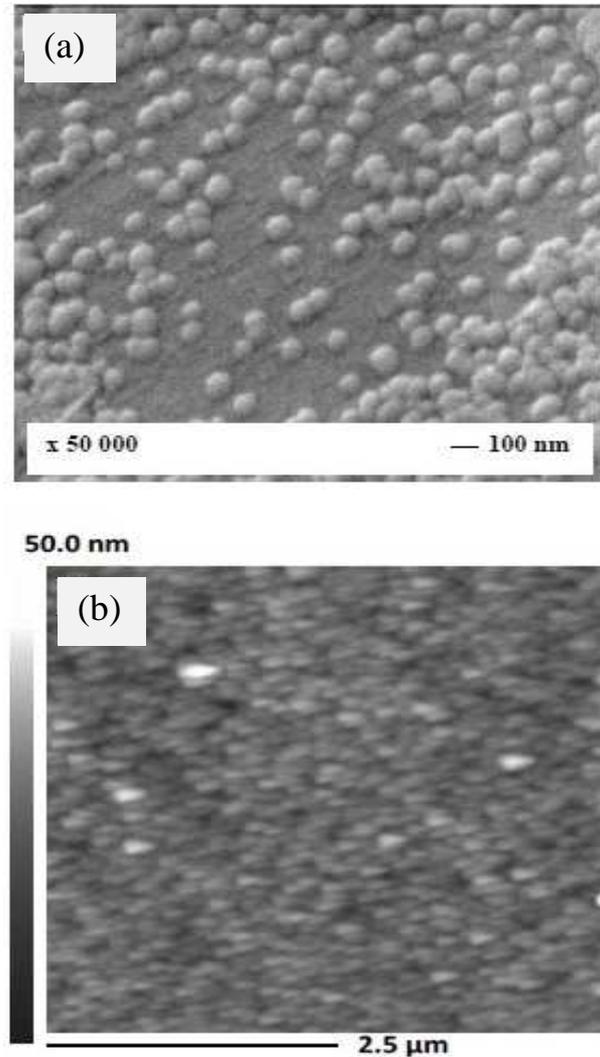


Figura 3.7 - Filme de SrSnO₃ depositado em substrato STO (100) a 650 ° C (espessura: 250 nm): imagens FE-SEM (inclinada a 45°) (a) e observações AFM em 2d (5x5 μm^2) (b).

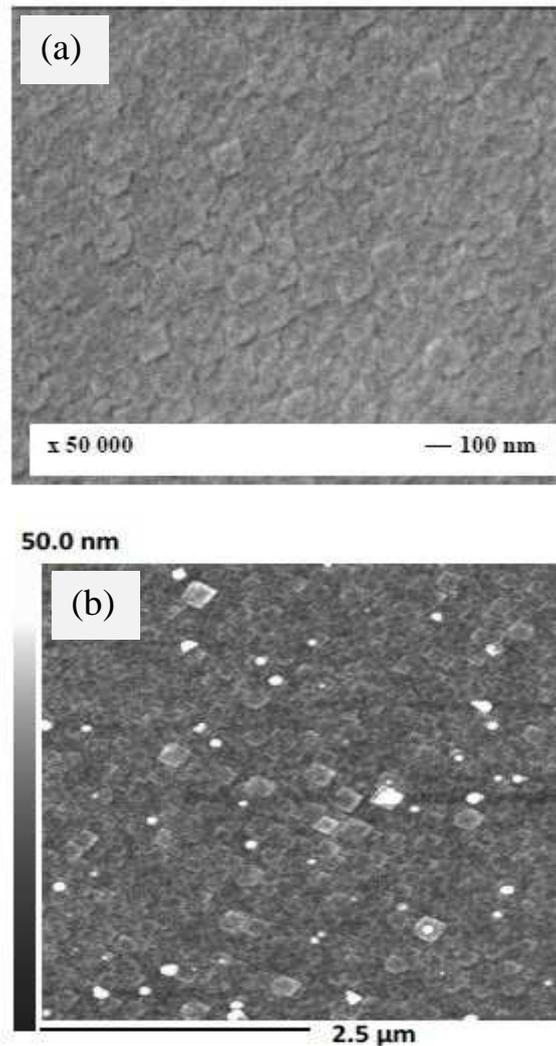


Figura 3.8 - Filmes de SrSnO_3 depositado em substrato STO(100) a 700°C (espessura: 290 nm): imagens FE-SEM (inclinada a 45°) (a) e observações AFM em 2d ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$) (b).

Uma modificação significativa da morfologia foi observada com o aumento da temperatura. A 650°C , uma microestrutura heterogênea foi obtida, com grãos esféricos sobre a superfície de morfologia quadrada. Com aumento da temperatura para 700°C , uma microestrutura homogênea foi alcançada, formada apenas por grãos quadrados. Ambos os filmes apresentaram uma superfície lisa (Figuras 3.7 e 3.8): $R_{\text{RMS}} = 2,9$ e $3,4$ nm a 650°C e 700°C , respectivamente, para $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ de área analisada ($R_{\text{RMS}} = 6,2$ e $4,6$ nm respectivamente, para $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ de área analisada).

3.4 - Conclusões

Nós evidenciamos neste trabalho uma forte influência do substrato e da temperatura de deposição nas características estruturais e microestruturais do filme SrSnO_3 crescido por deposição laser pulsado. A 700°C , filmes epitaxiais e orientados em (h00) foram obtidos em STO e LAO ($\Delta\omega = 0,22^\circ$ e $0,68^\circ$, respectivamente). Esta epitaxia foi observada em STO a 650°C , enquanto que a 600°C a cristalização do filme não foi observada. Um crescimento texturizado foi observado em Al_2O_3 -R. Em sílica, um tratamento térmico posterior a 800°C foi necessário para promover a cristalização com orientação randômica, como esperado. Uma microestrutura similar foi obtida em Al_2O_3 e sílica, enquanto que grãos bem orientados com morfologia quadrada foram observados em STO e LAO a 700°C . Para temperaturas mais baixas de deposição, grãos esféricos sobre a superfície de morfologia quadrada foram observados em STO. No entanto, os filmes apresentaram uma superfície lisa, que independe da temperatura de deposição.

CAPÍTULO IV

Ordem-desordem a curto e longo alcance em filmes finos de SrSnO_3 e CaSnO_3 obtidos pelo método de deposição de solução química.

Resumo

Filmes de ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) foram preparados por deposição de solução química, baseada no método dos precursores poliméricos, em vários substratos monocristalinos tais como Safira-R (Al_2O_3 orientada no plano 012) Safira-C (Al_2O_3 orientada no plano 006) e $\text{SrTiO}_3(100)$ a diferentes temperaturas. Os filmes foram caracterizados por Difração de Raios-X (θ - 2θ , ω - e ϕ -scans), Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia de Força Atômica, espectroscopia Micro-Raman e fotoluminescência. Filmes epitaxiais de SrSnO_3 e CaSnO_3 foram obtidos em SrTiO_3 com elevada qualidade cristalina. A elevada simetria a longo alcance promove uma desordem a curto alcance gerando a fotoluminescência dos filmes epitaxiais. Em contraste filmes depositados em safira exibem crescimento policristalino (exceto para o filme depositado em safira C) sem emissões significativas, independente da orientação do substrato. O modificador de rede (Ca ou Sr) influencia no processo de cristalização dos filmes. A microestrutura dos filmes sofre forte influência da natureza do substrato (safira ou SrTiO_3) e também do modificador de rede no caso de substrato de safira.

4.1 – Introdução

Uma rota atrativa para a síntese de filmes finos é a deposição por solução química (CSD, do inglês *chemical solution deposition*). Esta técnica consiste na deposição de solução por *dip* ou *spin coating* e tem como vantagens grande área de deposição e controle da estequiometria, temperatura de processamento relativamente baixa, utilização equipamentos simples [79]. A literatura reporta a preparação de filmes finos de perovskitas por este método, como os titanatos (SrTiO_3 [51,82], $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ [83, 84], $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ [85]), manganatos ($\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ [86], $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ [87]), niobatos (KNbO_3 [88], K,NaNbO_3 [89]) e tantalatos ($\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ [79], KTaO_3 [90]).

Outros materiais interessantes são os estannatos de metais alcalinos terrosos, ASnO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$), que apresentam propriedades dielétricas e semicondutoras importantes, favorecendo sua aplicação como sensores de umidade, capacitores termicamente estáveis e baterias de íon lítio [1-3]. Estes estannatos pertencem à família perovskita, sendo que pode ocorrer uma inclinação entre seus octaedros dependendo do caráter covalente do cátion A. Um exemplo é o ângulo de ligação de 180° do Sn-O-Sn para BaSnO_3 , variando de 159° a 161° para o SrSnO_3 e de 146° a 149° para o CaSnO_3 , indicando que CaSnO_3 possui o maior grau de distorção, devido ao seu maior caráter covalente do cátion A [4,5].

CaSnO_3 e SrSnO_3 foram obtidos por reação de estado sólido, pelos métodos sol-gel, hidrotermal e precursores poliméricos [3-8]. Em relação aos filmes, poucos trabalhos foram encontrados na literatura. SrSnO_3 puro e CaSnO_3 dopado e co-dopado com Tb-Mg foram preparados por *rf magnetron sputtering* [18,19]. Filmes epitaxiais de SrSnO_3 puro e dopados ($\text{SrSnO}_3\text{-Sb}$, $\text{SrSnO}_3\text{-Nd}$) e CaSnO_3 dopado com Pr foram depositados em STO-100 por deposição a laser pulsado (PLD, do inglês *pulsed laser deposition*) [20,21,91]. Filmes epitaxiais de SrSnO_3 foram também preparados por PLD em diferentes substratos e temperaturas por

nosso grupo [92]. A literatura pesquisada indica que métodos químicos não foram utilizados para sintetizar filmes finos de ASnO_3 ($A = \text{Ca}$ e Sr).

O presente trabalho visa sintetizar filmes finos de ASnO_3 ($A = \text{Ca}$ e Sr) em diferentes substratos por CSD e estudar o papel dos modificadores de rede (Ca ou Sr) em suas propriedades estruturais e microestruturais.

4.2 - Procedimento Experimental

Os filmes finos de ASnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}$) foram obtidos por CSD com base no método dos precursores poliméricos [7], utilizando-se os seguintes sais precursores: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Vetec, pureza 99%), HNO_3 (Vetec, pureza 99%) e $\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (J.T.Backer, pureza 99,9 %). Os detalhes experimentais da síntese foram descritos no capítulo 2 deste trabalho. Após a obtenção da resina polimérica, foi feito o ajuste da viscosidade em torno de 26 cP.

4.2.1 - Preparação dos substratos

Antes da deposição dos filmes, os substratos foram limpos da seguinte forma:

Os substratos foram imersos em solução de surfactantes (RBS) durante 60 minutos para aumentar a adesão entre o filme e o substrato. Em seguida, os substratos foram lavados com água destilada em abundância para remoção da solução surfactante, depois foram enxaguados com solução de isopropanol e novamente lavados com solução de acetona. Após procedimento de lavagem, os substratos foram secos com pistola de ar quente.

4.2.2 - Procedimento de deposição pelo método de solução química (CSD)

As resinas foram depositadas sobre substratos monocristalinos de Safira-R ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$), Safira-C ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$) e $\text{SrTiO}_3\text{-100}$ (STO), cujas características são descritas na Tabela 4.1, utilizando a técnica de *spin coating*, com velocidades de rotação de 1000 rpm / 3 s e 4000 rpm / 10 s. Após deposição, os filmes foram submetidos a dois ciclos de tratamento térmico em atmosfera de ar estático: i) 300°C por 4 h para eliminação de matéria orgânica e ii) 550 - 700°C por 2 h para a cristalização da perovskita. Estas condições de deposição permitiram a obtenção de filmes finos com uma espessura em torno de 220 nm para os filmes depositados em STO e 350 nm para a deposição sobre Al_2O_3 .

As características estruturais dos filmes foram analisadas por DRX: varreduras padrão $\theta\text{-}2\theta$ foram realizadas com um difratômetro Bruker D8 de dois ciclos usando um monocromador com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1}$. O $\omega\text{-scans}$ (para estudo da qualidade cristalina) e $\phi\text{-scans}$ (para estudo da ordenação no plano) foram registrados em um difratômetro Bruker D8 Advance de 4-ciclos, operando com a radiação Cu K_{α} . Os filmes e 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.

As microestruturas dos filmes finos foram observadas em um microscópio eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM, Jeol 6301-F) operado em baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) para limitar o efeito de carga e alcançar uma elevada resolução sem a necessidade de metalização da superfície. A rugosidade da superfície foi estimada usando um microscópio de força atômica (AFM, Veeco D3100, Nanoscope V) em modo contato com um *Silicon Nano World Pointprobe NCH*. As análises foram realizadas no "Centre de Microscopie Electronique à balayage et microAnalyse (CMEBA)" na Universidade de Rennes-I, França.

Tabela 4.1 - Características dos substratos utilizados na deposição dos filmes finos.

Substrato	Sistema	Parâmetros de rede	Mismatch SrSnO ₃	Mismatch CaSnO ₃
SrTiO ₃	cúbico	3,905 Å	3,3%	1,4%
Al ₂ O ₃ - R	romboedral	4,76 Å // [100] 15,38 Å // [111]	-15 % -21%	-17% -23%
Al ₂ O ₃ -C	romboedral	4,76 Å // [100]	-15% // [100]	-17% // [100]

*Informações detalhadas sobre os cálculos de valores de mismatch são apresentados no anexo.

As análises de micro-Raman (caracterização de curto alcance) foram realizadas em um espectrômetro Scanning Near-field Optical Microscopy Witec Alpha 300 S com Confocal Raman Imaging Upgrade. Para excitação, foi utilizado um laser de Nd: YAG, com um comprimento de onda de 514 nm e 4 cm⁻¹ de resolução espectral. As análises foram realizadas no Centro de Tecnologia Estratégicas – CETENE / PE.

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

4.3 - Resultados e discussões

4.3.1- Filmes depositados em safira

Os resultados de DRX θ - 2θ para os filmes depositados em safira C e R são apresentados na Figura 4.1.

