

**PROGRAMA DE
PÓS-GRADUAÇÃO EM
FÍSICA**



ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

MAURO ANTONIO ANDRIOTTI JUNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES DE
COMPOSIÇÃO $\text{SrTiO}_3: \text{Pr, Al}$ EM DIFERENTES MORFOLOGIAS**

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO - SP

2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Mauro Antonio Andriotti Junior

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES DE
COMPOSIÇÃO SrTiO_3 : Pr, Al EM DIFERENTES MORFOLOGIAS**

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2020

A573s

Andriotti Junior, Mauro Antonio

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrTiO₃:Pr,Al em diferentes morfologias / Mauro Antonio Andriotti Junior. -- Rio Claro, 2020

52 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física. 2. Nanomateriais. 3. Materiais luminescentes. 4. Titanato de estrôncio. 5. SrTiO₃. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Mauro Antonio Andriotti Junior

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES DE
COMPOSIÇÃO SrTiO_3 : Pr, Al EM DIFERENTES MORFOLOGIAS**

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Comissão examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (Orientador)

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

Conceito: Aprovado

Rio Claro/SP, 21 de Outubro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha mãe, Ana Paula, por todo apoio e incentivo durante toda a minha vida acadêmica.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Prof. Dr. Alexandre Mesquita, pela confiança em meu trabalho e por estar sempre me apoiando em todas as minhas decisões.

Agradeço a todos os meus amigos de laboratório, de graduação e pós-graduação que estiveram sempre presentes em todas as etapas deste trabalho.

À Dra. Maria Inês Bernardi pela realização das medidas de DRX e luminescência.

Ao Manuel Roncon pelas medidas de microscopia.

Ao técnico Leandro Xavier pelas medidas de Espectroscopia Raman.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Física da Unesp de Rio Claro, André, Geraldo e Leandro por todo apoio durante as atividades experimentais desenvolvidas neste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um material de estrutura perovskita que possui interessantes propriedades estruturais, elétricas e luminescentes. Ele pode ser produzido por diferentes rotas de síntese, tais como o método hidrotermal e método dos precursores poliméricos. Atualmente, este composto tem sido intensamente estudado por pesquisadores da área dos materiais, que se empenham em estudar as suas propriedades, tais como a emissão fotoluminescente, cujo interesse é entender o mecanismo de emissão fotoluminescente e sua relação com a morfologia das amostras. Tem sido reportado na literatura que a adição de agentes dopantes na estrutura do SrTiO_3 modifica sua matriz, dando origem a novas propriedades ou intensificando outras. Mais ainda, a adição de átomos de praseodímio no SrTiO_3 favorece a emissão de fotoluminescência na região do vermelho. Além disso, estudos têm mostrado que a incorporação de átomos de alumínio na estrutura do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ causam defeitos na matriz hospedeira e estes podem ser benéficos ou prejudiciais à emissão fotoluminescente. Neste trabalho, átomos de alumínio foram incorporados a dez amostras de SrTiO_3 por duas rotas de síntese diferentes, com o objetivo de estudar como a morfologia e os defeitos gerados influenciam a emissão luminescente. O método da síntese hidrotermal e o método dos precursores poliméricos foram utilizados para realizar a síntese do composto $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. As cinco amostras produzidas por cada um dos métodos foram caracterizadas pela técnica da difração de raios X, espectroscopia Raman, emissão de fotoluminescência e microscopia de eletrônica de varredura (MEV). Os difratogramas de raios X gerados mostraram a ausência de fases cristalinas secundárias, evidenciando que os métodos utilizados são viáveis para as sínteses destes compostos. Espectros de fotoluminescência mostram que as amostras do método dos precursores poliméricos apresentam maior emissão do que as amostras do método hidrotermal. Um comportamento atípico da emissão de uma das amostras de Al do método hidrotermal foi observado, evidenciando uma maior quantidade de defeitos nas amostras deste método de síntese. A espectroscopia Raman mostrou que a incorporação de átomos de Al na estrutura do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ altera alguns modos vibracionais. Além disso, a concentração de 3,0% de átomos de alumínio ($x = 0,03$) foi a que mais favoreceu a emissão fotoluminescente na região entre 608-611 nm para ambos os métodos devido à maior concentração de defeitos na rede ocasionados pela incorporação dos átomos de Al.

Palavras-chave: $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Fotoluminescência. Método hidrotermal. Método dos precursores poliméricos.

ABSTRACT

Strontium titanate (SrTiO_3) is a material of perovskite structure that has interesting structural, electrical and luminescent properties. It can be produced by different synthesis routes, such as the hydrothermal method and the polymer precursor method. Currently, this compound has been intensively studied by researchers in the field of materials, who strive to study its properties, such as photoluminescent emission, whose interest is to understand the mechanism of photoluminescent emission and its relationship with the morphology of the samples. It has been reported in the literature that the addition of doping agents to the structure of SrTiO_3 modifies its matrix, giving rise to new properties or intensifying others. Furthermore, the addition of praseodymium atoms in SrTiO_3 favors the emission of photoluminescence in the red region. In addition, studies have shown that the incorporation of aluminum atoms into the structure of SrTiO_3 : Pr causes defects in the host matrix and these can be beneficial or harmful to photoluminescent emission. In this work, aluminum atoms were incorporated into ten SrTiO_3 samples by two different synthesis routes, in order to study how the morphology and the generated defects influence the luminescent emission. The hydrothermal synthesis method and the polymeric precursor method were used to carry out the synthesis of the compound $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. The five samples produced by each method were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, photoluminescence emission and scanning electron microscopy (SEM). The X-ray diffractograms generated showed the absence of secondary crystalline phases, showing that the methods used are viable for the synthesis of these compounds. Photoluminescence spectra show that samples of the polymeric precursor method have higher emission than samples of the hydrothermal method. An atypical behavior of the emission of one of the samples of Al from the hydrothermal method was observed, showing a greater amount of defects in the samples of this method of synthesis. Raman spectroscopy showed that the incorporation of Al atoms in the structure of SrTiO_3 : Pr alters some vibrational modes. In addition, the concentration of 3.0% of aluminum atoms ($x = 0.03$) was the one that most favored the photoluminescent emission in the region between 608-611 nm for both methods due to the higher concentration of defects in the network caused by incorporation of Al atoms.

Keywords: $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, Photoluminescence, Hydrothermal method, Polymeric precursors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação esquemática da célula unitária de um composto do tipo ABO_3 de estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).....	14
Figura 2: Ilustração do processo excitação/emissão em uma matriz hospedeira com centro ativador.....	17
Figura 3 - Tabela periódica com destaque para os metais lantanídeos e “terras raras”.....	19
Figura 4 - Hidrotermal convencional. À esquerda está representado uma ilustração dos componentes internos e externos do equipamento. À direita, uma foto real do equipamento.....	23
Figura 5 - Duas amostras produzidas pelo método hidrotermal na forma de pó armazenadas em <i>ependorfs</i>	26
Figura 6 - Esquema de uma reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um di-álcool.....	27
Figura 7 - Três amostras em forma de pó após o primeiro tratamento térmico durante o método dos precursores polimérico.....	30
Figura 8: Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotermal.....	33
Figura 9: Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.....	33
Figura 10: Comparação do pico de difração referente ao plano (110) para amostras contendo 3% de Al em sua composição.	34
Figura 11: Espectros Raman das amostras $SrTiO_3:Pr,Al$ sintetizadas pelo método hidrotermal.....	38
Figura 12: Espectros Raman das amostras $SrTiO_3:Pr,Al$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.....	38
Figura 13: Imagem de (FE-SEM) para a amostra sintetizada pela síntese hidrotermal.....	39
Figura 14: Imagem de (FE-SEM) para a amostra sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.....	40
Figura 15 - Espectros de FT das amostras de $Sr_{0,998}Pr_{0,002}Ti_{1-x}Al_xO_3$ sintetizadas pelo método hidrotermal.....	41

Figura 16 - Espectros de FT das amostras de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.....	42
Figura 17 - Espectros referentes às amostras com concentração de 3% de Al dos dois métodos.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos reagentes químicos utilizados na síntese hidrotermal.....	24
Tabela 2: Características dos reagentes químicos utilizados no método dos precursores poliméricos.....	27
Tabela 3: Tamanhos de cristalitos das amostras.....	35
Tabela 4: Parâmetros de rede das amostras.....	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
1.1 Materiais cerâmicos de estrutura perovskita.....	12
1.3 O Titanato de Estrôncio - SrTiO₃.....	14
1.3 Nanomateriais.....	16
1.4 Materiais luminescentes	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Síntese hidrotermal	22
3.1.1 Síntese hidrotermal do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃.....	24
3.2 Síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos	26
3.2.1 Síntese do do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃ pelo Método dos Precursores Poliméricos	27
3.3 Difração de raios x (DRX)	30
3.4 Fotoluminescência (FL)	31
3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.6 Espectroscopia Raman.....	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5 CONCLUSÕES	44
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A optoeletrônica tem se tornado uma importante parte de aplicações tecnológicas no nosso cotidiano. Onde quer que a luz seja utilizada para transmitir informações, pequenos dispositivos semicondutores são necessários para a transferência de corrente elétrica em sinais ópticos e vice-versa. Alguns exemplos destes dispositivos incluem diodos luminescentes em rádios e outras aplicações, fotodetetores em portas de elevador e câmeras digitais, e lasers de diodo que transmitem chamadas de telefones por meio de fibras ópticas [1].