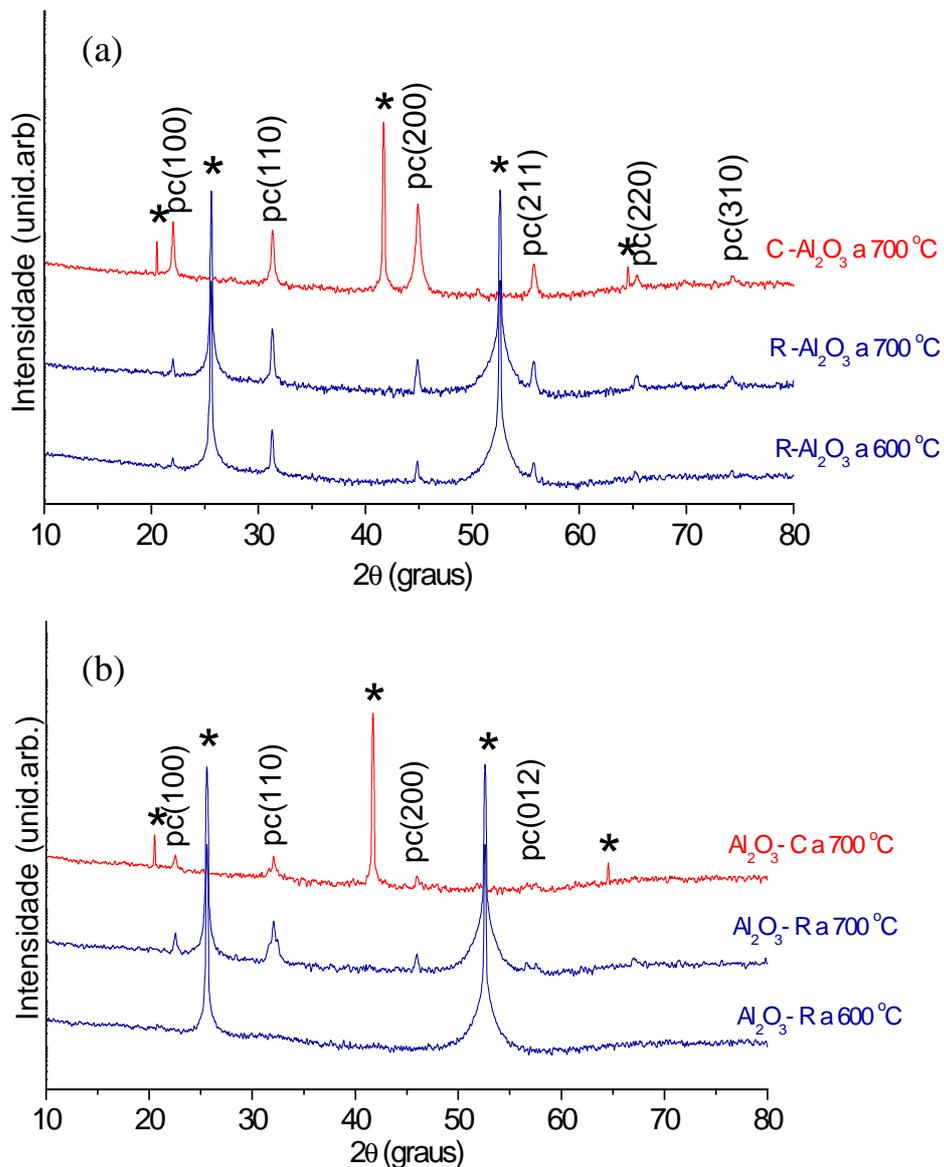


Figura 4.1 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos depositados em safira, tratado termicamente a 600°C e 700°C por 2 h: SrSnO₃ (a) e CaSnO₃ (b).

Filmes de SrSnO₃ e CaSnO₃ foram obtidos a 700 °C em ambos substratos. Para uma comparação mais fácil, todos os picos foram indexados com estrutura pseudo-cúbica. Para o SrSnO₃ foi considerado o parâmetro de rede $a_{pc} = 4,032 \text{ \AA}$ e para o caso do CaSnO₃, que é ortorrômbico, $a_{pc} = 3,960 \text{ \AA}$ (tabela 4.2).

Tabela 4.2 - Parâmetros de rede do SrSnO₃ e CaSnO₃

Perovskita	Estrutura	Parâmetros de rede (Å)	Parâmetros em uma célula pseudo-cúbica (Å)
SrSnO ₃	cúbica	a = 8.0682 (JCPDS 22-1442)	$a_{pc} = a/2 = 4.034$
CaSnO ₃	ortorrômbica	a = 5.532, b = 5.681, c = 7.906 (JCPDS 77 -1797)	$a_{pc} = [(a+b) \sqrt{2}/2 + c/2] / 3 = 3.960$

Todos os filmes foram policristalinos, mas uma orientação preferencial h00 foi observada para filmes de SrSnO₃ depositados em safira-C (Figura 4.1a). O elevado *mismatch* filme/substrato (Tabela 4.1) dificultou o crescimento epitaxial. Os filmes SrSnO₃ apresentaram melhor cristalização que os CaSnO₃. A influência do modificador de rede no processo de cristalização também foi observada em temperaturas mais baixas, sendo que os filmes SrSnO₃ são cristalinos a 600 °C em Al₂O₃-R, enquanto materiais amorfos foram obtidos para o CaSnO₃. Este comportamento está relacionado ao fato de a perovskita de CaSnO₃ apresentar uma maior inclinação entre os octaedros, devido ao maior caráter covalente da ligação Ca²⁺ - O²⁻, que torna a cristalização mais difícil [4,5]. O mesmo comportamento foi observado para pós sintetizados pelo mesmo método [7]. Comparando com o nosso trabalho anterior do SrSnO₃ depositado em Al₂O₃-R pelo método PLD, pode-se perceber que as temperaturas de cristalização mais baixas foram obtidos utilizando o método CSD [92].

As Figuras 4.2a e 4.2b apresentam os espectros Raman que foram obtidos dos filmes de SrSnO_3 e CaSnO_3 depositados em safira. De acordo com as análises de fator de grupo, as perovskitas ortorrômbicas devem apresentar 24 modos ativos no espectro Raman, porém alguns destes modos podem não ser detectados. Isto ocorre devido à baixa polarizabilidade e também porque algumas bandas podem ser sobrepostas por outras mais intensas [26]. No presente trabalho, observamos picos com elevada intensidade atribuídos aos modos vibracionais do substrato safira [93-94] (Figuras 4.2a e 4.2b). O espectro Raman dos filmes de CaSnO_3 depositados em Al_2O_3 -R (Figura 4.2a) não apresentam picos atribuídos a perovskita, enquanto que os filmes depositado em Al_2O_3 -C exhibe picos de baixa intensidade em 193, 296 e 376 cm^{-1} (Figura 4.2b). Considerando os dados apresentados pela literatura para pós, estes picos são atribuídos aos seguintes modos: modo de rede, normalmente observados em torno de 183 cm^{-1} ; modo de dobramento, apresentados em torno de 278 cm^{-1} e modos torsional, normalmente observados em 354 cm^{-1} [26]. De acordo com a literatura, o deslocamento dos picos Raman em relação aos resultados observados para os pós, pode ser atribuído ao stress do filme [95]. No trabalho de Ching-Prado et al [96] os filmes ferroelétricos de PbTiO_3 depositados em silício e safira obtidos por CSD exibiram picos largos no espectro Raman com deslocamento significativo para baixa frequência, particularmente bandas de alta frequência.

Para SrSnO_3 , picos de baixa intensidade foram observado nos filmes depositados em ambos substratos (Al_2O_3 -R e Al_2O_3 -C), como mostrado nas Figuras 4.2a e 4.2b. Em Al_2O_3 -R, estes picos foram apresentados em torno de 236, 282 e 318 cm^{-1} , enquanto que em Al_2O_3 -C, os picos se posicionam em torno de 230, 284 e 389 cm^{-1} . De acordo com Singh et al. [28], picos em 90, 223 e 260 cm^{-1} atribuídos aos modos A_g , são relativamente fortes em perovskitas de SrSnO_3 . De acordo com Moreira et al. [74], o pico em torno de 223 cm^{-1} corresponde ao

movimento de tesoura dos grupos Sn-O-Sn ao longo do eixo c, enquanto que o pico em 259 cm^{-1} está relacionado com o dobramento O-Sn-O dentro do plano ab, perpendicular ao eixo c do movimento tesoura do Sn-O-Sn. Em relação aos picos em 318 e 389 cm^{-1} , os deslocamentos normalmente observados em filmes tornam a identificação mais difícil como Moreira et al. [74] que identificou diferentes picos Raman ativos entre $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, com vibrações em $302, 310, 360, 381$ e 389 cm^{-1} . Picos fracos localizados em regiões de altas frequências (como os observados em torno de 800 cm^{-1}) podem ser atribuídos ao característico espalhamento de segunda ordem, resultante da sobreposição de modos com diferentes combinações, como sugerido por Tarrida et al. [26].

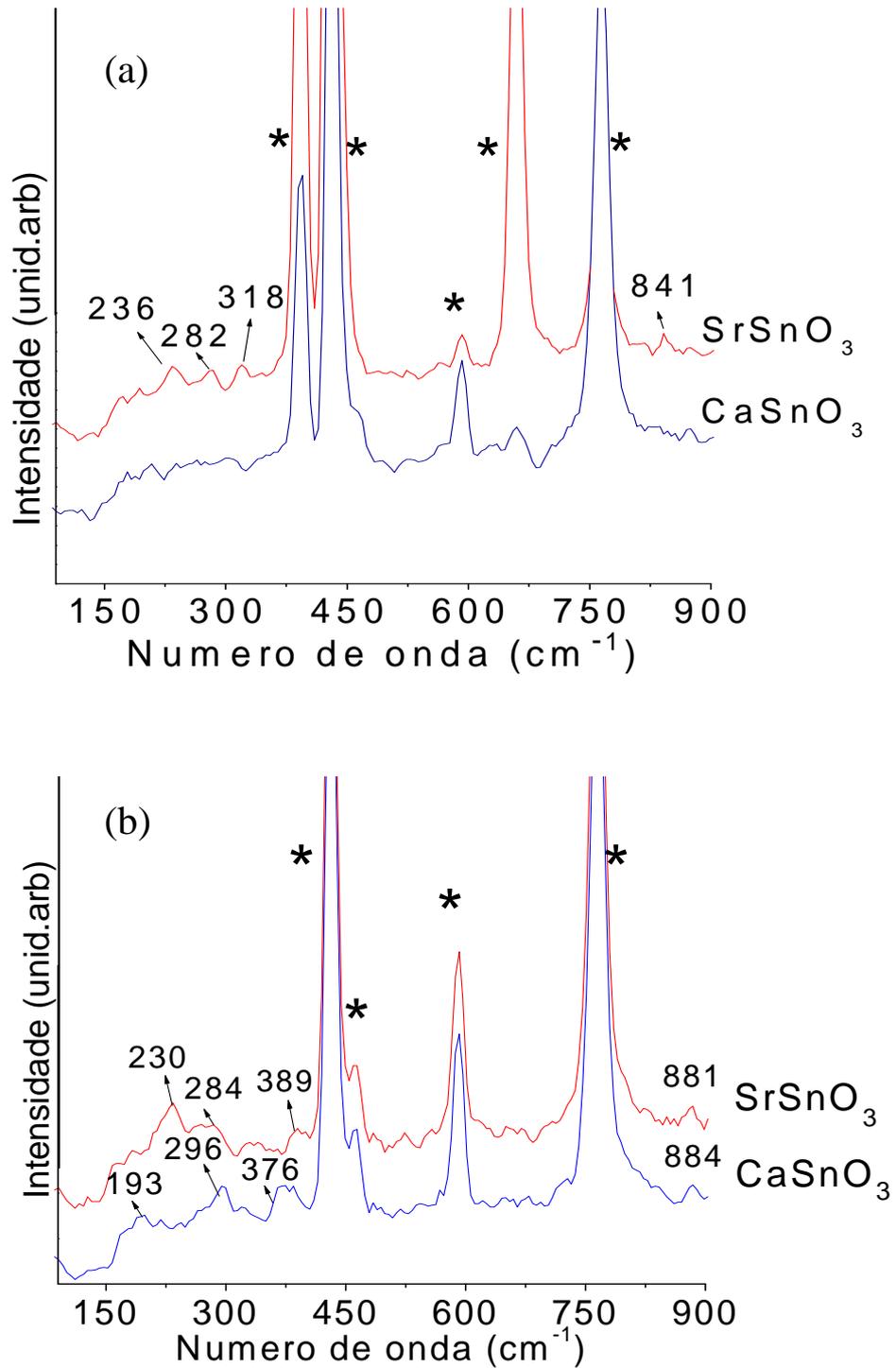


Figura 4.2 - Espectros micro-Raman dos filmes finos cristalizados a 700 °C por 2h: (a) SrSnO₃ e CaSnO₃ em safira-R e (b) SrSnO₃ e CaSnO₃ em safira-C. Legenda: # refere-se aos picos do substrato.

Os espectros PL dos filmes finos depositados em Safira-R e Safira-C são apresentados na Figura 4.3.

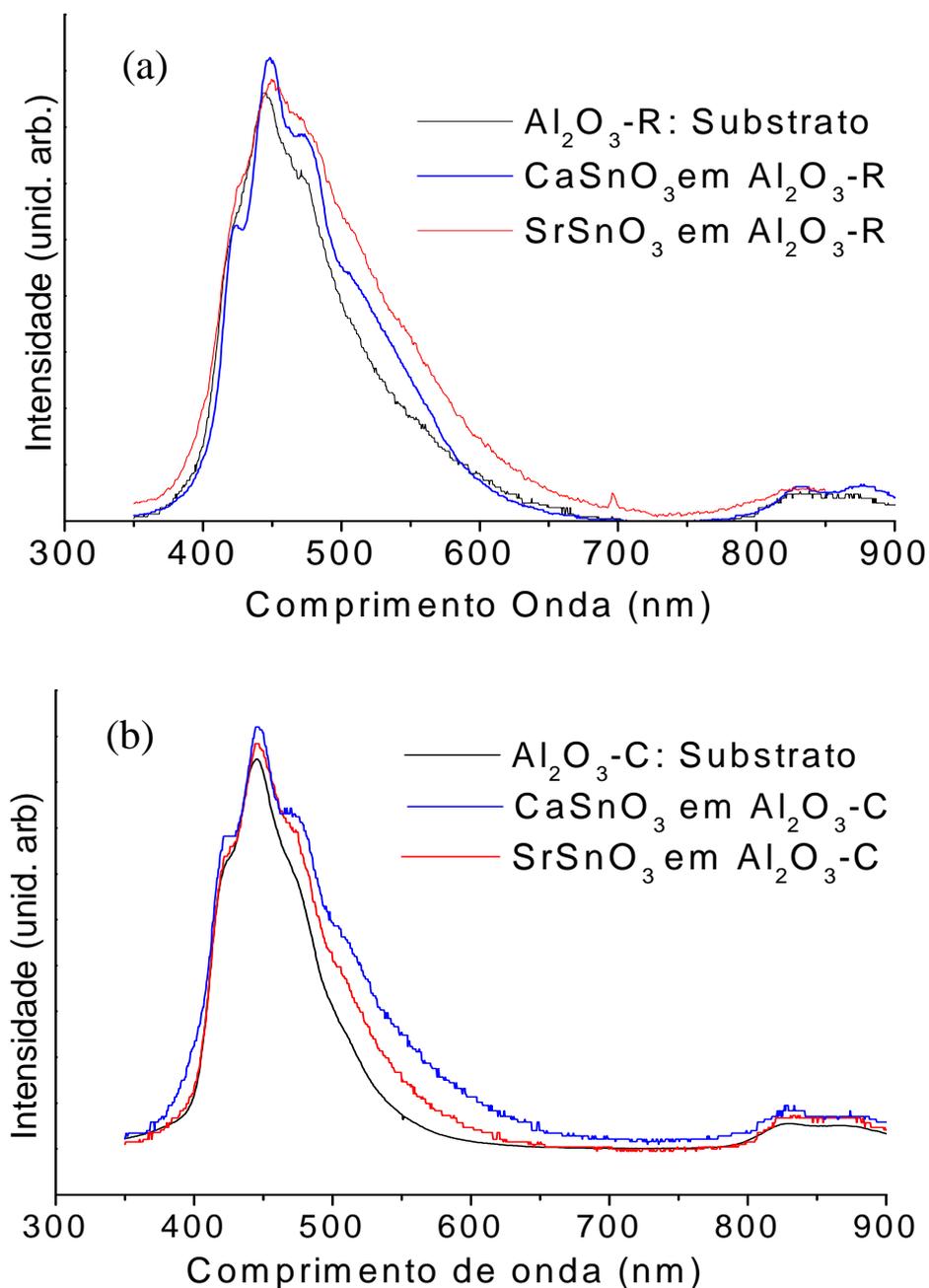


Figura 4.3 - Espectros PL dos filmes finos cristalizados a 700 °C por 2h: (a) SrSnO_3 e CaSnO_3 em Al_2O_3 -R; (b) SrSnO_3 e CaSnO_3 em Al_2O_3 -C.

Os espectros de emissão dos filmes exibem um perfil bastante semelhante aos dos substratos (Figura 4.3a e 4.3b). Estes resultados

indicaram que a emissão observada é principalmente devido ao substrato, sugerindo que os filmes apresentam uma elevada simetria a curto e médio alcance levando a uma pequena FL. De acordo com Myhajlenko et al. [97], a FL pode ser utilizada para avaliar defeitos de cristais, impurezas, composição, campo elétrico e stress de filmes. Realmente, a diminuição na intensidade da FL para filmes bem cristalizados comparando com a desordem já foram reportados pela literatura [51,83].

A microestrutura dos filmes sintetizados a 600 e 700 °C em safira R e C são apresentados nas Figuras 4.4 e 4.5. A morfologia dos filmes finos foi fortemente influenciada pelo modificador de rede (Ca^{2+} ou Sr^{2+}) independente da orientação da safira. Filmes homogêneos e sem trincas foram obtidos para o CaSnO_3 , enquanto uma microestrutura não homogênea foi obtida para o SrSnO_3 (Figuras 4.4 e 4.5). Foi observado uma forte influência do método de deposição na microestrutura do filme, comparando os resultados presentes e com os nossos trabalhos anteriores sobre filmes de SrSnO_3 depositado em Al_2O_3 -R pelo PLD [92].

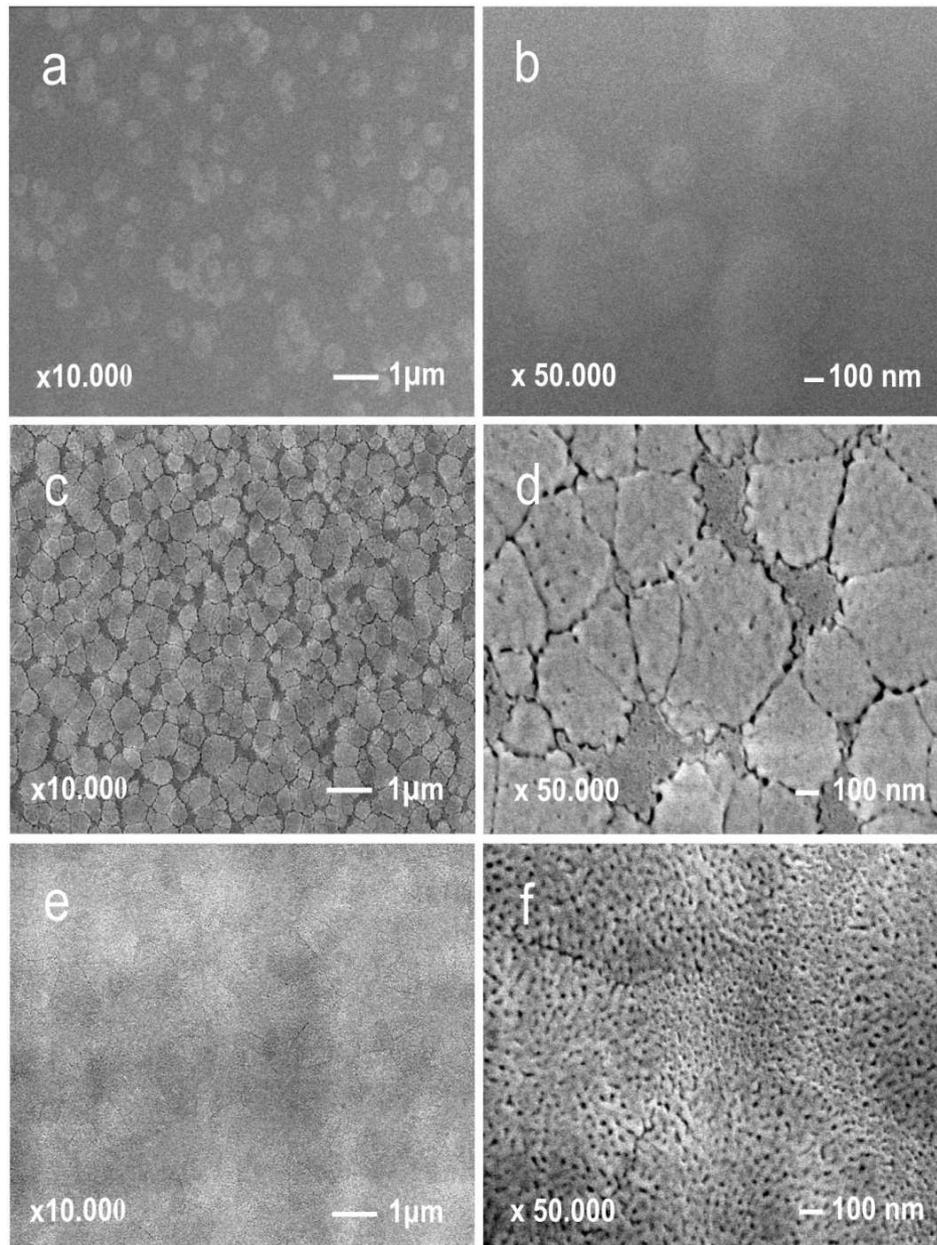


Figura 4.4 - Imagens FE-SEM dos filmes finos depositados em Safira-R: (a) e (b) SrSnO₃ tratado a 600 °C; (c) e (d) SrSnO₃ tratado a 700 °C; (e) e (f) CaSnO₃ tratado a 700 °C.

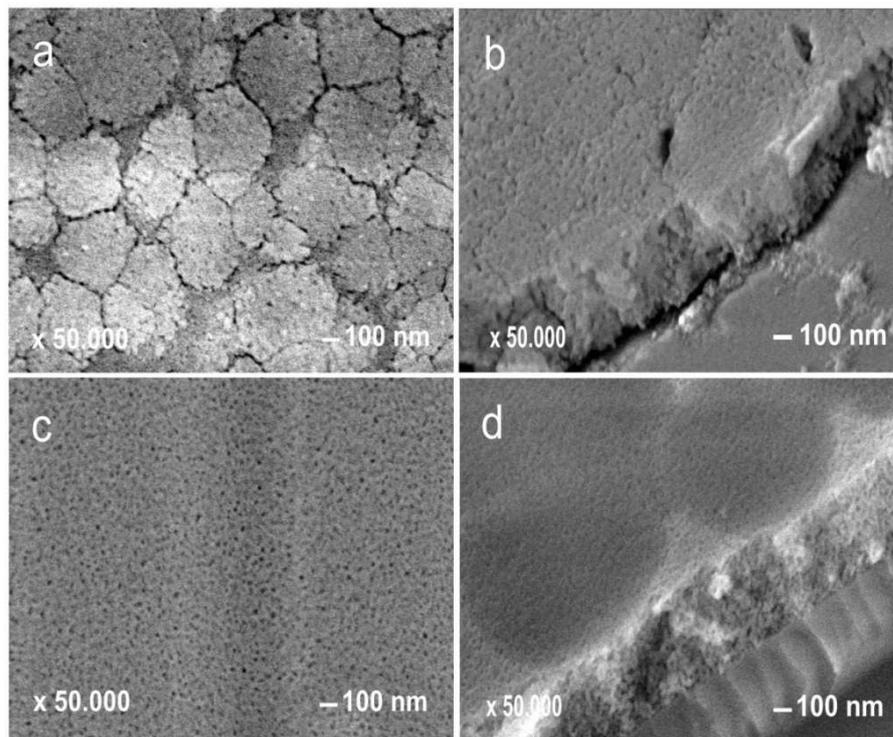


Figura 4.5 - Imagens FE-SEM dos filmes finos cristalizados a 700°C em safira-C: SrSnO₃ (a) e (b) inclinada a 45°, CaSnO₃ (c) e (d) inclinada a 45°.

4.3.2 - Filmes depositados em SrTiO₃:

A influência da temperatura de tratamento térmico na cristalização dos filmes ASnO₃ depositados em substratos STO é demonstrada na Figura 4.6.

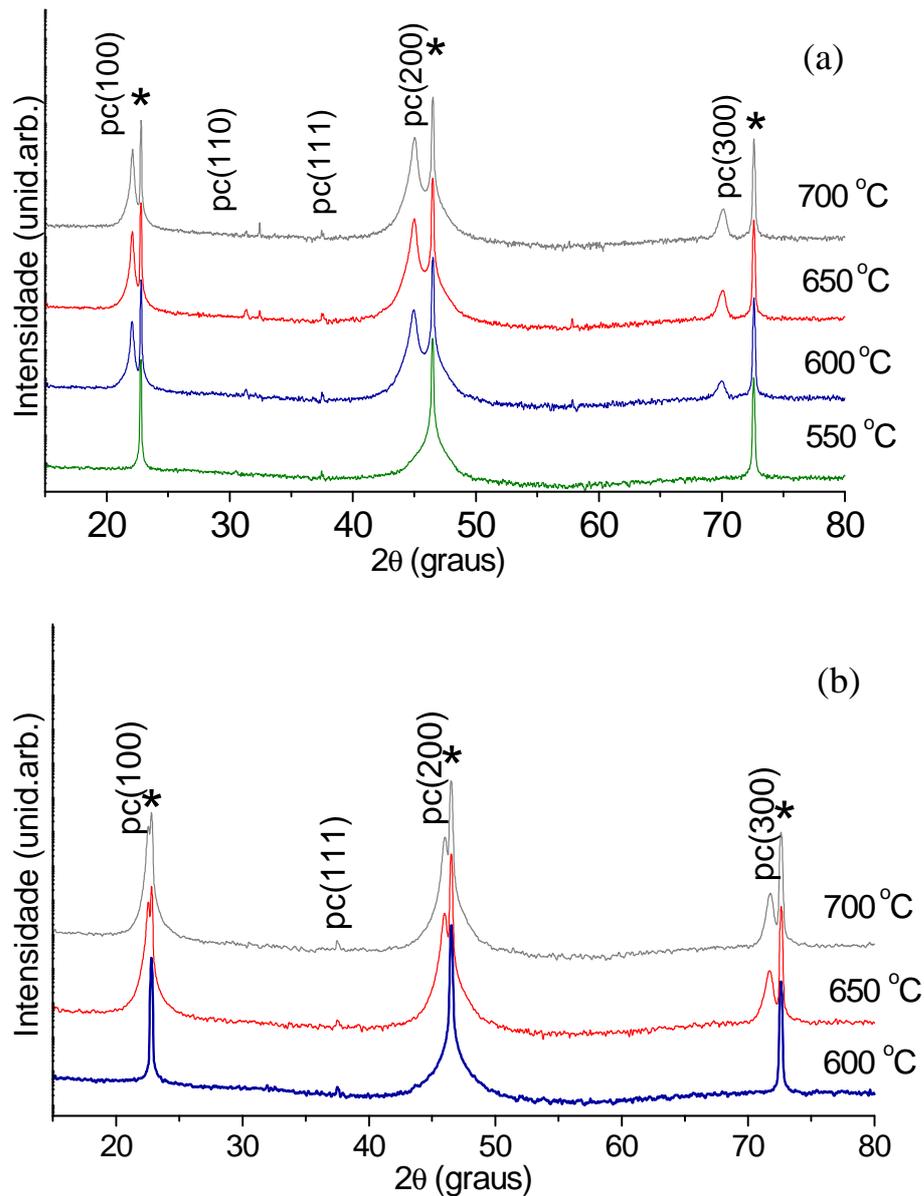


Figura 4.6 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos depositados em STO e tratados em diferentes temperaturas por 2h: SrSnO₃ (a) e CaSnO₃ (b). Legenda: * refere-se aos picos do substrato.

Filmes finos de SrSnO₃ preparados em diferentes temperaturas exibem crescimento preferencial na direção h00, exceto para o filme tratado a 550°C exibe uma cristalização inicial com apenas os picos (110) e (111) (Figura 4.6a). Para o CaSnO₃, o crescimento preferencial h00 foi

observado apenas a partir de 650°C, sendo que a amostra tratada a 600°C apresenta picos muito fracos (110) e (111), evidenciando início da cristalização (Figura 4.6b). Esses resultados confirmam os dados obtidos em safira, ou seja, o processo de cristalização ocorre mais facilmente para o SrSnO₃.

A curva *rocking* do pico (200) do SrSnO₃ crescido em STO a 600 °C confirmou a crescimento altamente orientado, com $\Delta\omega = 0.46^\circ$. O aumento da temperatura não influenciou significativamente na qualidade cristalina, com $\Delta\omega = 0.62^\circ$ e 0.60° a 650 °C e 700°C, respectivamente. A investigação no plano confirmou o crescimento epitaxial desses filmes, como mostrado pelos ϕ -scans obtidos para os filmes de SrSnO₃ preparados a 600 e 700 °C (4.7a e 4.7b). O mesmo comportamento foi observado para o CaSnO₃, mas a cristalização do filme inicia apenas com 50 °C acima, se comparado com o SrSnO₃ (600 °C). O crescimento epitaxial foi confirmado para os filmes sintetizados a 650 e 700 °C. Como por exemplo, a Figura 4.7c apresenta o ϕ -scan da amostra tratada a 700 °C. A curva *rocking* do pico (100) do CaSnO₃ tratado a 700 °C confirmou a elevada qualidade cristalina fora do plano ($\Delta\omega = 1^\circ$). O crescimento epitaxial dos filmes SrSnO₃ e CaSnO₃ é atribuído ao baixo valor de mismatch entre filmes e substrato (tabela 4.1).