Dispositivos optoeletrônicos trazem juntas propriedades ópticas e eletrônicas no mesmo dispositivo ou no mesmo material. Este material deve permitir a manipulação da luz, a manipulação da corrente elétrica e a interação entre ambas. Metais são excelentes condutores elétricos, mas não permitem a passagem da luz em seu interior. Vidros e materiais dielétricos relacionados podem acomodar e guiar ondas de luz, como em fibras ópticas, mas essencialmente são isolantes elétricos. Alguns semicondutores situam-se entre esses dois tipos de materiais, permitindo tanto a passagem da corrente elétrica como de ondas eletromagnéticas (luz). Mais do que isso, materiais semicondutores podem ser projetados para a emissão de luz a partir da corrente elétrica e vice-versa [1].

Os materiais luminescentes, a base de luminóforos, possuem grande aplicabilidade em mostradores ou em painéis eletroluminescentes [2]. Alguns tipos de novos luminóforos vêm sendo desenvolvidos para aplicações nas novas tecnologias dos FEDs (*display* emissor de Campo), em luz de fundo de LCDs (*display* de cristal líquido) e PDP (painéis mostradores de plasma) [2]. Uma maneira eficaz de construção de dispositivos eletroluminescentes é na forma de compósitos em que materiais inorgânicos luminescentes são incorporados em matriz polimérica [2,3].

O limite tecnológico dos atuais micro-dispositivos tem estimulado uma ampla pesquisa visando diminuir seu tamanho em pelo menos uma ordem de magnitude e os nanomateriais são considerados uma das opções para atingir esse objetivo [4]. Assim, a escala nanométrica de estruturas de materiais semicondutores está no coração dos modernos dispositivos optoeletrônicos [1].

É bem estabelecido que a obtenção de um determinado material na forma de nanopartículas provoca uma mudança significativa em suas propriedades estruturais,

físicas e químicas [5]. Dos fatores mais significativos que causam estas modificações podemos citar o aumento da razão da área superficial em relação ao volume da amostra e a diminuição do tamanho da partícula. O aumento da razão da área superficial com relação ao volume, que ocorre à medida que as dimensões das partículas diminuem, leva a um predomínio progressivo das propriedades dos átomos que estão na superfície da partícula sobre aqueles que estão em seu interior (volume) [5]. Este fato afeta tanto as propriedades da partícula de forma isolada como sua interação com outras partículas ou com outros materiais. Os materiais catalisadores são um bom exemplo onde a razão entre a área superficial e o volume da amostra é considerado um fator crítico em seu desempenho. Recentemente, tem sido mostrado também que a obtenção de nanomateriais apresentando formas anisotrópicas leva a modificação de suas propriedades físicas e químicas [4].

Quando o tamanho das partículas diminui e fica abaixo de um valor crítico, as leis da física quântica devem substituir as leis da física clássica. Por exemplo, materiais que normalmente são bons condutores de eletricidade, quando na escala nanométrica, podem se tornar isolantes, ou vice-versa. O dióxido de titânio e o óxido de zinco que são largamente utilizados como painéis solares tornam-se transparentes na escala nanométrica [6], uma propriedade muito interessante e desejável na fabricação, por exemplo, de dispositivos em optoeletrônica.

Entre os principais objetivos a serem alcançados no estudo de materiais nanoestruturados na forma de nanopartículas estão a compreensão e o domínio dos diferentes métodos de síntese em sua forma isolada, os efeitos sobre estas partículas quando de sua agregação e o desenvolvimento de uma nova classe de materiais de mais alta performance quando comparados aos materiais convencionais.

Em relação a materiais semicondutores, estudos da estrutura em escala nanométrica tem recebido considerável interesse em razão do efeito de tamanho quântico que exibem [7]. Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos e são objeto de intensa pesquisa [7–10]. Ademais, partículas nanométricas de materiais semicondutores exibem novas propriedades em razão do grande número de átomos de superfície e do confinamento tridimensional de elétrons [7]. Modificando o tamanho de partícula altera-se o grau do confinamento dos elétrons e afeta a estrutura eletrônica do sólido, em particular a estrutura de banda, que se torna ajustável com o tamanho de partícula [7]. Nanopartículas de

materiais semicondutores tem apresentado potenciais aplicações tecnológicas, tais como diodos luminescentes, fotocatalisadores e células eletroquímicas [11] [12].

Dentre os materiais semicondutores nanométricos, existem os semicondutores nanocristalinos coloidais, também chamados de *quantum dots* (do inglês pontos quânticos), os quais apresentam os portadores de carga (buracos e elétrons) em um estado de forte confinamento quântico, o que faz com que estes materiais possuam propriedades ópticas que podem ser alteradas modificando-se apenas o tamanho das nanopartículas [13]. Uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanocristais, do ponto de vista de aplicação tecnológica, é a forte intensidade de luminescência que apresentam, permitindo que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos, dentre outros [13,14]. ZnO, ZnS, CdS, CdTe, CdSe e InP são exemplos de materiais que podem formar *quantum dots*. [13,14].

Materiais semicondutores na forma de *quantum dots* também tem sido embebidos em matriz de sol-gel de sílica em razão de apresentar interessantes propriedades ópticas não lineares devido aos éxcitons confinados quanticamente, tornando-os atrativos candidatos para desenvolver novos *displays*, sensores ou lasers [15–17]. Tem sido mostrado que as propriedades luminescentes são melhoradas com a incorporação de terras raras, como íons Eu, por exemplo, nestes materiais em matriz de sílica [18]. No entanto, também ainda não existe consenso na literatura no que diz respeito à melhora da luminescência nesses materiais com a dopagem de Eu³⁺. Por exemplo, no sulfeto de cádmio é relatado que esta melhora poderia estar relacionada a mecanismos como transferência de energia de armadilhas na superfície de partículas de CdS para íons Eu³⁺ localizados próximos na região entre CdS e sílica gel. Outra possibilidade seria transferência de energia entre níveis excitados do CdS após excitação envolvendo pares elétrons-buracos mas não seguidos por relaxação radioativa [19].

Vários trabalhos encontrados na literatura tratam da natureza da emissão de fotoluminescência em vários materiais semicondutores nanocristalinos, como materiais com estrutura perovskita ABO_3 (onde $A = Ca, Sr$ e Ba e $B = Zr$ e Ti) [20]. Tem sido mostrado que a origem de fotoluminescência nesses materiais seria decorrente de distorção no octaedro de oxigênio, éxcitons auto-aprisionados, vacâncias de oxigênio, estados de superfície e transferência de carga via defeitos intrínsecos no octaedro de oxigênio [3,20,21]. Ademais, resultados teóricos tem

mostrado que o processo de quebra de simetria (efeito ordem-desordem) na estrutura de vários materiais semicondutores seria uma condição necessária para a existência de níveis de energia intermediários no *band gap* proibido [22].

Assim, como mostrado, a redução para escala nanométrica na estrutura dos materiais semicondutores resulta numa melhora nas propriedades luminescentes, embora não haja consenso com relação aos mecanismos por trás desta melhora. Do ponto de vista da síntese desses materiais, o grande desafio está no controle do processo, permitindo a obtenção de materiais nanoestruturados com composição química, formas e tamanhos homogêneos. Os métodos de obtenção de materiais nanoparticulados baseados em sínteses químicas pode ser uma boa opção para vencer tais desafios [23].