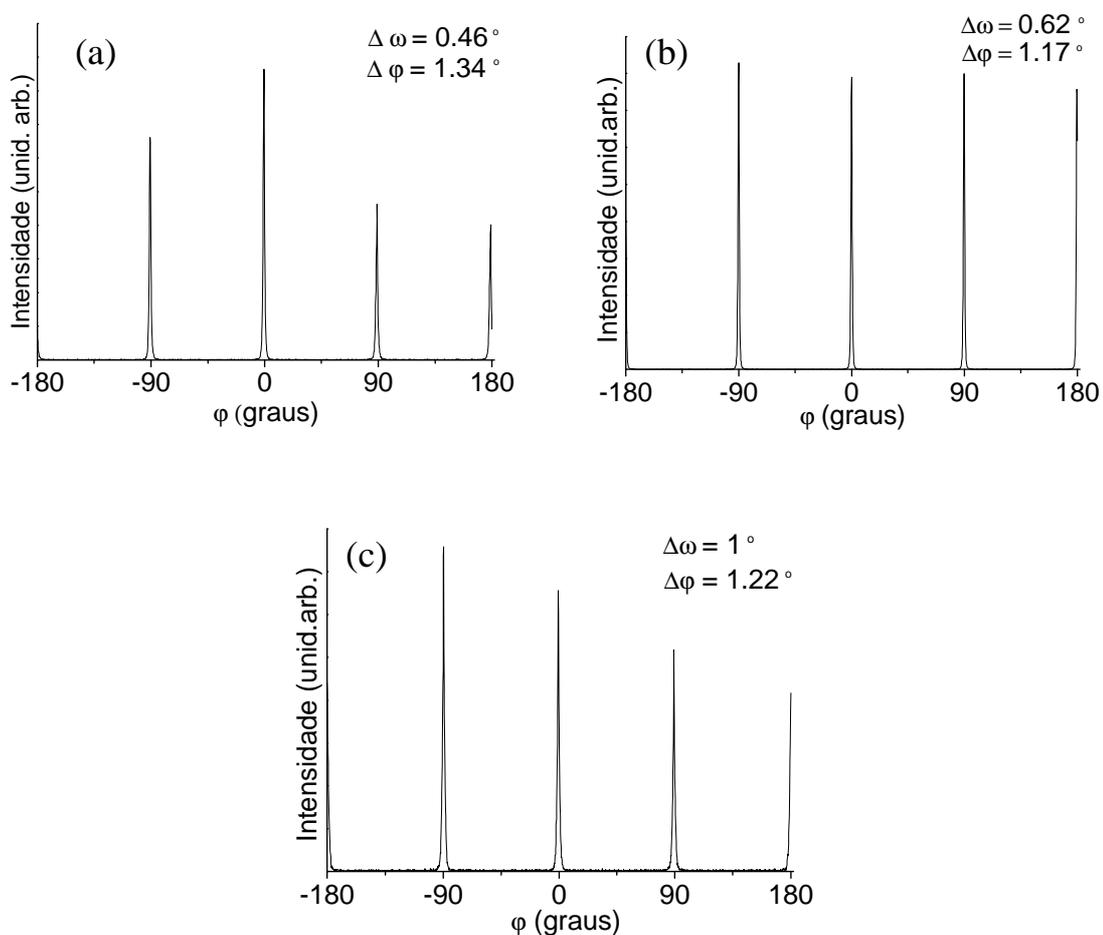


Figura 4.7 - ϕ -scans dos filmes finos depositados em STO, no plano de reflexão 110, tratados em diferentes temperaturas: (a) SrSnO_3 a 600 °C; (b) SrSnO_3 a 700 °C; (c) CaSnO_3 a 700 °C.

Nosso grupo de pesquisa reportou a preparação de filmes finos SrSnO_3 pelo PLD em STO com espessuras semelhantes aos valores obtidos no presente trabalho [92]. O que pode ser atribuído a semelhante qualidade cristalina observada para ambos os métodos de deposição (PLD e CSD). A Literatura também relatou o crescimento epitaxial de filmes de SrSnO_3 dopados com Sb e Nd obtidos pelo PLD em STO a 600 °C [20, 91]. Nestes casos, uma maior qualidade cristalina foi obtida em comparação ao presente trabalho, o que pode ser atribuído à menor espessura do filme ou a um possível efeito do dopante. Filmes finos de

CaSnO₃:Tb-Mg foram depositados por *sputtering RF* em sílica vítrea e em monocristal STO(100) [19]. Ueda et al. [21] sintetizou filmes de CaSnO₃ dopado com Pr³⁺ em substrato de STO pelo método PLD e obteve elevada qualidade de epitaxia como no presente caso.

Neste trabalho, os filmes depositados em STO também foram investigados por espectroscopia Raman. No entanto, a identificação dos modos vibracionais referentes aos filmes foi dificultada pela presença de bandas largas atribuídas às vibrações de segunda ordem da perovskita cúbica SrTiO₃, usado como substrato [27, 98]. Esta mesma dificuldade foi observada para os filmes de PbTiO₃ depositados em SrTiO₃ e em KTaO₃ [99].

Os espectros de FL dos filmes depositados em substrato STO (100) apresentados na Figura 4.8, exibem um perfil de banda semelhante ao substrato, porém um aumento significativo no espectro de emissão foi observado, especialmente para o filme de CaSnO₃ (Figure 4.8). Nós acreditamos que devido à elevada simetria a longo alcance, a epitaxia induz uma alta desordem a curto alcance, levando a fotoluminescência. Como normalmente o CaSnO₃ apresenta maior inclinação entre octaedros, um aumento na desordem a curto alcance seria necessário para atingir o crescimento epitaxial, levando a maior intensidade da PL. Em contraste, um comportamento inverso foi observado nos espectros de emissão dos filmes depositados em substratos Safira (Figura 4.3), uma menor desordem a curto alcance foi observada, levando a uma menor contribuição no espectro de emissão.

A Fotoluminescência em SrSnO₃ foi relatada por Bohnemann et al. [13] em pós sintetizados a partir dos precursores de SrSn(OH)₆ calcinados usando fornos convencionais ou microondas. A elevada emissão PL foi observado para as amostras obtidas por calcinação em forno microondas-adaptado, devido à presença da desordem a média alcance em suas estruturas. Os autores afirmaram que a PL é um bom método para indicar a presença da desordem médio alcance em estruturas cristalinas.

Em relação ao CaSnO_3 , a fotoluminescência foi observado por Ueda et al. [21] em filmes epitaxiais dopados com Pr^{+3} , depositados em substrato de STO e obtidos pelo método PLD. Neste caso, a emissão é originada do prasiodímio em sítios bem ordenados. Esses filmes epitaxiais possuem defeitos como vacâncias de oxigênio levando a baixa PL associada à transições eletrônicas de Pr^{3+} . Um pós tratamento térmico em atmosfera de ar reduz consideravelmente os defeitos aumentando a cristalinidade, resultando no melhoramento do processo de decaimento radiativo.

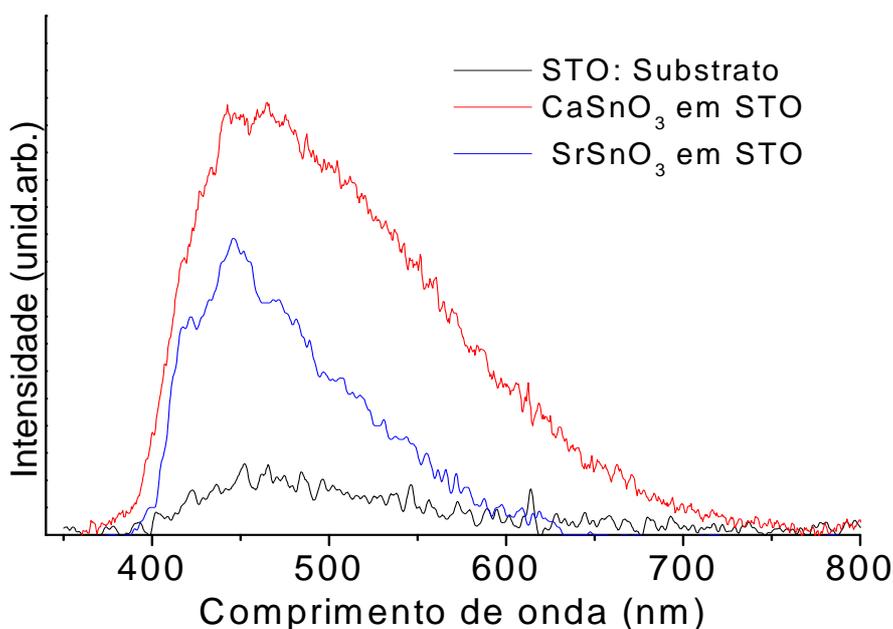


Figura 4.8 – Espectro FL dos filmes finos de CaSnO_3 e SrSnO_3 depositados em STO, tratados a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h.

A Figura 4.9 exibe as imagens FE-SEM do ASnO_3 em substratos STO depositados a 600°C e a 700°C . Ao contrário do que foi observado em substrato safira (Figura 4.4 e 4.5), todos os filmes apresentam microestruturas semelhantes, homogêneas e sem trincas. Este comportamento pode estar relacionado ao menor valor de *mismatch* dos filmes depositados em substrato de STO (Tabela 4.1).

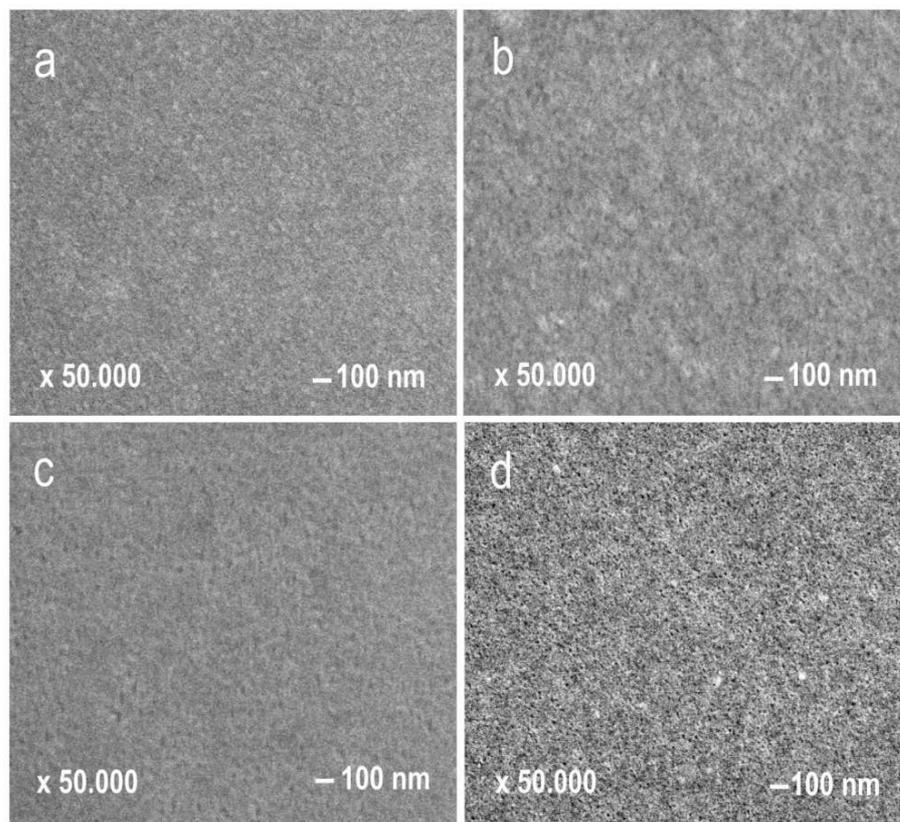


Figura 4.9 - Imagens FE-SEM dos filmes depositados em substrato STO e tratados em diferentes temperaturas por 2 h: SrSnO_3 a 600°C (a) SrSnO_3 a 700°C (b); CaSnO_3 a 600°C (c) e CaSnO_3 a 700°C (d).

Imagens por AFM de filmes de SrSnO_3 tratados a 600°C (Figura 4.10) revelaram uma superfície bastante lisa, com $R_{\text{RMS}} = 1.16 \text{ nm}$ para

1x1 μm^2 de área analisada ($R_{\text{RMS}} = 1.24 \text{ nm}$ para 5x5 μm^2 de área). Como observado anteriormente em substrato de safira, o método de deposição influenciou fortemente a microestrutura dos filmes com menores valores de R_{RMS} para o CSD [92].

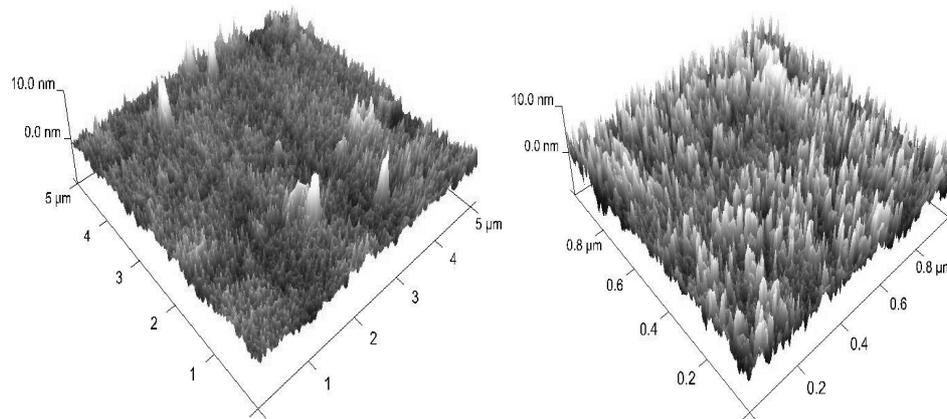


Figura 4.10 - Imagens AFM dos filmes finos de SrSnO_3 sintetizados a 600°C em STO.

4.4 - Conclusões

Os Filmes foram obtidos com sucesso pelo método de deposição de solução química a baixas temperaturas em substrato de STO, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$. Para os filmes depositados em STO a 600 °C, a epitaxia foi observada apenas para o filme de SrSnO_3 , enquanto que para o CaSnO_3 a 600 °C começou a se cristalizar, tornando epitaxial apenas em 650°C. Em contraste, filmes policristalinos de SrSnO_3 e CaSnO_3 foram obtidos em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, uma pequena orientação preferencial (h00) foi observada para o filme de SrSnO_3 depositado em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$.

Independente do substrato, a cristalização dos filmes de SrSnO_3 ocorre sempre em temperatura mais baixa, o que pode estar relacionado com a menor inclinação entre seus octaedros. Além disso, o crescimento epitaxial induziu um aumento na desordem a curto e médio alcance, levando a um aumento na intensidade da fotoluminescência. Como consequência, a PL foi observada apenas em filmes crescidos em substrato de STO, enquanto quase nenhuma emissão foi observada para os filmes crescidos em substrato de safira. Em relação a microestrutura, a deposição em safira originou uma morfologia heterogênea para o SrSnO_3 , enquanto todos os outros filmes apresentaram uma microestrutura homogênea.

CAPÍTULO V

Características estruturais e microestruturais dos filmes finos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos por *PLD* e *CSD*

Resumo

Filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ foram obtidos em SrTiO_3 -100 por PLD (do inglês *Pulsed Laser Deposition*) e CSD (do inglês *Chemical Solution Deposition*), com elevada qualidade de epitaxia, evidenciado por difração de raios-X (θ - 2θ , ω - e φ - scans). Por outro lado, um certo grau de desordem a curto alcance foi revelada por fotoluminescência para todas as composições, provavelmente induzida pelo crescimento epitaxial. Observações por microscopia eletrônica de varredura revelaram que todos os filmes são homogêneos e livre de fissuras, mas as microestruturas (forma e tamanho dos grãos) foram fortemente influenciados pela composição e pelo método de deposição.

5.1- Introdução

Estanatos com estrutura perovskita possuem um vasto campo de aplicações tecnológicas devido a suas propriedades dielétricas e semicondutoras diferenciadas, as quais levam à fabricação de capacitores termicamente estáveis, sensores de umidade, baterias de íon lítio e células combustíveis [1,2].

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ na forma de pós, foram sintetizadas pelo método de reação no estado sólido e pelo método dos precursores poliméricos, com estrutura ortorrômbica, devido às distorções e inclinações entre seus octaedros [4,7].

Por outro lado, a miniaturização e integração de dispositivos eletrônicos tem estimulado a investigação de filmes finos. Apesar disto, poucos trabalhos foram relatados na literatura sobre filmes finos para estes materiais. Filmes de SrSnO_3 depositados em substrato de MgO e La-YBCO têm sido aplicados como camada isolante na fabricação de circuitos quantum de fluxo único (SFQ) [18], enquanto filmes de CaSnO_3 : Tb-Mg depositados em substratos de sílica e SrTiO_3 -100 foram aplicados como camadas de fósforo na preparação de dispositivos eletroluminescentes [19]. Estes materiais exibiram propriedades luminescentes a temperatura ambiente após tratamento a elevadas temperaturas. Todos estes filmes foram preparados por *rf magnetron sputtering* [18-19]. O método de deposição laser pulsado (PLD), também foi utilizado na síntese de filmes finos de SrSnO_3 e CaSnO_3 . Neste sentido, Liu e Liu e colaboradores [20, 91], obtiveram filmes de SrSnO_3 dopado com Sb e co-dopado com Sb e Nd, crescidos em substrato de SrTiO_3 -001. Filmes epitaxiais de SrSnO_3 foram depositados em diferentes substratos e diferentes temperaturas por nosso grupo [92].

De acordo com nosso levantamento bibliográfico, não foram reportados resultados da síntese e caracterização de filmes finos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos por solução química (CSD) ou PLD. Sendo assim, neste trabalho filmes finos de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x= 0,0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram preparados por PLD e CSD em substrato monocristalino de SrTiO_3 -100. A influência da composição e do método de síntese na ordem-desordem a curto e longo alcance e nas características estruturais e microestruturais dos filmes foram investigadas.

5.2 – Procedimento Experimental

5.2.1 - Filmes finos preparados por PLD

Os alvos das composições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram preparados por reação no estado sólido a partir de uma mistura estequiométrica de SrCO_3 (Fabricante Merck, pureza 99%), CaCO_3 (Fabricante R.P. NORMAPUR, pureza 99,5%) e SnO_2 (Fabricante ALDRICH, 99,9%), o detalhamento da preparação dos alvos foi descrita no capítulo 3. Os alvos foram calcinados em atmosfera de ar a 1000 °C por 8 h e sinterizado a 1100-1300 °C por 8 h. As análises de difração de raios-X (DRX) confirmaram a obtenção das fases.

Os filmes finos foram preparados por PLD a 700 °C com tempo de deposição de 20 minutos sob uma pressão de oxigênio de 0,3 mbar em substrato monocristalino de SrTiO_3 -100(STO), que favorece o crescimento epitaxial. As deposições foram realizadas usando um laser KrF excimer (Tuilaser Excistar, $\lambda = 248$ nm, $\nu = 2$ Hz, 210 mJ/ pulso). Os filmes obtidos por PLD apresentaram uma espessura em torno de 300 nm.

5.2.2 - Filmes preparados por CSD

As composições de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x = 0; 0,25; 0,50; 0,75$ e 1) foram preparadas por deposição de solução química obtida pelo método dos precursores poliméricos [7], conforme descrito no capítulo 2. As viscosidade das resinas poliméricas foram ajustadas para 26 cP e depositadas por *spin coating* em substrato monocristalino de STO. Após deposição, duas etapas de tratamento térmico foram realizadas, sendo a primeira para eliminação da matéria orgânica (300° C por 4 h) e a segunda para cristalização da fase desejada a 700 °C por 2 h. Os filmes apresentaram espessura em torno de 280 nm.

5.2.3- Caracterizações estruturais e microestruturais

As características estruturais dos filmes foram analisadas por DRX: varreduras padrão θ - 2θ foram realizadas com um difratômetro Bruker D8 de dois círculos usando um monocromador com radiação Cu $K_{\alpha 1}$, os ω -*scans* (para estudo da qualidade cristalina) e φ -*scans* (para estudo da ordenação no plano) foram registrados em um difratômetro Bruker D8 Advance de 4-círculos, operando com a radiação Cu K_{α} . Todos os filmes e análises foram realizadas no grupo de "Chimie du Solide et Materiaux" no laboratório de "Sciences Chimiques de Rennes" na Universidade de Rennes-I, França.

Os espectros de fotoluminescência com excitação em 350,7 nm foram obtidos a temperatura ambiente, no espectrofotômetro Thermal Jarrel-Ash Monospec 27, monocromador com fotomultiplicador Hamamatsu R446 e laser multi-linhas de criptônio Coherent Innova, com máxima potência de saída do laser de 250 mW, fenda de 50 μ m. As análises de FL foram realizadas no Departamento de Física da USP em São Carlos / SP.

As microestruturas dos filmes finos foram observadas em um microscópio eletrônica de varredura por emissão de campo (FE-SEM, Jeol 6301-F) operado em baixa voltagem (tipicamente 7-9 kV) para limitar o efeito de carga e alcançar uma elevada resolução sem a necessidade de metalização da superfície. As análises foram realizadas no "Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (CMEBA)" na Universidade de Rennes 1, França.

5.3 - Resultados e Discussões

5.3.1 – Caracterização a longo alcance por difração de raios-X

Os padrões θ - 2θ dos filmes obtidos por PLD e por CSD em substratos STO são apresentados na Figura 5.1. Todas as composições são monofásicas, sendo que todos os picos foram indexados considerando célula unitária pseudo-cúbica, com parâmetros de redes $a_{pc} = 4.0341 \text{ \AA}$ para SrSnO_3 e $a_{pc} = 3.960 \text{ \AA}$ para o CaSnO_3 , como descrito no capítulo anterior (ver Tabela 4.2).

Os filmes obtidos por PLD possuem elevada qualidade cristalina, como mostrado pelos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 5.1a, os quais exibem orientação preferencial h00. Os filmes obtidos por CSD também apresentam orientação preferencial h00, mas outros picos de baixa intensidade também foram observados (Figura 5.1b). Esse comportamento indica que o método de preparação influencia no processo de cristalização dos filmes. Outro ponto importante observado foi o deslocamento dos picos em função da concentração de Sr^{2+} nos filmes obtidos usando os dois métodos. Observa-se a redução na posição do pico 2θ quando x aumenta (ver no *insert* da Figura 5.1a – PLD e 5.1b – CSD). Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos DRX, para uma melhor avaliação deste comportamento (Figura 5.2).

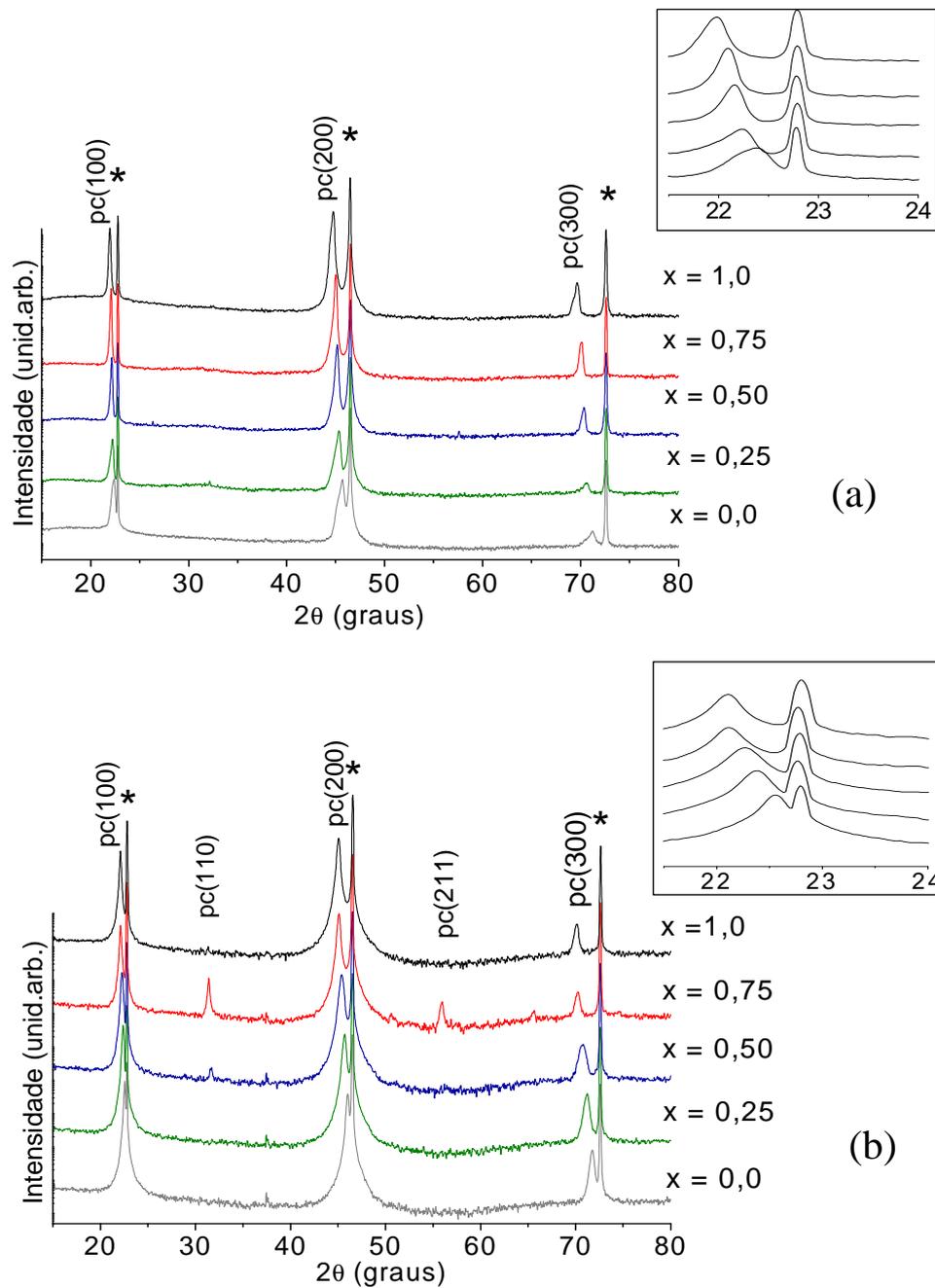


Figura 5.1 - Padrões de DRX (θ - 2θ) dos filmes finos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ depositados em STO a 700°C por: (a) PLD; (b) CSD. Legenda: * refere-se aos picos do substrato.

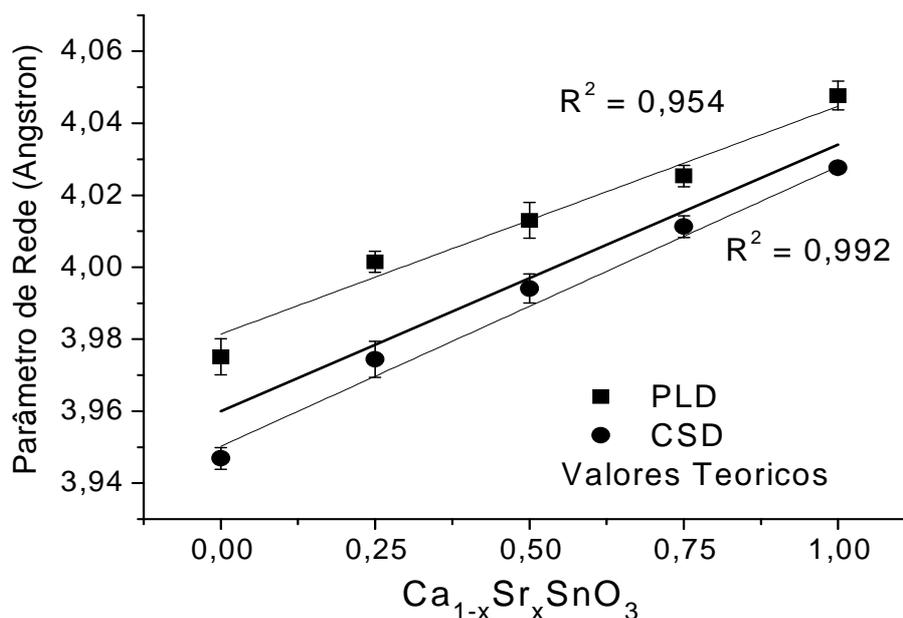


Figura 5.2 - Parâmetros de rede dos filmes finos $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos por PLD e CSD.

O crescimento monótono nos parâmetros de rede ' a_{pc} ' com o aumento da concentração de Sr^{2+} na solução sólida, pode estar relacionado ao menor caráter covalente do Sr^{2+} , que atrai os íons de O^{2-} dos octaedros com menor força, levando a uma expansão da célula unitária [1].

De acordo com a Lei de Vegard, os parâmetros de rede das soluções sólidas variam linearmente com a composição [100-101]. Em relação aos valores padrão obtidos a partir das fichas JCPDS, os filmes obtidos por PLD apresentam maiores parâmetros de rede do que os obtidos por CSD.

Os filmes com orientação (h00) obtidos por PLD e CSD possuem alta qualidade cristalina no plano e fora do plano (Tabela 5.1). Como exemplo, a Figura 5.3 ilustra as varreduras fora do plano (ω -scan) e no plano (ϕ -scan) para os filmes de SrSnO_3 e CaSnO_3 obtidos por PLD. Os baixos valores de largura a meia altura registrados no ω -scan para o plano de reflexão (h00) são representativos de um fraco *mosaicity* (medida da desordem a longo alcance de um cristal) dos filmes (Tabela 5.1), ou seja,

de uma alta qualidade da orientação. Além disso, as investigações no plano confirmam um crescimento epitaxial para todos os filmes, como evidenciado pela presença de quatro picos espaçados em 90° nos padrões do φ -scan. Os filmes de CaSnO_3 obtidos por PLD apresentaram valores de $\Delta\omega$ -scan e $\Delta\varphi$ -scan maiores que os valores obtidos para os outros filmes (Tabela 5.1). Este comportamento pode ser relacionado com o caráter covalente do Ca^{2+} gerando uma maior distorção na rede.