Neste trabalho de mestrado foram sintetizados materiais semicondutores nanoestruturados de composição $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$. O objetivo foi obter nanocristais luminescentes de alta qualidade, sem a formação de fases secundárias dos sistemas dopados, a partir de dois métodos de síntese diferentes, o método hidrotermal e o dos precursores poliméricos. Os resultados obtidos pelas técnicas da difração de raios x, espectroscopia raman e MEV trouxeram informações sobre as propriedades morfológicas (tamanho e forma dos grãos) e estruturais (incorporação de átomos substituintes, defeitos intrínsecos, etc.) destes sistemas nanoestruturados. Posteriormente correlacionados com propriedades luminescentes mostradas nos resultados de FL.

1.1 Materiais cerâmicos de estrutura perovskita

Os materiais estão cada vez mais presentes na vida dos seres humanos, de forma que vários seguimentos de nossas vidas são influenciados diretamente ou indiretamente por eles – transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação, produção de alimentos, etc. Historicamente, o avanço das sociedades está intimamente relacionado à capacidade de produzir e manipular os materiais a fim de suprir suas necessidades básicas [24].

Nos primórdios das civilizações, os primeiros seres humanos tiveram acesso a um número limitado de materiais, aqueles que ocorrem naturalmente: pedras, madeira, peles, e assim por diante [24]. Com o tempo, passaram a dominar as técnicas de produção de materiais que tinham propriedades superiores às dos

produtos naturais, tais como a cerâmica e vários metais. Isto permitiu a confecção de utensílios domésticos e adornos para as diversas utilidades no dia-a-dia [25].

Basicamente, os materiais cerâmicos são compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, dos quais pode-se destacar alguns representantes dessa categoria, os óxidos metálicos (BaTiO_3 e o SrTiO_3), por exemplo, e os de maior complexidade, como as argilas, os espinélios magnéticos, a mulita e os vidros [24,26]. Uma definição mais detalhada diz que os materiais cerâmicos compreendem todos os compostos sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam contribuições iônicas e/ou covalentes em suas ligações químicas [24,27].

O termo “cerâmica” vem do grego *keramikos*, que significa “matéria prima queimada”, o que sugere que as propriedades químicas e físicas desejadas são geralmente obtidas por um tratamento térmico a altas temperaturas [24]. Os materiais de estrutura perovskita têm despertado grande interesse de pesquisadores ao redor do mundo, chegando a ser objeto de estudo de 2000 – 2500 publicações científicas por ano. Estes materiais podem ser representados de maneira simplificada pela fórmula química ABX_3 , na qual A e B são cátions metálicos e X pode ser um átomo de oxigênio ou halogênio. [28].

O interesse por estes materiais está na enorme variabilidade com respeito à composição química, às estruturas, e às propriedades físicas e químicas, dando origem a uma série de aplicações técnicas [29]. Os materiais de estrutura perovskita podem ser formados por óxidos, fluoretos, cloretos, halogenetos, cianetos, carbetos, oxinitretos, oxifluoretos, hidretos e sulfetos [25,30]. A célula unitária com estrutura de simetria cúbica de uma perovskita está representada na Figura 1.

Neste tipo de estrutura cúbica, os cátions A (maiores) ocupam os vértices do cubo, os cátions B (menores) estão localizados no centro do cubo e os átomos de oxigênio, O, ocupam a posição central de cada uma das faces do cubo. Os ânions de oxigênio formam com os átomos do sítio B a estrutura dos octaedros BO_6 (Figura 1B), os quais têm seus centros localizados nos oito vértices do cubo. O sítio formado no centro dos octaedros de BO_6 é ocupado pelo cátion A [28]. O cátion A^{n+} é chamado cátion modificador da rede e está coordenado por 12 átomos de oxigênio, AO_{12} , B^{m+} é o cátion formador da rede e está coordenado por 6 átomos de oxigênio, BO_6 e O^{2-} são os ânions de oxigênio [31].

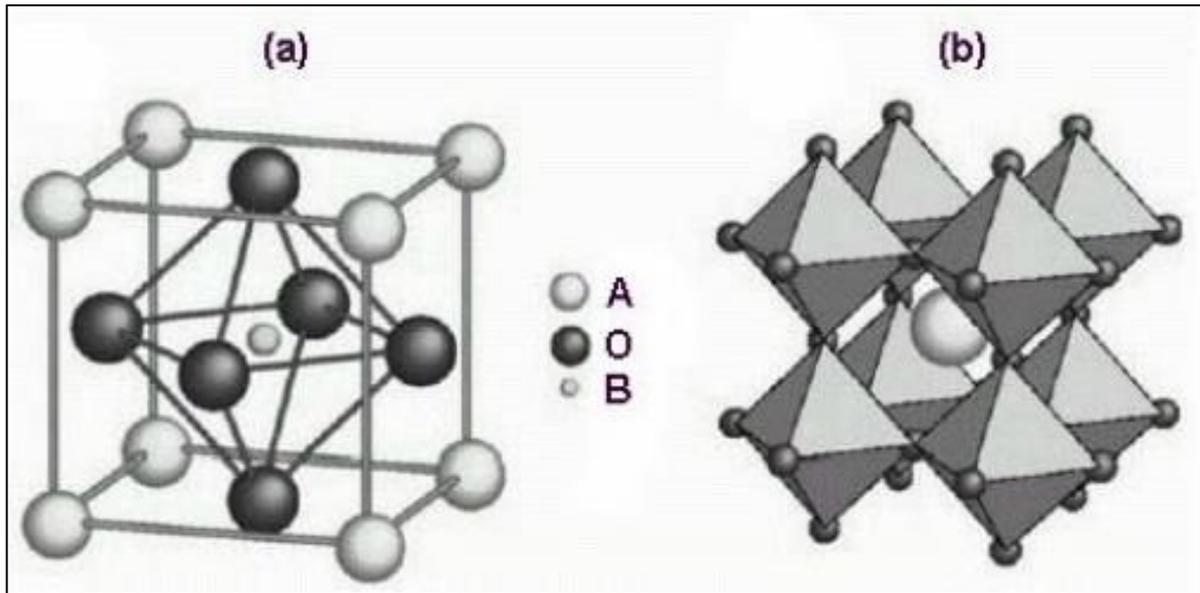


Figura 1 - Representação esquemática da célula unitária de um composto do tipo ABO_3 de estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b) [28].

Uma propriedade importante que a perovskita possui é a alta flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B, podendo conter um ou mais cátions com diferentes estados de oxidação, de maneira que ainda assim obedecem a condição de eletroneutralidade ($n+m = 6$) [30,32]. Quando a soma das valências de A e B não satisfaz esta condição, são geradas vacâncias de oxigênio na rede cristalina do composto [32], [33]. Esta flexibilidade da estrutura perovskita permite um maior controle das propriedades químicas e físicas do composto, bem como a manutenção da estrutura básica para altas concentrações de defeitos [33].

Os sítios A podem ser caracteristicamente ocupados por átomos de Ba, Ca, Pb e Sr, enquanto que nos sítios B podem estar contidos os átomos de Ti, Nb, Mg e Ta. Os zirconatos $AZrO_3$ e titanatos $ATiO_3$ apresentam propriedades interessantes, tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade e, fotoluminescência [28,31,34–36].

1.3 O Titanato de Estrôncio - $SrTiO_3$

O composto $SrTiO_3$ (STO) tem uma estrutura perovskita muito conhecida por apresentar uma estrutura de simetria cúbica. Nela, os cátions Sr^{2+} estão localizados nos vértices do cubo, o cátion Ti^{4+} encontra-se no centro do cubo e os ânions O^{2-}

localizam-se no centro de cada uma das faces do quadrilátero, formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO_6) ligados pelos vértices. Sendo assim, como os cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} ocupam os sítios A e B da representação química ABO_3 , respectivamente, o Sr^{2+} está coordenado por doze íons de oxigênio e o Ti^{4+} por seis íons de oxigênio [37].

O STO puro e na ausência de defeitos é considerado um semicondutor tipo-n com um *band-gap* variando de 3,2 a 3,4 eV [38,39]. Porém, a criação de vacâncias de oxigênio na estrutura do STO pode modificar significativamente suas propriedades elétricas [40,41]. Uma vacância de oxigênio se forma quando um ânion O^{2-} é retirado da estrutura e tal remoção dará origem a uma diferença de carga $2+$ [38].

Kane e colaboradores mostraram que vacâncias de oxigênio foram criadas a partir da irradiação da superfície de monocristais de STO com íons de Ar^+ . Segundo eles, tais vacâncias são responsáveis pela emissão de uma banda larga de fotoluminescência na região do azul à temperatura ambiente. Eles propuseram, ainda, que tais vacâncias de oxigênio criam sítios de defeitos, onde os pares elétron-buraco podem recombinar-se, gerando a emissão fotoluminescente nesta região [42].

O interesse no composto STO não se dá apenas pelo fato de ele possuir ótimas propriedades físicas e químicas, ser um composto de estrutura perovskita de estrutura simples e com uma célula unitária cúbica e simples de ser estudada, mas também devido à sua potencialidade em aplicações industriais e tecnológicas [31]. Dentre estas aplicações estão, a utilização como sensor de gás [43,44], varistor [45], [46], células solares [47],[48] e demasiadamente utilizado como substrato para deposição de filmes finos de perovskitas [49].

Além disso, o STO tem sido amplamente utilizado devido à suas propriedades óticas e luminescentes interessantes. Algumas destas aplicações estão em displays emissores de campo – FED's, diodos emissores de luz (LED), monitores de tela plana, e lasers na região da luz visível [50,51], [52], [53]. Devido a esta gama de aplicações das propriedades luminescentes o STO passou a ser cada vez mais estudado, cujo interesse de muitos pesquisadores foi estudar a natureza destas emissões, e buscar maneiras de melhorar tais propriedades luminescentes de materiais à base de STO, tais como a criação de defeitos, que podem ser vacâncias de oxigênio e a introdução de átomos substituintes (ou átomos dopantes) na estrutura do STO.

1.3 Nanomateriais

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (10^{-9} m) ganhou importância significativa no final do século XX. Com o avanço das pesquisas e o desenvolvimento de novas técnicas de caracterização, principalmente na área da microscopia, foi possível perceber cada vez mais que as propriedades dos materiais estão fortemente relacionadas ao tamanho das partículas que os constituem [55].

Além disso, o forte controle sobre as técnicas de síntese de materiais nanoestruturados tem aumentado significativamente o número de amostras com alto grau de homogeneidade, favorecendo ainda mais os estudos dentro da Nanociência e Nanotecnologia. Algumas técnicas de síntese de materiais na escala nano já são muito bem conhecidas atualmente, tais como o método sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos, hidrotermal convencional, e hidrotermal assistido por micro-ondas, dentre outras que não necessariamente sejam rotas químicas. [56,57].

Diferentes estudos mostram que a rota, os precursores e/ou os parâmetros de síntese têm um fator-chave para controlar a capacidade de projetar morfologias de cristal com propriedades desejáveis [58]. Além disso, tem sido observado que em compostos de estrutura perovskita, as propriedades dielétricas, ferroelétricas e luminescentes estão diretamente relacionadas à morfologia e o tamanho dos grãos [58].

P. Psuja e colaboradores estudaram alguns óxidos nanocristalinos dopados com íons terras raras com o intuito de aumentar a emissão luminescente e verificar como o tamanho médio dos grãos pode influenciar na intensidade destas emissões. Foi mostrado que nos materiais luminescentes nanoestruturados estudados, a intensidade de luz aumentou com o aumento do tamanho médio dos grãos. Além disso, o pó nanoestruturado composto de Eu: Y_2O_3 (900 °C, 46 nm) foi mais eficiente do que o encontrado comercialmente, cujo tamanho médio é da ordem de micrômetros (3,5 μ m) [59].

1.4 Materiais luminescentes

Segundo G. Blasse, um material luminescente é um sólido que converte certos tipos de energia (como fótons e partículas eletricamente carregadas, por exemplo) em radiação eletromagnética, tanto na faixa da luz visível quanto em outras regiões espectrais, como o ultravioleta e o infravermelho. O tipo de luminescência depende da natureza da excitação e leva nomes característicos. Por exemplo, a fotoluminescência é excitada por radiação eletromagnética (geralmente ultravioleta), a catodoluminescência por um feixe de elétrons energéticos, e a eletroluminescência, por sua vez, é excitada por uma tensão elétrica [60].

Na figura 2 é mostrado uma ilustração de um cristal ou grão de um material luminescente, no qual há uma matriz hospedeira e um centro ativador. Alguns materiais luminescentes são muito bem conhecidos como matrizes hospedeiras, tais como os óxidos SrTiO_3 , CaTiO_3 , Al_2O_3 e o Y_2O_3 , por exemplo. Além disso, há muitos estudos que trazem informações sobre íons que são considerados ativadores de luminescência, tais quais o Pr^{3+} , La^{3+} , Cr^{3+} e o Eu^{3+} , por exemplo [61,62], [63].

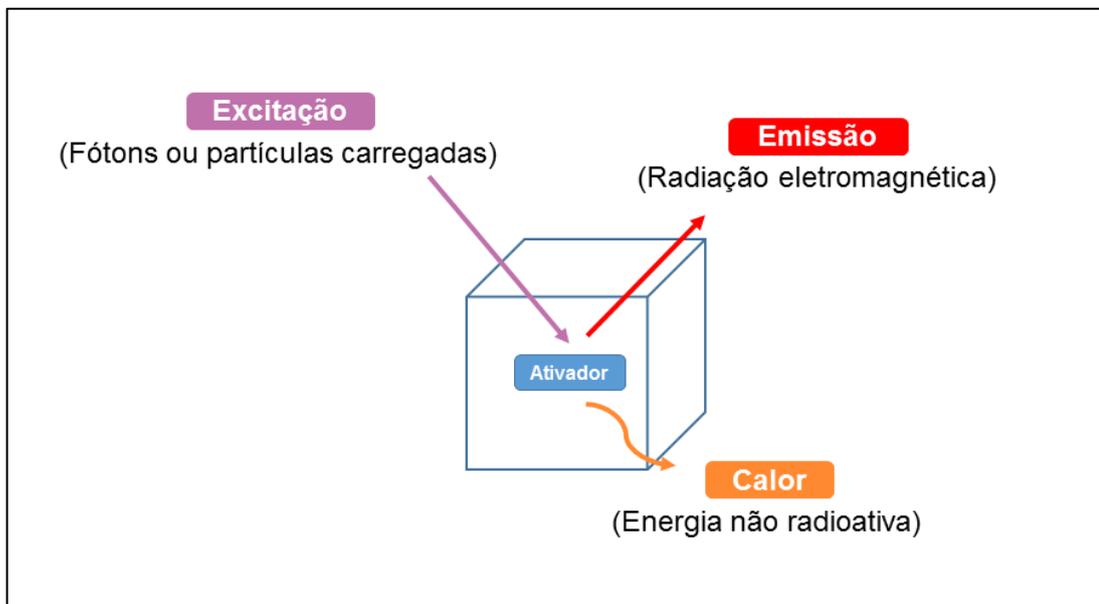


Figura 2: Ilustração do processo excitação/emissão em uma matriz hospedeira com centro ativador. Fonte: Elaborado pelo autor.

A fotoluminescência é a emissão espontânea de luz (radiação eletromagnética) de um material sob uma excitação óptica. Quando uma luz com energia suficiente incide sobre o material, fótons são absorvidos e criam excitações eletrônicas; fazendo com que elétrons sejam promovidos para um estado energético excitado. Quando estas excitações naturalmente cessam, os elétrons voltam ao estado fundamental. Neste processo, a luz emitida é chamada de fotoluminescência e pode ser coletada e analisada para gerar várias informações sobre o material excitado [64].

O estudo da emissão de fotoluminescência do STO puro é bem antigo e teve seu início com publicações da década de 60 [65,66]. Basicamente, os autores estudavam a relação da emissão de fotoluminescência com a temperatura e, para as condições da época, os cristais de STO investigados apresentaram uma banda larga de emissão de fotoluminescência centrada em aproximadamente 500 nm, sob a excitação de radiação ultravioleta, a qual se extinguiu a acima de 110 K [64]. Alguns dos primeiros trabalhos associaram a fotoluminescência destes materiais à transição de fase do STO sem relacioná-la a impurezas ou defeitos na estrutura dos mesmos.