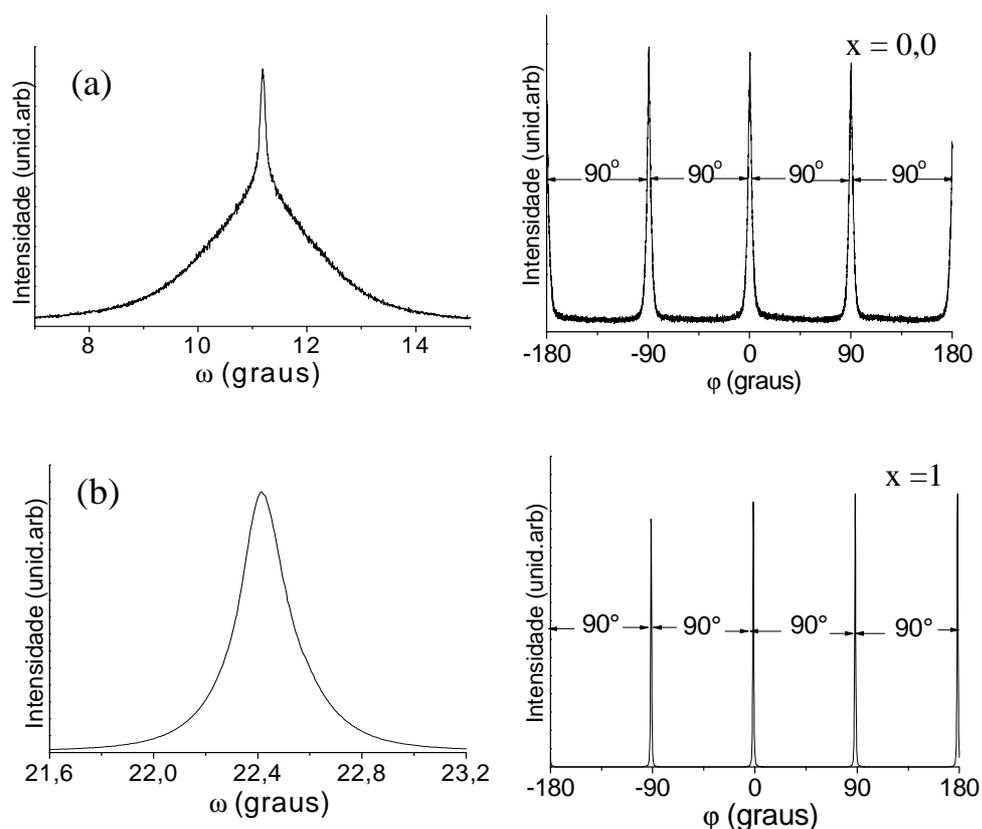


Figura 5.3 - Investigações no plano e fora do plano dos filmes depositados em por PLD: (a) ω -scan do CaSnO_3 em torno do pico (100) e φ -scan no plano de reflexão (210); (b) ω -scan do SrSnO_3 em torno do pico (200) e φ -scan no plano de reflexão (110).

Liu, Liu e Ueda et al., também observaram crescimento epitaxial para os filmes de $\text{SrSnO}_3\text{:Sb}$, $\text{SrSnO}_3\text{:Nd}$ e $\text{CaSnO}_3\text{:Pr}^{+3}$ em substrato SrTiO_3 -100 obtidos por PLD [20-21, 91]. Enquanto uma elevada qualidade cristalina foi obtida para os dois primeiros, a qualidade da epitaxia apresentada no terceiro foi mais consistente com os nossos resultados. Diferentes qualidades, podem ser atribuídas as diferentes condições de deposição, espessuras dos filmes ou aos efeitos de dopantes.

Tabela 5.1 - Avaliação da epitaxia dos filmes finos obtidos por PLD e por CSD (ω -scan em torno do pico 200 e ϕ -scan

Composições	PLD		CSD	
	$\Delta\omega$ -scan	$\Delta\phi$ -scan	$\Delta\omega$ -scan	$\Delta\phi$ -scan
CaSnO_3	2,1°	3,5°*	1°	1,2°
$\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$	0,1°	1,1°**	0,1°	1,4°
$\text{Ca}_{0,50}\text{Sr}_{0,50}\text{SnO}_3$	0,71°	1,3°	0,1°	1,8°
$\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$	0,2°	1,1°	0,4°	1,2°
SrSnO_3	0,2°	1°	0,6°	1,2°

O ω -scan foi realizado em torno do pico (200) e o ϕ -scan no plano de reflexão (110). Apenas duas amostras foram estudadas com varreduras em planos diferentes: * pc(210) e ** pc(100).

5.3.2 - Caracterizações a curto alcance por espectroscopia fotoluminescente

A Figura 5.4 apresenta os espectros de emissão dos filmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ obtidos pelo método PLD e CSD, estes exibiram bandas de

emissões similar a do substrato STO, mas com alta intensidade. Além disso, alguns filmes apresentaram bandas em comprimentos de onda maiores.

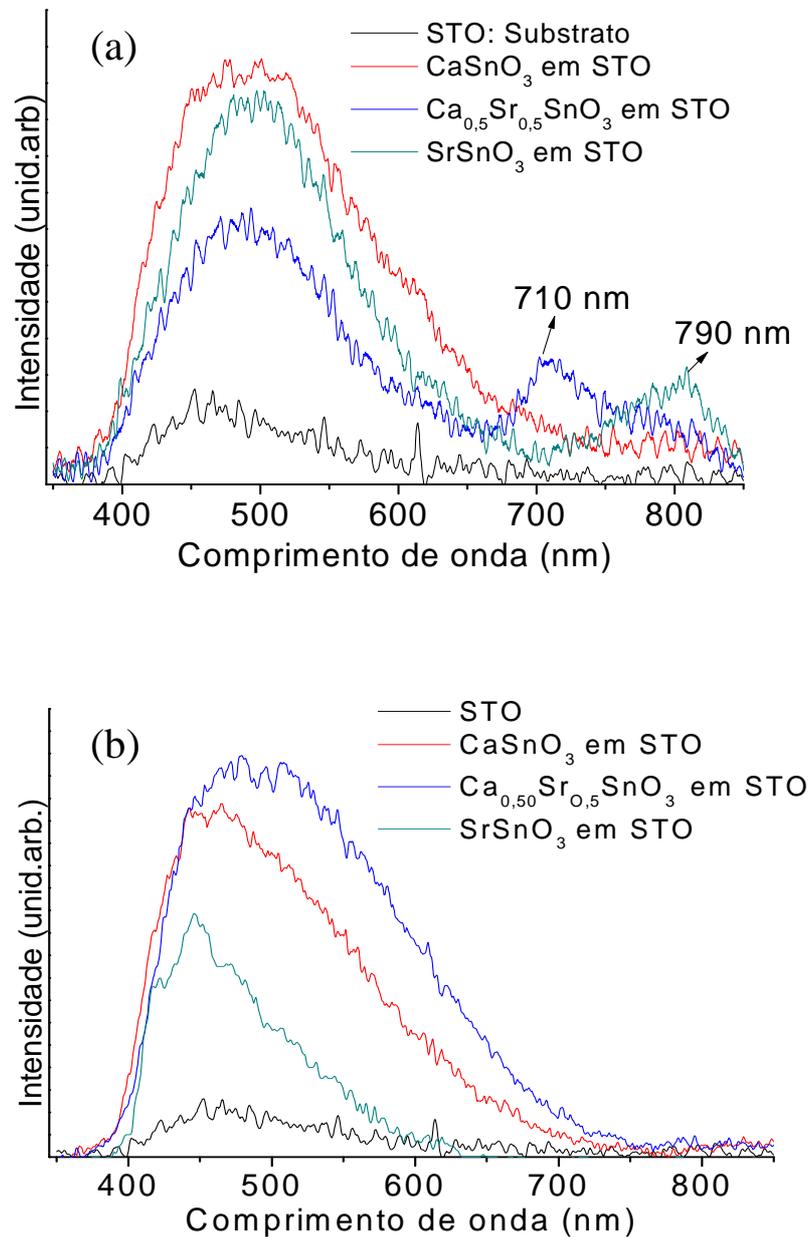


Figura 5.4 – Espectros de PL (a): Filmes obtidos por PLD em STO a 700 °C; (b) Filmes obtidos por CSD tratados termicamente a 700 °C.

Resultados anteriores (Capítulo 4), indicaram que a epitaxia induz uma maior desordem a curto alcance em comparação com os filmes policristalinos, levando a fotoluminescência. De acordo com Myhajlenko e colaboradores [97], a PL pode ser utilizada para avaliar defeitos de cristais, impurezas, composição, campos elétricos e estresse do filme. De fato, a intensidade da PL diminuiu quando os filmes atingiram uma elevada ordem a curto alcance, como já reportado pela literatura [51, 59, 83]. No presente caso, a epitaxia induziu tensão (constraints) nos filmes, o que pode explicar a desordem a curto alcance.

De acordo com Longo, et al. [58, 62], as diferentes regiões de emissão do espectro visível está relacionada com diferentes tipos de defeitos presente no material. Neste sentido, emissões nas regiões violeta-azul-verde estão associadas aos defeitos rasos no *band gap*, enquanto que regiões amarelo-vermelha, são devido à defeitos inseridos profundamente no *band gap*. Neste sentido, a maior distorção a curto alcance leva a defeitos profundos, enquanto que as pequenas distorções estão relacionadas com a presença de defeitos rasos.

As curvas da FL foram deconvoluídas, a fim de avaliar a relação entre a emissão e a ordem-desordem a curto alcance dos filmes (Tabela 5.1). Como exemplo, a Figura 5.5 ilustra a deconvolução obtida para o filme CaSnO_3 depositado por CSD. Além disso, a quantidade de contribuições dos filmes obtidos por CSD são mais semelhantes ao do próprio substrato.

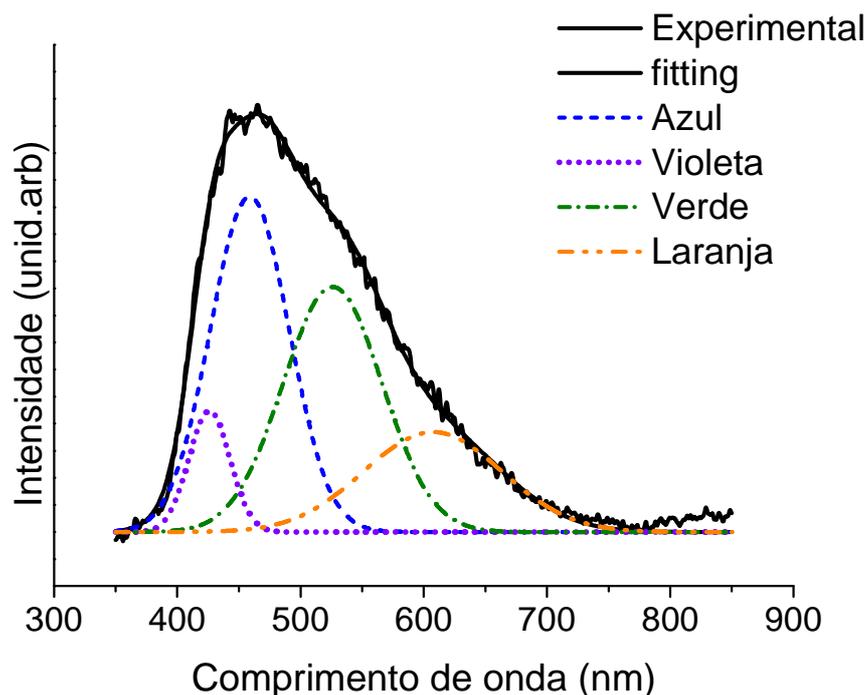


Figura 5.5 - Deconvolução do espectro da PL do filme CaSnO_3 obtido por CSD.

Todos os espectros apresentaram de quatro a cinco componentes, dependendo da composição e do método de síntese (Tabelas 5.2 e 5.3). Em relação ao método de síntese, observou-se que as emissões estão centradas em menores comprimentos de onda para os filmes puros (CaSnO_3 e SrSnO_3) obtidos por CSD, do que os filmes obtidos por PLD. Para filmes sintetizados por PLD, emissões nas regiões do vermelho e do infravermelho são observados enquanto que os filmes sintetizados por CSD só emitem até a região do laranja. Em relação à quantidade de contribuições, as emissões relacionadas com os defeitos rasos (violeta, azul e verde) representam 77-86% para os filmes obtidos por CSD e 51 a 67% para os filmes obtidos por PLD, o que poderia indicar uma menor distorção no caso do CSD.

Tabela 5.2 – Resultados da deconvolução dos espectros da PL dos filmes obtidos por PLD.

Amostras	Violeta		Azul-Verde		Amarelo		Vermelho		Infravermelho	
	λ_m (nm)	(%)								
CaSnO ₃	436	10	490	41	577	26	714	23	-	-
	Defeitos rasos*			51	Defeitos profundos*			49		
Ca _{0,5} Sr _{0,5} SnO ₃	426	1	483	56	581	19	713	16	794	8
	Defeitos rasos			57	Defeitos profundos			43		
SrSnO ₃	433	7	496	61	598	19	729	2	797	11
	Defeitos rasos			68	Defeitos profundos			32		

* Os defeitos rasos foram calculados considerando a soma das emissões violetas, azul e verde, enquanto os defeitos profundos consideramos a soma das emissões do amarelo, vermelho e infravermelho, de acordo com Longo et al. [62]

Tabela 5.3 – Resultados da deconvolução dos espectros da PL dos filmes obtidos por CSD.

Amostra	Violeta		Azul		Verde		Defeitos profundos*	
	λ_m (nm)	(%)	λ_m (nm)	(%)	λ_m (nm)	(%)	λ_m (nm)	(%)
CaSnO ₃	426	7	459	38	526	35	607 (L)	20
	Defeitos rasos			80	Defeitos profundos			23
Ca _{0,5} Sr _{0,5} SnO ₃	436	8	472	32	539	37	618 (L)	23
	Defeitos rasos			77	Defeitos profundos			14
SrSnO ₃	418	14	442	20	509	25	559 (A)	14
	Defeitos rasos			27	Defeitos profundos			86
STO	-	-	464	60	548	25	660 (A-V)	15
	Defeitos rasos			85	Defeitos profundos			

* A: Amarelo; L: Laranja; L-V: Laranja-Vermelho.

Comparando os dois métodos de síntese pode-se observar que os filmes obtidos por PLD apresentaram apenas picos relacionados com a orientação (h00), enquanto que a síntese por CSD conduz a picos relacionados com outras orientações. Como comentado anteriormente, disorder a curto alcance pode ser induzida por epitaxia, a fim de aliviar o estresse no filme. Como na síntese por CSD alguns cristais apresentaram

outras orientações, este comportamento pode diminuir a tensão (constraints) no filme, resultando em uma menor desordem a curto alcance.

Comparando SrSnO_3 e CaSnO_3 , ambos os métodos levam a uma maior proporção de defeitos rasos para o SrSnO_3 . Este resultado indica que o SrSnO_3 possui menor grau de desordem a curto alcance. De acordo com Mizoguchi e colaboradores [5], SrSnO_3 e CaSnO_3 apresentam simetria cúbica distorcida, devido à inclinação entre seus octaedros. A inclinação entre os octaedros promove mudanças significativas dependendo do cátion modificador de rede (Sr^{2+} ou Ca^{2+}), com maior ângulos de inclinação para o CaSnO_3 do que SrSnO_3 . Como consequência, um maior distorção a curto alcance é necessária para atingir a epitaxia em CaSnO_3 .

Para o $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$, diferentes comportamentos são observados na síntese por PLD e CSD. Enquanto os filmes obtidos por PLD apresentaram maior quantidade de defeitos em relação ao CaSnO_3 , os filmes obtidos por CSD apresentam menor quantidade de defeitos rasos em relação ao CaSnO_3 e também ao SrSnO_3 . Acreditamos que os diferentes comportamentos observado para esta composição, está relacionada com a ocupação simultânea dos cátions com diferentes caráter covalente (Ca^{2+} e Sr^{2+}) no sítio do modificador de rede, levando a regiões com diferentes distorções. Estes resultados indicam que a distribuição de cátions (Sr^{2+} ou Ca^{2+}) pode depender do método de síntese.

5.3.3 - Microestrutura dos filmes

As imagens FE-SEM revelaram que todos os filmes de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ são homogêneos e livre de fissuras (Figure 5.6). A microestrutura foi fortemente influenciada pela composição e essa influência foi mais pronunciada para os filmes obtidos por PLD. Estes exibiram pequenos

grãos esféricos para o CaSnO_3 que cresceram de tamanho com o aumento da quantidade de Sr no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, levando a uma morfologia com grãos quadrados para o SrSnO_3 . Os filmes obtidos por CSD apresentaram grãos menores e mais lisos do que os obtidos por PLD, independentemente da composição.

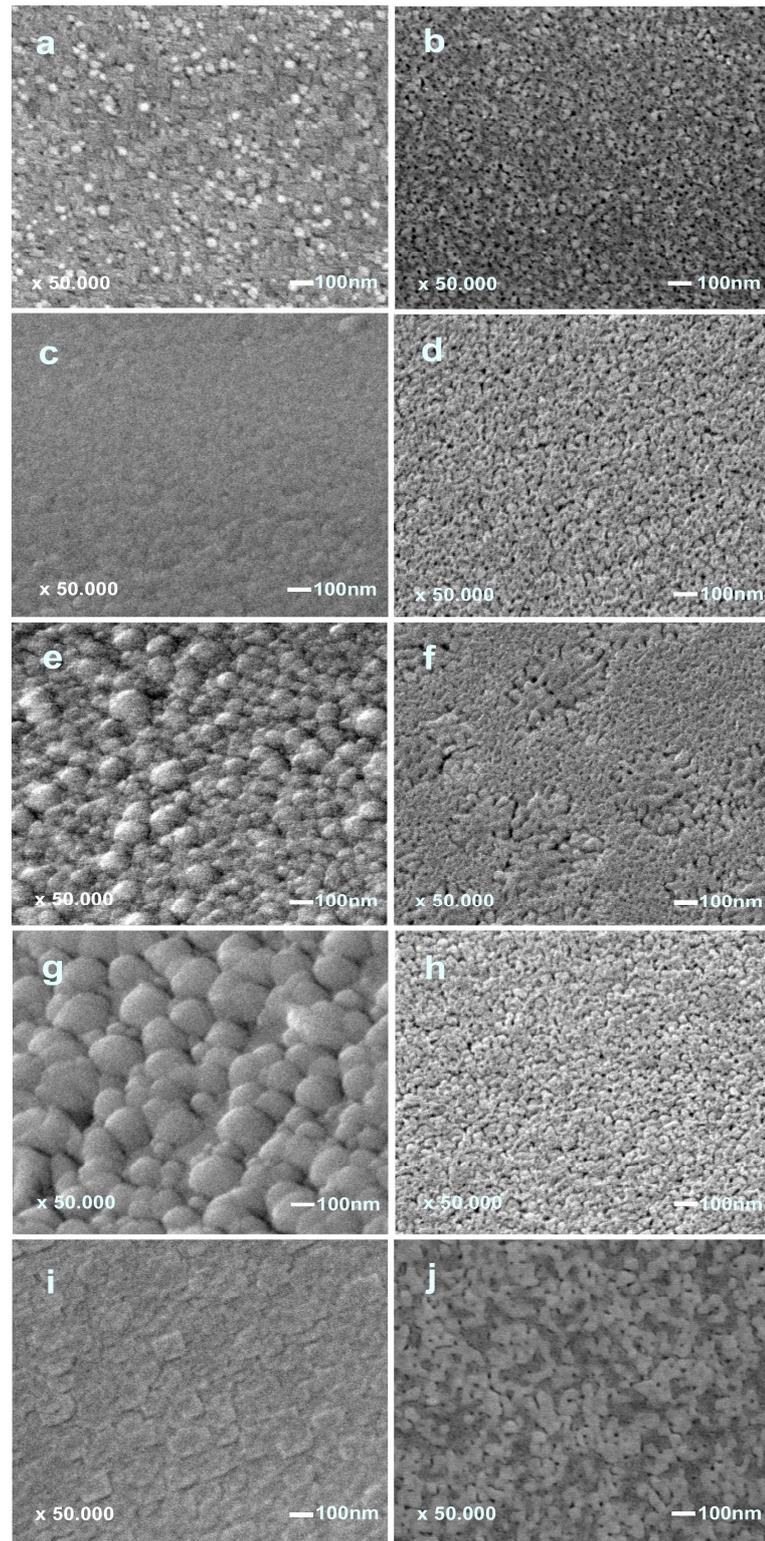


Figura 5.6 - Imagens FE-SEM dos filmes finos obtidos por PLD: (a) CaSnO_3 ; (c) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; (e) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$; (g) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ (i) SrSnO_3 e por CSD: (b) CaSnO_3 ; (d) $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{SnO}_3$; (f) $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{SnO}_3$; (h) $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{SnO}_3$ e (j) SrSnO_3 .

5.4 - Conclusões

Filmes finos epitaxiais altamente orientados de $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ ($x=0,0$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e 1) foram obtidos com sucesso por CSD e PLD, em substrato STO. Os filmes obtidos em ambos os métodos apresentaram PL na região do visível, indicando a presença de uma desordem a curto alcance, provavelmente gerada pelo alto grau de ordenação a longo alcance, ou seja, a epitaxia. Uma elevada contribuição PL na região de baixas energias foi observado para os filmes obtidos por CSD em comparação com os filmes obtidos por PLD, sugerindo uma menor distorção, e para SrSnO_3 comparando com CaSnO_3 indicou que a presença do modificador Ca^{2+} promoveu maior grau de desordem a curto alcance. Além disso, a microestrutura dos filmes $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ foi fortemente influenciada pelo método de deposição e pela composição.

CAPÍTULO VI

Conclusões Gerais

6.1 - Conclusões Gerais

Podemos concluir que o método dos precursores poliméricos possibilita sintetizar pós e filmes finos do sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$ com estrutura perovskita.

O SrSnO_3 na forma de pós apresentou emissão na região do visível em diferentes regiões, proveniente dos diferentes níveis de ordem-desordem estrutural a curto e longo alcance em função da variação de temperatura.

Filmes finos epitaxiais altamente orientados no sistema $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{SnO}_3$, foram obtidos por PLD e CSD. Os filmes obtidos pelo método PLD exibem diferente morfologia em função da variação da temperatura, substrato e modificador de rede. Enquanto os filmes obtidos pelo método CSD exibem uma morfologia homogênea e similar em função da variação de temperatura, substrato e modificador de rede, exceto o filme de SrSnO_3 que apresentou morfologia diferente em substrato de safira.

As análises espectroscópicas de Raman, Infravermelho, UV-Vísível e fotoluminescência foram ferramentais fundamentais para avaliação da desordem estrutural a curto alcance de pós e filmes finos obtidos por PLD e CSD. A partir delas, foi possível observar a variação da ordem a curto alcance em função da temperatura de calcinação dos pós e da orientação dos filmes finos.

CAPÍTULO VII

Sugestões para trabalhos Futuros

7.1 - Sugestões Para trabalhos Futuros

Visando obter uma melhor compreensão do comportamentos do sistemas estudados neste presente trabalho, sugere-se que sejam realizados alguns estudos complementares.

1. Realização de cálculos mecânicos quânticos para melhor avaliação da origem da FL apresentada para os pós de SrSnO_3 tratado em diferentes temperaturas, bem como, propor através do estudo um mecanismo de emissão para estes materiais;
2. Investigar a ordenação estrutural a curto alcance dos filmes obtidos pelo método PLD e CSD através da espectroscopia na região Uv-Visível e espectroscopia vibracional na região do infravermelho;
3. Realizar testes fotocatalíticos para os filmes obtidos em ambos os métodos, a fim de se avaliar a influência do método e da composição química dos filmes, nas propriedades fotocatalíticas. Tendo em vista que, a literatura reporta excelentes resultados de fotocatalise aplicada à quebra da molécula da água para obtenção do H_2 e O_2 para estannatos com estrutura perovskita;
4. Avaliar através dos estudos de cálculos Rietveld e mecânico quântico, o comportamento estrutural dos filmes obtidos pelo método PLD e CSD em função da variação da composição, substratos e da temperatura de obtenção;
5. Investigar detalhadamente as propriedades fotoluminescentes destes materiais.

CAPÍTULO VIII

Referências Bibliográficas

8.1 - Referências Bibliográficas

- [1] MAHAPATRA, M. K. et al., Synthesis, crystal structure, microstructure and electrical behaviour of systems $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{SnO}_3$ and $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.10$), *Advances in Applied Ceramics*. **105: 280, 2006.**
- [2] ZHANG W. et al., Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) photocatalysts, *Journal of Materials Research*. **22: 1859, 2007.**
- [3] SHARMA, N. Et al., Sol-gel derived nano-crystalline CaSnO_3 as high capacity anode material for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **4: 947, 2002.**
- [4] MOUNTSTEVENS, E.H. et al., Cation-size control of structural phase transitions in tin perovskites. *Journal of Physics: Condensed*. **15: 8315, 2003.**
- [5] MIZOGUCHI, H. et al., Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn^{4+} or Sb^{5+} . *Inorganic Chemistry*. **43:1667, 2004.**
- [6] ALVES, M.C.F. et al., Influence of the precursor salts in the synthesis of CaSnO_3 by the polymeric precursor method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **87: 763, 2007.**
- [7] 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, 2009.**
- [8] LU, Z. et al., Hydrothermal Synthesis of CaSnO_3 Cubes, *Inorganic Chemistry Communications*. **7: 731, 2004.**

- [9] PFAFF, G., Chemical Synthesis of Calcium Stannates from Peroxo Precursors. *Materials Science and Engineering B*, **33: 156, 1995.**
- [10] ZHANG, W. F. et al, Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO₃ perovskite, *Chemical Physics Letters*, **418: 174, 2006.**
- [11] LIU, Z. et al., Synthesis and Luminescent Properties of a New Green Afterglow Phosphor CaSnO₃:Tb, *Materials Chemistry and Physics*, **93: 129, 2005.**
- [12] LU, Z. et al., Preparation and luminescence properties of Eu³⁺-doped MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, **387: L1, 2005.**
- [13] BOHNEMANNA, J. et al., High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO₃. *Chemical Engineering Journal*, **155: 905, 2009.**
- [14] UDAWATTE, C.P. et al., Low temperature synthesis of pure SrSnO₃ and the (Ba_xSr_{1-x})SnO₃ solid solution by the polymerized complex method, *Solid State Ionics*, **128: 217, 2000.**
- [15] PONTES, F.M. et al., Theoretical and experimental study on the photoluminescence in BaTiO₃ amorphous thin films prepared by the chemical route, *Journal of luminescence*, **104: 175, 2003.**
- [16] PENG, W. et al., Structural improvement of PL grown KTa_{0.65}Nb_{0.35}O₃ films by the use of KNbO₃ seed layers. *Applied Surface Science*, **254: 1298, 2007.**

- [17] SIMON, Q. et al., Reduction of microwave dielectric losses in $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ thin films by MgO-doping. *Thin Solid Films*, **517: 5940 2009**.
- [18] WAKANA, H. Et al., Examination of deposition conditions for SrSnO_3 insulating layer for single flux quantum circuits, *Physica C* **426: 1496, 2005**.
- [19] UEDA, K. Et al., Fabrication of Tb–Mg codoped CaSnO_3 perovskite thin films and electroluminescence devices, *Thin Solid Films*, **518: 3063, 2010**.
- [20] LIU, Q. Z. Et al., Single-crystalline transparent and conductive oxide films with the perovskite structure: Sb-doped SrSnO_3 . *Journal of Applied Physics*, **103: 093709, 2008**.
- [21] UEDA, K. et al., Photoluminescence from Epitaxial Films of Perovskite-type Alkaline-earth Stannates, *Applied Physics. Express.* **1: 015003, 2008**.
- [22] MARINOVA, Y. Et al., Study of Solid Solutions with Perovskite Structure for Application in the Field of the Ceramic Pigments, *Journal of the European Ceramic Society*, **23: 213, 2003**.
- [23] PEREZ, O.A.G. *Estudos Estruturais a Baixas Temperaturas em Compostos com Estrutura Perovskita*. Campinas, Programa de Pós-Graduação em Física, UNICAMP, 2000. Tese de Doutorado, **17p**.
- [24] LAST, J.T, Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials, *Physical Review*, **105: 174, 1957**.

- [25] TEJUCA, L. G. e FIERRO, J.L.G., Properties and applications of perovskite-type oxides, Madrid, **1993**.
- [26] TARRIDA, M. ET AL., Structural investigations of (Ca,Sr)ZrO₃ and Ca(Sn,Zr)O₃ perovskite compounds, *Physics and Chemistry of Minerals*, **36: 403, 2009**.
- [27] RANSON, P. et al., The various phases of the system Sr_{1-x}Ca_xTiO₃-A Raman scattering study, *Journal of Raman Spectroscopy*, **36: 898, 2005**.
- [28] SINGH, M.S. et al. New phase transitions in ceramic SrSnO₃ Raman Scattering analysis and differential thermal analysis, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **20: 055210, 2008**.
- [29]. KEYSON, D et. al., Síntese e processamento de cerâmicas em forno de microondas doméstico *Cerâmica* **52: 50, 2006**.
- [30] KAKIHANA, M. et al. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. Bulletin Chemical Society of Japan, **72: 1427, 1999**.
- [31] LESSING, P.A. et al. Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors. *Ceramic Bulletin*, **68: 1002, 1989**.
- [32] SOUZA, I.A. et al., Photoluminescence at room temperature in disordered Ba_{0.50}Sr_{0.50}Ti_{0.80}Sn_{0.2}O₃ thin films. *Applied Physics Letters*, **88: 211911, 2006**.
- [33] ORHAN, E. et al., Conditions giving rise to intense visible room temperature photoluminescence in SrWO₄ thin films: the role of disorder. *Chemical Physics*. **1: 312, 2005**.