Mais tarde, alguns estudiosos da área estudaram o STO em escala nanométrica [67], passando a relacionar a luminescência a diversos fatores, como o estado desordenado dos materiais [68], a deficiência de oxigênio, ou defeitos localizados, nos complexos TiO_6 [69]. Alguns estudaram a luminescência em materiais de STO amorfos, associando-a aos buracos formados na estrutura devido processo da quebra de simetria através da modificação de STO estequiométrico para não estequiométrico (desordenado) [70] [71]. Zhang e colaboradores estudaram amostras nanocristalinas de STO e associaram a banda fotoluminescente centrada em 470 nm (região do azul) ao tamanho do grão e ao confinamento dielétrico contido nas amostras. Além disso, afirmaram que as vacâncias de oxigênio agiam como centros radioativos responsáveis pela banda observada [72].

De todos esses trabalhos citados pode-se notar a ausência de um consenso para justificar a fotoluminescência em materiais à base de STO. Com isso, os pesquisadores da área passaram a investigar cada vez mais a fundo diferentes amostras à base de STO, bem como amostras dopadas com outros átomos que apresentam características peculiares e, possivelmente, poderiam ter alguma influência sobre a emissão de luminescência em amostras de STO. Os materiais usados como dopantes foram os materiais denominados “terras raras”.

Nas décadas de 60 e 70 começaram a aparecer estudos relacionando as propriedades luminescentes de íons “terras raras” com o STO [66,74–76]. Porém, o interesse na pesquisa sobre a óptica dos íons “terras raras” em STO ou em outros óxidos de estrutura perovskita diminuiu muito nas décadas seguintes, pois a baixa eficiência luminescente apresentada por estes materiais era inviável para a produção de dispositivos [77]. Só em 1994 que os trabalhos sobre a luminescência das “terras raras” em perovskitas voltaram à tona, quando uma amostra de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ foi sintetizada como sendo um importante material luminescente para a cor vermelha, podendo ser aplicado em mostradores [77].

Desde então, cresceu o interesse no estudo dos óxidos perovskitas dopados com “terras raras”, com o intuito de entender o mecanismo do efeito que leva ao desenvolvimento de novos materiais luminescentes, visando a aplicação, principalmente no ramo da eletrônica, como por exemplo, mostradores por emissão de campo (FED's), monitores de tela plana e diodos emissores de luz (LED's) [50–52]. Este despertar de ideias de aplicações ocorreu quando uma amostra de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ aquecida em um cadinho de alumínio mostrava muito maior brilho luminescente na porção do material em contato com o recipiente [77].

Mais tarde, em 1999, Okamoto e colaboradores estudaram a melhora da emissão vermelha característica do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ocasionada pela adição de átomos de alumínio na estrutura deste material. [50] Os resultados obtidos por eles mostraram que a luminescência emitida pelo STO dopado com átomos de praseodímio (0,2% em mol), contendo 23% em mol de átomos de alumínio, à 300 K, era 200 vezes maior do que a emitida pelo $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sem a adição de alumínio. O material estudado foi preparado pelo método convencional de reação de estado sólido.

Com isso, mostrou-se que o SrTiO_3 dopado pode ser um potencial luminóforo com emissão no vermelho para dispositivos operando com baixa energia de excitação [52]. Entre os dopantes, destacam-se os elementos de “terras raras” tais como o praseodímio, em que a adição de íons Pr^{3+} à matriz SrTiO_3 causa emissão no vermelho em razão de transições do tipo $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ [78]. Todavia, o luminóforo $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ emite fraca luminescência; porém, conforme já mencionado, Okamoto e colaboradores descobriram que um dopante adicional, tal como o Al^{3+} , melhora a intensidade da emissão no vermelho [50,77].

No sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}^{3+}$ o processo de luminescência é um pouco mais complicado que processos convencionais em razão de que os íons Pr^{3+} , os quais

atuam como ativadores e emitem a luminescência no vermelho, não podem absorver diretamente a radiação utilizada na excitação. Esta é absorvida por defeitos na rede associados com a adição dos íons Al^{3+} (que atuam como sensitizadores) e a transferem aos íons Pr^{3+} . Cátions divalentes, tais como Zn^{2+} e Mg^{2+} , também tem sido utilizados como íons sensitizadores, que teriam o papel de aumentar o grau de cristalinidade do sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ resultando numa melhora na eficiência de transferência de energia da matriz SrTiO_3 para os centros Pr^{3+} [52].

No ano de 2018, um estudo realizado por Deltreggia e colaboradores mostrou que a substituição de íons Sr^{2+} por íons trivalente do elemento químico Lantânio (La^{3+}) proporcionou uma melhora na intensidade de fotoluminescência no composto $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Esta substituição criou vacâncias de Sr a fim de compensar a carga adicional, fazendo com que a estrutura ficasse desordenada. Tal desorganização, por sua vez, misturou níveis configuracionais 4f de paridade oposta, aumentando subsequentemente as probabilidades de transição $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ dos íons Pr^{3+} e melhorando ainda mais a luminescência de Pr^{3+} [62].

Entretanto, não é mostrado na literatura como defeitos na rede associados com a inserção de vacâncias no sítio do Sr ou redução do tamanho de grãos deste material para escala nanométrica interferiria no processo de luminescência em termos dos ativadores e sensitizadores. A incorporação de Al^{3+} leva a formação de defeitos no sítio do Ti^{4+} em razão do equilíbrio de cargas desses íons, o que gera a formação de vacâncias de O, ao passo que a substituição de íons Sr^{2+} por La^{3+} envolve a formação de vacâncias de Sr.

Com isso, muitos pesquisadores aumentaram o interesse em estudar o mecanismo fotoluminescente em perovskitas contendo estas e outras impurezas semelhantes, bem como buscar outras maneiras de se obter tal luminescência e intensificá-la cada vez mais, a fim de aumentar o número de aplicações possíveis destes materiais luminescentes [64].

Desta maneira, neste trabalho foram utilizadas duas rotas de síntese químicas para obter amostras de titanato de estrôncio dopadas com átomos de praseodímio e alumínio. Toda a parte estequiométrica e os procedimentos foram baseados no trabalho de Luís Fernando Silva, que utilizou os métodos hidrotermal e dos precursores poliméricos para a obtenção de amostras de SrTiO_3 com sucesso. [79]

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e os procedimentos realizados para a síntese e caracterização das amostras $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (STPA) na forma de pó. Para a síntese das amostras foram utilizados o método hidrotermal convencional e o método dos Precursores Poliméricos. Para a caracterização, utilizou-se a técnica de Difração de Raios x, a Espectroscopia Raman e a Emissão Fotoluminescente, sendo esta última realizada em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.1 Síntese hidrotermal

A síntese hidrotermal (*hidro* = água, *termal* = calor) tem sido muito utilizada nos últimos anos para a síntese de materiais nanoestruturados. Em especial, os materiais com estrutura perovskita ocupam uma grande parcela dos que são sintetizados por esta rota de síntese, seja pelo método hidrotermal convencional, seja pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM).

No método hidrotermal convencional, a energia é transferida para a solução por condução e convecção para aquecer toda a superfície do material, pois o aquecimento é feito por uma resistência elétrica que transforma energia elétrica em energia térmica. Já o HAM apresenta uma certa vantagem sobre o convencional, ao passo que a radiação eletromagnética (micro-ondas) age diretamente sobre os dipolos permanentes da água (solvente), os quais oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando assim em seu processamento, alcançando temperaturas desejáveis em um menor intervalo de tempo [80].

Silva, em sua tese de doutorado, utilizou-se do HAM para a síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, na qual os objetivos foram investigar o efeito dos parâmetros de síntese, tipo de precursor de titânio, tempo de tratamento, bem como a adição de ferro no processo de nucleação e crescimento de cristais da fase STO formados durante a síntese [31]. Gonçalves e colaboradores sintetizaram o CaTiO_3 dopado com íons Pr^{3+} por dois métodos diferentes, sendo um deles o HAM [63]. Muitos outros trabalhos também já foram realizados com o HAM [61,81].

Apesar da vantagem do HAM sobre o método hidrotermal convencional, este último ainda tem sido utilizado por alguns pesquisadores. Em 2013, alguns

pesquisadores indianos, sintetizaram o SrTiO_3 pelo método hidrotermal convencional para a confecção de células solares [82]. No ano seguinte, nanocubos cristalinos de SrTiO_3 também foram sintetizados pelo método em questão [83]. Todos esses trabalhos citados, utilizaram a água destilada como solvente para as soluções que são envolvidas no método, contudo o método hidrotermal permite a utilização de outro solvente diferente da água, como o etilenoglicol, por exemplo, conhecido como Método Solvotermal [84].

A figura 4 mostra a autoclave hidrotermal utilizada para as sínteses. Ela é feita de aço inoxidável e dividida em três partes principais: conjunto de resistências elétricas que convertem eletricidade em calor (funcionando como um forno elétrico); copo móvel feito de Politetrafluoretileno (PTFE), mais conhecido como teflon, onde serão colocadas as soluções para que ocorra a reação; e a tampa móvel, na qual estão acoplados a entrada do termopar e o manômetro, que são responsáveis pelo controle da temperatura e pressão durante a preparação das amostras.

O aparelho preto e cinza com formato cúbico que aparece na imagem à direita da figura 4 é o painel de controle de temperatura. A partir dele, controla-se a taxa de aquecimento desejada, o tempo de aquecimento, a temperatura que se deseja alcançar, a taxa de resfriamento e o número de ciclos completos de programação. Todos estes dados são mostrados no painel de LED contido na frente do equipamento. Ele é conectado à tampa da autoclave pelo terminal de cor amarela que aparece na foto.

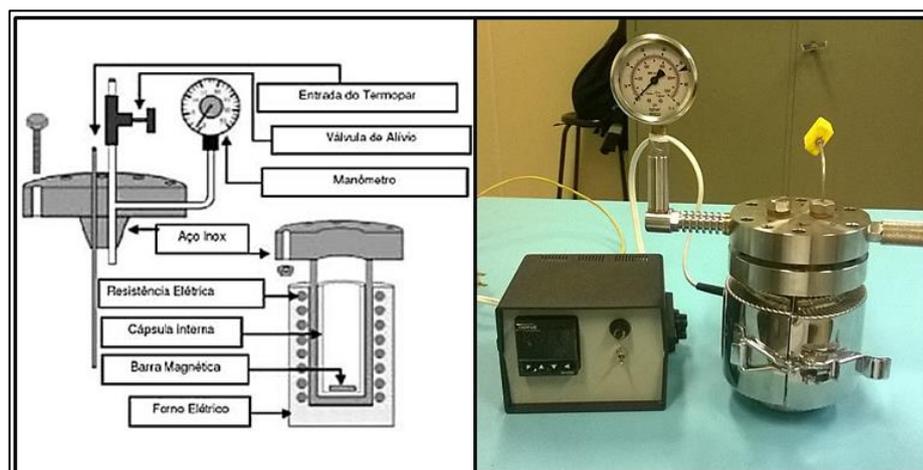


Figura 4 - Hidrotermal convencional. À esquerda está representado uma ilustração dos componentes internos e externos do equipamento. À direita, uma foto real do equipamento [85].

3.1.1 Síntese hidrotermal do $Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO_3$

Para a síntese hidrotermal convencional do $Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO_3$ (STPA_HT) foram utilizados os reagentes contidos na tabela 1.

Para todas as amostras de $Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO_3$, utilizou-se $y = 0,2\%$ em mol de átomos de praseodímio (Pr), ou seja, $y = 0,002$ e $Sr_{0,998}Pr_{0,002}Ti_{1-x}Al_xO_3$. Com o intuito de verificar a influência do alumínio na fotoluminescência das amostras, a concentração x foi variada, de forma que $x = 0,002; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$, gerando assim cinco amostras diferentes, ou seja, foram realizados cinco vezes o mesmo procedimento que será descrito abaixo. As amostras foram identificadas como STPA_HT_100x, por exemplo, a amostra com $x = 0,002$ é a STPA_HT_02.

Primeiramente, preparou-se uma solução de 25 mL de hidróxido de potássio (KOH) na concentração de 6,0 mols por litro (6M). Segundo Moreira, esta solução atua como um mineralizador que favorece a co-precipitação dos hidróxidos antes do início do tratamento hidrotermal [86].

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Cloreto de Estrôncio	$Cl_2Sr \cdot 6H_2O$ (266,62 g/mol)	Sigma Aldrich	99
Oxisulfato de Titânio (IV)	$TiOSO_4 \cdot yH_2SO_4 \cdot wH_2O$ (276 g/mol)	Sigma Aldrich	99,9
Nitrato de Alumínio	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (375,13 g/mol)	Vetec	98
Óxido de Praseodímio (III)	Pr_2O_3 (329,81 g/mol)	Alfa Aesar	99,9
Hidróxido de Potássio	KOH (56,11 g/mol)	Vetec	85

Tabela 1 - Características dos reagentes químicos utilizados na síntese hidrotermal.

Estabeleceu-se que a quantidade molar de $Sr_{0,998}Pr_{0,002}Ti_{1-x}Al_xO_3$ seria de 0,01 mol, ou seja, para realizar o cálculo estequiométrico para descobrir qual a massa do reagente deve ser utilizada, basta efetuar a multiplicação entre a massa molar do reagente que contém o átomo em questão, a concentração molar determinada por x , a fórmula $Sr_{0,998}Pr_{0,002}Ti_{1-x}Al_xO_3$, e o valor de 0,01. Para estes cálculos deve-se observar quantos mols de átomos são fornecidos para 1,0 mol de reagente, por exemplo, 1,0 mol de $Cl_2Sr \cdot 6H_2O$ fornece 1,0 mol de átomos de Sr, mas 1,0 mol de Pr_2O_3 fornece 2,0 mols de átomos de Pr.

Por exemplo, para $x = 0,2\%$ (STPA_02), tem-se $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}_3$, logo a quantidade molar estabelecida é: $0,01 \cdot (\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{0,998}\text{Al}_{0,002}\text{O}_3)$. Sendo assim, a massa do reagente Pr_2O_3 , por exemplo, é calculada da seguinte maneira: $0,01 \cdot 0,002 \cdot [\text{Massa Molar do } \text{Pr}_2\text{O}_3] / 2$, pois cada mol deste óxido fornece dois mols de átomos de Pr. Para os outros reagentes e demais valores de x , procedeu-se com estes mesmos cálculos estequiométricos.

Após os devidos cálculos, foi preparada uma solução de aproximadamente 25 mL contendo os demais reagentes. No copo de PTFE (teflon), esta solução foi misturada à uma solução de 25 mL de KOH, formando uma solução final contendo, aproximadamente, 50 mL e colocada sob agitação por 10 min. Nesta etapa, já pode-se perceber a precipitação de uma parte do material que se deseja formar.

Depois disso, colocou-se o copo dentro da autoclave e prosseguiu-se com o aquecimento. A taxa de aquecimento utilizada foi de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{minuto}$ durante 28 minutos, ou seja, a temperatura final foi de $140\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nela por 30 minutos. O resfriamento da amostra até a temperatura ambiente ocorreu com a desativação do painel de controle, na qual a amostra foi resfriada apenas pela perda de calor para o ambiente.

Ao final do aquecimento, a amostra foi lavada para diminuição do pH até um valor próximo do valor do pH da água ($\text{pH} \sim 7$) e secada dentro de uma estufa à temperatura aproximada de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Após a secagem na estufa, o produto final foi um pó branco com massa de 2 g, aproximadamente, que em seguida foi armazenado em um *ependorf* e devidamente identificado, conforme mostrado na figura 5.



Figura 5 - Duas amostras produzidas pelo método hidrotermal na forma de pó armazenadas em *eppendorfs*. Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 Síntese pelo Método dos Precursores Poliméricos

Geralmente, o objetivo deste método de sínteses é a obtenção de materiais dielétricos puros, de composição controlada e na forma de pós e filmes finos. [87,88] Ele é baseado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico, formando assim os quelatos. [28] Os quelatos são compostos químicos formados por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos, ou polissacarídeos [88,89].

O processo de complexação ocorre com a reação em solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, em geral o ácido cítrico, formando um citrato metálico. A esta solução é adicionado um di-álcool, como o etilenoglicol, ocorrendo assim uma reação de esterificação, conforme ilustrada na figura 6. Nesta reação, o grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), resultando em água e um poliéster. Neste processo, o ácido cítrico é um agente quelante e o etilenoglicol um agente polimerizante [28].

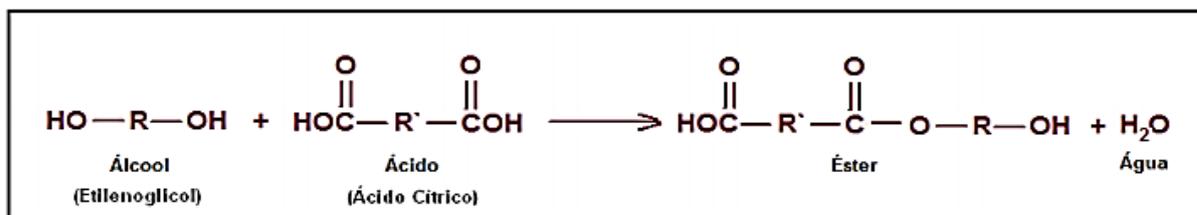


Figura 6 - Esquema de uma reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um di-álcool. [89]

Posteriormente, o poliéster é submetido a tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C para que ocorra a sua pirólise, com a consequente eliminação do material orgânico e água. Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subsequentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado [28].