[34] LOPES, K.C. *Fabricação e caracterização de filmes semicondutores de InN depositados com método de deposição assistida por feixe de íons*, Instituto de Física. São Paulo, 2008. Dissertação de mestrado, **13p.**

[35] NAHIME, B.O. *Síntese e Caracterização estrutural de filmes finos $Bi_4Ti_3O_{12}$* . Universidade Estadual Paulista, Ilha solteira, 2007. Dissertação de mestrado, **17p.**

[36] KREBS, H-U. et al., Pulsed Laser Deposition (PLD) a Versatile Thin Film Technique, *Advances in Solid State Physics*, **43:101, 2003.**

[37] MELO, L.O. *Preparação e Caracterização de filmes finos Nb_2O_5 dopados com Li^+ visando possível aplicação na arquitetura*. Universidade de São Paulo, Instituto de Física, São Carlos. 2001, Dissertação de mestrado, **8p.**

[38] NASSAR, E. J. et al., Filmes de titânio-silício preparados por "spin" e "dip-coating". *Quimica Nova*, **26: 674, 2003.**

[39] LEAL, S.H.B.S. *Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtido por método químico*. Universidade Federal de São Carlos, Programa de pós-graduação em Química. São Carlos, 2006. Tese de doutorado, **29p.**

[40] SIGAUD, L. M. *Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos*. Programa de Pós-Graduação em Física, PUC, Rio de Janeiro, 2005. Dissertação de Mestrado, **56p.**

[41] SANTOS, J. V. A, *Filmes finos de $NiFe_2O_4$ obtidos a partir de água de Coco utilizando o processo sol gel protéico*. Núcleo de pós-graduação em Física. São Cristóvão, 2002, Dissertação de Mestrado, **22p**

[42] BLASSE, G. **et al.**, "Luminescent Materials", *Springer-Verlag*. Berlin, **1994**.

[43] SOLEDADE, L.E.B. *Fotoluminescência de SrTiO₃ Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb*, Universidade Federal de São Carlos, Programa de pós-graduação em Química. São Carlos, 2003. Tese de Doutorado, **16 p.**

[44] SHRIVER, D.F., ATKINS, P.W., *Química Inorgânica*. Editora Bookman, 3ª edição.p. **490**.

[45] TRAPAKOV, V. et al., Luminescence and optical absorption in nominally pure and Cr-doped PLZT ceramics. *physica status solidi*, **183:299, 1994**.

[46] BLASSE, G. J. *Inorganic and Nuclear Chemistry*. **41: 639, 1979**.

[47] PONTES, F.M. et al., The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO₃, *Applied Physics*, **78: 227, 2002**.

[48] LUCENA, P. R. et al., Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, *Cerâmica* **50: 138, 2004**.

[49] CANHAM, L.T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Applied Physics Letters*, **57: 10, 1990**.

[50] GONÇALVES, R.F. et al., Fotoluminescência e adsorção de CO₂ em nanopartículas de CaTiO₃ dopadas com lantânio, *Química Nova*, **27: 862, 2004**.

[51] ORHAN, E. et al., Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of $\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_{3-x}$. *Journal of Physical Chemistry*. **108: 922, 2004.**

[52] LEITE, E. R. et al., Photoluminescence in Amorphous $\text{TiO}_2 - \text{PbO}$ Systems, *Applied Physics. A*, **73: 567, 2001.**

[53] LEITE, E. R. et al., "The Origin of Photoluminescence in Amorphous Lead Titanate", *Journal of Materials Science*, **38: 1175, 2003.**

[54] LEITE, E. R. et al., An investigation of metal oxides which are photoluminescent at room temperature, *Journal of Molecular Structure*, **668: 87, 2004.**

[55] ORHAN, E. et al., Towards an insight on the photoluminescence of disordered CaWO_4 from a joint experimental and theoretical analysis. *Journal of Solid State Chemistry*, **178: 1284, 2005.**

[56] CHAVES, A.C. et al., Photoluminescence in disordered Zn_2TiO_4 , *Journal of Solid State Chemistry*, **179: 985, 2006.**

[57] CÂMARA, M. S. C. et al., Room Temperature Photoluminescence of the $\text{Li}_2\text{ZnTi}_3\text{O}_8$ Spinel: Experimental and Theoretical Study. *International Journal of Quantum Chemistry*, **103: 580, 2005.**

[58] LONGO, V.M. et al., Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : An experimental and theoretical approach, *Journal Applied Physics*, **104: 023515, 2008.**

[59] ORHAN, E. et al., Origin of photoluminescence in SrTiO_3 : a combined experimental and theoretical study, *Journal of Solid State Chemistry*, **177: 3879, 2004.**

[60] ZHANG, A. et al., Novel photoluminescence of SrZrO₃ nanocrystals synthesized through a facile combustion method, *Journal of Alloys Compounds*, **433: L7, 2007**.

[61] LONGO, V.M. et al., Highly intense violet-blue light emission at room temperature in structurally disordered SrZrO₃ powders, *Applied Physics Letters* **90: 091906, 2007**.

[62] LONGO, V.M. et al., Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study, *Acta Materialia*, **56: 2191, 2008**.

[63] CHIANG, Yet-Ming, BIRNIE III, D. P. e KINGERY, W. D. *Physical Ceramics. Principles for Ceramic Science and Engineering*, editora John Wiley & Sons, Inc. **1997**.

[64] ALVES, M.C.F. et al., Influence of synthesis conditions on carbonate entrapment in perovskite SrSnO₃, *Materials Letters*, **63: 118, 2009**.

[65] WANG, S. et al., Systematic investigations into SrSnO₃ nanocrystals (II) photoluminescent properties of the as-synthesized nanocrystals, *Journal of Alloys and Compounds*. **452: 432, 2008**.

[66] VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*. São Paulo, Mestre Jou, **1981**.

[67] NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. In: John Wiley and Sons, New York, **1980**.

[68] NYQUIST, R. et al., *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*, London, Academic Press Inc, New York; **1971**.

[69] LICHERON, M. et al., Characterization of BaSnO₃ powder obtained by a modified sol-gel route, *Journal of the European Ceramic Society*, **17: 1453, 1997.**

[70] LAST, J.T, Infrared-Absorption Studies on Barium Titanate and Related Materials, *Physical Review*, **105: 174, 1957.**

[71] 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.**

[72] MIZOGUCHI, H. et al., Strong Near-Infrared Luminescence in BaSnO₃, *Journal of the American Chemical Society*, **126: 9796, 2004.**

[73] CAVALCANTE, L.S. et al., Intense visible photoluminescence in BaZr_{0.25}Ti_{0.7}O₃ thin films, *Applied Physics Letters*, **90: 011901, 2007.**

[74] MOREIRA, M. L. et al., Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles, *Chemistry of Materials*. **20: 538, 2008.**

[75] AZAD, A.M. et al., Phase evolution and microstructural development in sol-gel derived MSnO₃ (M = Ca, Sr and Ba), *Journal of Materials Science*, **35: 5475, 2000.**

[76] NAKAYAMA, K. et al., Leveling of thin film surface by low-incident-angle ion milling for HTS SFQ circuits, *Physica. C*, **426: 1514, 2005.**

[77] ADACHI, S. et al., Preparation of multilayer films for integrated high-T_c SQUIDS with ramp-edge Josephson junctions, *Physica C*, **468: 1936 2008.**

[78] CHIBA, K. et al., The effect of lattice matching between Buffer layer and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film on in-plane alignment of c-axis oriented thin films, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11: 2734, 2001.**

[79] SIMON, Q. et al., Synthesis of $\text{KTa}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ (KTN) powders and thin films by polymeric precursor method, *Solid State Sciences*, **11: 91, 2009.**

[80] CHAMBERS, S.A. Epitaxial growth and properties of thin film oxides. *Surface Science Reports*, **39:105, 2000.**

[81] LOTGERING, F.K. et al., Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures-I, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, **9: 113, 1959.**

[82] PONTES, F.M. et al., Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO_3 thin films obtained by chemical solution deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **77: 598, 2002.**

[83] LONGO, E. et al., Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescent properties and structural disorder, *Physical Review B*, **69: 125115, 2004.**

[84] HOFFMANN, S. et al., Control of the Morphology of CSD-prepared $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ Thin Films, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **19: 1339, 1999.**

[85] MIYAZAKI, T. et al., Low-temperature crystallization of CSD-derived PZT thin film with laser annealing *Mater. Sci. Eng. B*, **173: 89, 2010.**

[86] KUO, S.Y. et al., Dependence of luminescence efficiency on dopant concentration and sintering temperature in the erbium-doped $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ thin films, *J. Appl. Phys.* **92: 1868, 2002.**

- [87] SOLANKI, P.S. et al., Thickness dependent transport and magnetotransport in CSD grown $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ manganite films, *Mater. Res. Bull.* **46: 1118, 2011.**
- [88] OHNO, T. et al., Effect of seeding layer on orientation control of potassium niobate thin film by CSD, *J. Europ. Ceram. Soc.*, **26:143, 2006.**
- [89] SCHROETER, C. B. et al., High throughput method for $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ thin films preparation by chemical solution deposition *J. Europ. Ceram. Soc.*, **27: 3785, 2007.**
- [90] WEBER, I. T. et al., KTaO_3 powders and thin films prepared by polymeric precursor method, *Solid State Sciences*, **8: 606, 2006.**
- [91] LIU, Q., et al., Perovskite-type transparent and conductive oxide films: Sb- and Nd-doped SrSnO_3 , *Thin Solid Films*, **519: 6059, 2011.**
- [92] ALVES, M.C.F. et al., Synthesis of SrSnO_3 thin films by pulsed laser deposition: Influence of substrate and deposition temperature, *Thin Solid Films*, **510: 614, 2010.**
- [93] AMINZADE, A. et al., Raman spectroscopic study of $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *Spectrochimica Acta Part A*, **55: 142, 1999.**
- [94] KADLEIKOVÁ, M. et. Al., Raman spectra of synthetic sapphire, *Microelectronics Journal*, **32: 955, 2001.**

- [95] DOBAL, P.S. et al., Studies on ferroelectric perovskites and Bi-layered compounds using micro-Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* **33: 405, 2002.**
- [96] CHING-PRADO, E. et al., Temperature-dependent Raman scattering in PT and PMN-PT thin films, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **14: 762, 1996.**
- [97] MYHAJLENKO, S.A. et al., Optoelectronic and microstructure attributes of epitaxial SrTiO₃ on Si, *J. Appl. Phys.* **97: 014101, 2005.**
- [98] NILSEN, W.G e SKINNER, J.G. Raman Spectrum of strontium titanate, *The Journal of Chemical Physics*, **48: 2240, 1968.**
- [99] SUN, L. et al., Phonon-mode hardening in epitaxial PbTiO₃ ferroelectric thin films. *Phys Rev. B*, **55: 12218, 1997.**
- [100] FONG, C.Y. et al., Violation of Vegard's law in covalent semiconductor alloys, *Physical Review B*, **14: 5387, 1976.**
- [101] GANGULY, P. et al., Deviation from Vegard's law: changes in the c-axis parameter in La_{2-x}Sr_xCuO_{4-d} in relation to the insulator-superconductor-metal transition, *Physical Review B*. **47: 991, 1993.**

Anexo

Informações detalhadas sobre os cálculos de valores de mismatch com substratos Safira-R, Safira-C e SrTiO₃

1.0 - Mismatch Com SrTiO₃ (100):

O mismatch (ou misfit) permite uma comparação quantitativa entre os parâmetros de rede (filme-substrato) [80] e é calculado com a fórmula:

$$f = \frac{a_{\text{filme}} - a_{\text{substrato}}}{a_{\text{substrato}}}$$

Onde: a (comprimento dos lados da célula unitária) é o parâmetro de rede filme e substrato no plano de crescimento.

Neste trabalho, os mismatch foram calculados usando para os filmes os parâmetros em uma célula pseudo cubica (ver tabela 4.2, p. 95): $a_{\text{pc}} \text{SrSnO}_3 = 4,034 \text{ \AA}$ e $a_{\text{pc}} \text{CaSnO}_3 = 3,96 \text{ \AA}$.

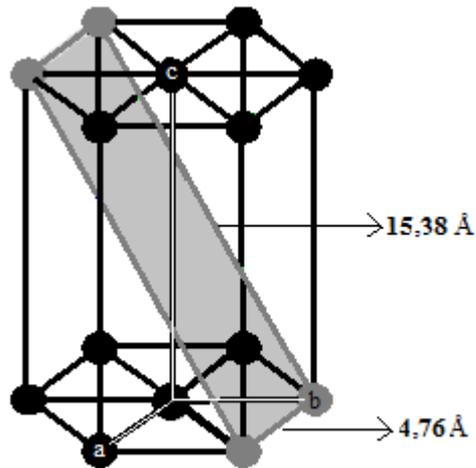
SrSnO₃:

$$f = (4,034 - 3,905) / 3,905 = 3,3\%$$

CaSnO₃:

$$f = (3,96 - 3,905) / 3,905 = 1,4\%$$

2.0 - Mismatch com a Safira R:



SrSnO₃ :

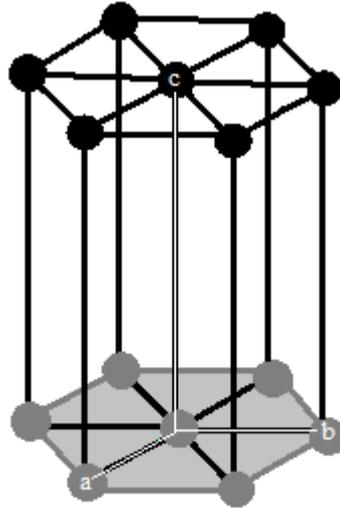
$f = (4,034 - 4,76) / 4,76 = -15\%$ ao longo da direção $[001]$ do substrato

$f = (4,034 - 5,12) / 5,12 = -21\%$ ao longo da direção $[\bar{1}\bar{2}1]$ do substrato

CaSnO₃:

$f = (3,96 - 4,76) / 4,76 = -17\%$ ao longo da direção $[001]$ do substrato

$f = (3,96 - 5,12) / 5,12 = -23\%$ ao longo da direção $[\bar{1}\bar{2}1]$ do substrato

3.0 -Mismatch com a Safira C:**SrSnO₃ :**

$$f = (4,034 - 4,76) / 4,76 = -15 \%$$

CaSnO₃:

$$f = (3,96 - 4,76) / 4,76 = -17 \%$$