3.2.1 Síntese do do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃ pelo Método dos Precursores Poliméricos

Os reagentes utilizados neste método estão caracterizados na tabela 2.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃ (147,63 g/mol)	Vetec	97
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇ (192,13 g/mol)	Synth	99,5
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂ (62,07 g/mol)	Synth	95
Óxido de Praseodímio (III)	Pr ₂ O ₃ (329,81 g/mol)	Alfa Aesar	99,9
Nitrato de Alumínio	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (375,13 g/mol)	Vetec	98

Tabela 2 - Características dos reagentes químicos utilizados no método dos precursores poliméricos. Fonte: elaborado pelo autor.

Geralmente, o citrato de titânio é preparado através da mistura do ácido cítrico anidro com o isopropóxido de titânio em solução aquosa, em torno de 80-90 °C, sob constante agitação, permanecendo sob estas condições durante 24 horas. [64] Contudo, o autor deste trabalho teve acesso ao citrato de titânio já preparado

previamente por um colega de laboratório, cabendo àquele apenas o trabalho de realizar a gravimetria do citrato de titânio para uso posterior na continuação do método de síntese.

A gravimetria consiste em verificar a relação entre a quantidade de massa de óxido de titânio (TiO_2) e a quantidade de massa do citrato de titânio. Para isso, utilizou-se três “cadinhos” (pequenos recipientes de um material cerâmico resistente à altas temperaturas), que foram pesados e aquecidos em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por uma hora para eliminação das impurezas que pudessem estar contidas na superfície. Após esta esterilização, cada cadinho foi pesado com o auxílio de uma balança de precisão e as respectivas massas foram registradas.

Feito isso, uma quantidade da solução de citrato de titânio foi colocada em cada um dos cadinhos. Estes sistemas (cadinho mais citrato de titânio) foram novamente pesados e tiveram suas massas aferidas e registradas. Posteriormente, os três cadinhos contendo o citrato foram levadas novamente ao forno à mesma temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, por três horas. Após este tratamento térmico sobrou apenas um pó branco, que é basicamente o TiO_2 que será utilizado nas reações. Novamente cada um dos cadinhos foram pesados e tiveram suas massas registradas.

A massa de citrato de titânio é obtida pela subtração da massa do sistema cadinho mais citrato antes do aquecimento, pela massa do cadinho vazio. A massa do óxido de titânio é obtida pela subtração entre a massa do sistema cadinho mais pó branco após o aquecimento, pela massa do cadinho vazio. Em posse destes dois valores de massa, foi efetuada uma regra de três simples para encontrar a relação de massa entre o óxido de titânio e o citrato de titânio, terminando assim a gravimetria.

Prosseguiu-se com os cálculos estequiométricos para os valores de $y = 0,2\%$ e $x = 0,002; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$ no $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, assim como foi feito para o método hidrotermal. As amostras deste método foram identificadas por STPA_PP_100x, ou seja, a amostra com $x = 0,002$ é a STPA_PP_02. Para cada valor de x , estabeleceu-se que a quantidade final de produto formado seria de 2 g e, a partir disso, verificou-se quanto esta massa vale, em mols, da massa molar do $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Para a síntese, foi mantida a razão molar de 4:1 (ácido cítrico:metais) para garantir a quelação completa dos metais e uma razão de ácido cítrico/etilenoglicol igual a 60:40, em massa.

Foram preparadas separadamente as soluções aquosas precursoras de SrCO_3 , Pr_2O_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, obedecendo os cálculos estequiométricos realizados

previamente. Elas foram mantidas sob agitação à uma temperatura em torno de 80°- 90°C para garantir que todo o reagente fosse dissolvido em água destilada. Depois de prontas, as soluções precursoras foram misturadas com o citrato de titânio, ainda sob constante agitação e temperatura, mantendo-se a relação molar 4:1 (citrato/metálico).

Em seguida, o etilenoglicol foi adicionado lentamente à esta solução, que foi mantida em agitação e à temperatura de aproximadamente 100 °C durante algumas horas (~ 5 horas, dependendo do volume de água utilizado), para a eliminação do excesso de água destilada da solução e para promover as reações de esterificação. Desta forma, obteve-se uma resina polimérica transparente e de aspecto viscoso que foi submetida a uma pré-calcinação em forno mufla a 400 °C durante 3 horas.

Esta pré-calcinação expandiu a resina produzindo algo parecido com uma espuma, denominada *puff*, que constitui um material macroscopicamente frágil e reticulado. [64] Este *puff* foi triturado em um almofariz, resultando em um pó de coloração escura, algo entre marrom e preto, evidenciando um alto teor de matéria orgânica ainda presente na amostra. A figura 7 mostra uma foto de três amostras após este primeiro tratamento térmico, armazenadas em *eppendorffs* devidamente identificados.

Para eliminar a porção orgânica que ainda se encontra nas amostras, elas foram submetidas a um segundo tratamento térmico à temperatura de 700°C por 3h, em forno mufla, em atmosfera de ar, sob a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Ao final desta etapa, as amostras geradas são as próprias amostras de $Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO_3$ desejadas e apresentam uma coloração clara, próxima da cor branca, semelhante às amostras sintetizadas pelo método hidrotermal que estão mostradas na figura 6.

Na sequência do trabalho, as dez amostras produzidas pelos dois métodos de síntese utilizados (cinco pelo hidrotermal e cinco pelo métodos dos precursores poliméricos) foram enviadas à pesquisadora Maria Inês Basso Bernardes, do Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, USP, em São Carlos. Lá, foram aplicadas duas técnicas de caracterização das amostras, a difração de raios x e a fotoluminescência. Além disso, todas as amostras também foram submetidas à técnica de microscopia eletrônica de varredura no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) e à técnica de espectroscopia Raman, que foi realizada no Departamento de Física da Unesp de Rio Claro.



Figura 7 - Três amostras em forma de pó após o primeiro tratamento térmico durante o método dos precursores polimérico. Fonte: fornecido pelo autor.

3.3 Difração de raios x (DRX)

A técnica foi aplicada para as análises das dez amostras na forma de pós de $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelos dois métodos já discutidos neste trabalho. A DRX foi realizada através do difratômetro automático Rigaku Ultima IV Rotaflex RU200B utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ (50 kV, 100 mA, 1,5405 Å). Os dados foram coletados em um intervalo de 20° a 80° no modo 2θ , usando um passo de $0,02^\circ$ com acumulação de 5 s/ponto. A DRX foi utilizada para determinar a presença das fases nas amostras $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, bem como as fases cristalinas secundárias. Os difratogramas gerados após a análise dos dados foram indexados utilizando comparação direta com outros difratogramas para o SrTiO_3 contidos na literatura [31,79,90].

O tamanho de cristalito, ou tamanho de grão, é uma propriedade que pode ser utilizada para se mostrar a diferença que há entre as amostras geradas por cada um dos métodos de síntese. Além disso, o tamanho de grão pode ajudar a explicar os aglomerados observados pelo MEV e o que isso influencia nas propriedades luminescentes observadas.

O tamanho de cristalito foi calculado pela equação de Scherrer representada na equação 1:

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

na qual, t_c é o tamanho do cristalito, k é a constante de forma, λ é o comprimento de onda utilizado na difração de raios-x, β é o valor da largura a meia altura (FWHM) do pico mais intenso e θ é a medida do ângulo de difração referente a este pico [91]. O valor para a constante de forma utilizado neste trabalho foi $k = 0,89$ que é referente a estruturas de simetria cúbica. Os valores de β e θ foram obtidos com o software matemático Origin.

3.4 Fotoluminescência (FL)

Para gerar os dados de FT para as amostras $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ foi utilizado um monocromador Thermal Jarrel-Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR-530 controlado por meio de um microcomputador. Foram utilizados feixes de um laser de um laser kriptônio (Coherent Innova) com comprimento de onda de 350,7 nm, a uma potência de saída de 200 a 800 mW. Todos os espectros de FT foram obtidos a temperatura ambiente.

3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é utilizada com o intuito de obter uma imagem tridimensional das amostras estudadas. Esta imagem se forma quando um feixe de elétrons com um diâmetro muito pequeno incide sobre a superfície da amostra e é transmitido para uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente. O alto grau de resolução permite uma boa identificação do relevo das superfícies pela diferença de contraste observado na tela. [92]

Para a obtenção das imagens, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura Zeiss Sigma com sistema Oxford de análise química qualitativa e quantitativa.

3.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia de espalhamento Raman é uma técnica utilizada para mostrar a desordem local da simetria de um cristal. Esta análise é feita através da identificação dos modos vibracionais do material estudado, considerando a vibração da matéria de acordo com a energia cedida [93]. O SrTiO₃ com estrutura cúbica do tipo perovskita com grupo espacial Pm3m naturalmente apresenta modos vibracionais $3F_{1u} + F_{2u}$, que não são Raman-ativos, e nenhum modo Raman de primeira ordem é esperado para este composto [94].

Entretanto, estudos mostram que os modos Raman podem ser modificados por diversos fatores, dentre eles a formação de vacâncias de oxigênio e outros fatores externos [93]. Assim, cada um dos modos F_{1u} se divide em um modo E duplamente degenerado e em um modo A_1 não-degenerado, enquanto o modo F_2 se divide nos modos E e B_1 [94]. Os modos A_1 e E são ativos para o Raman e o infravermelho, enquanto o modo B_1 é Raman-ativo. A presença de forças eletrostáticas de longo alcance divide ainda cada um dos modos A_1 e E nos modos óptico transversal (TO) e óptico longitudinal (LO). Portanto, provavelmente estão presentes os modos fonônicos fundamentais “*Slater-type*”(TO₁ / LO₁), “*Last-type*”(TO₂ / LO₂) e “*Axe-type*”(TO₄ / LO₄). Os modos TO₁ / LO₁ de menor frequência surgem devido aos movimentos do íon B contra vibrações de oxigênio, os modos TO₂ / LO₂ de frequência intermediária se originam de vibrações de íons A e as vibrações de oxigênio no octaedro do BO₆ dão origem à maior frequência TO₄ / LO₄ do composto ABO₃ de estrutura cristalina [93,94].

A espectroscopia Raman foi realizada no Departamento de Física da Unesp de Rio Claro com um espectrômetro Monovista CRS da S&I. As amostras foram irradiadas com um raio laser focalizado com um microscópio Olympus.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 8, 9 e 10 mostram os difratogramas de raios X medidos à temperatura ambiente para as amostras sintetizadas com o método hidrotermal, dos precursores poliméricos, e uma comparação entre eles, respectivamente.

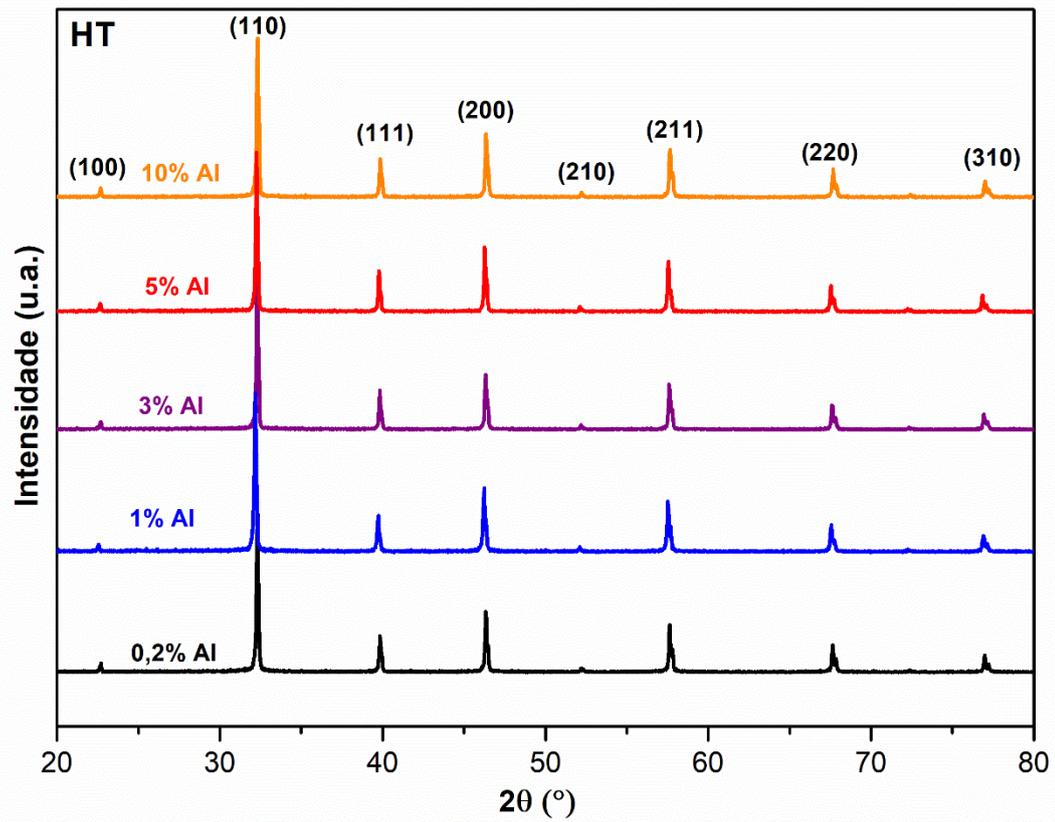


Figura 8: Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método Hidrotermal.

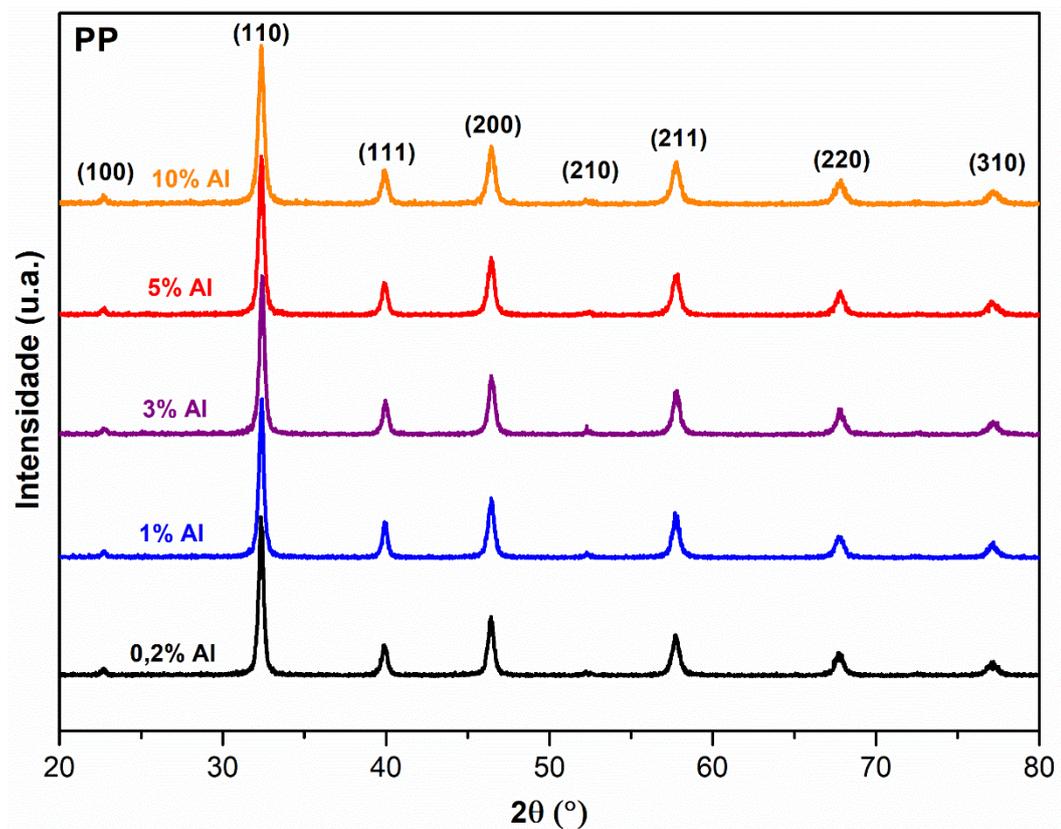


Figura 9: Difratomogramas das amostras sintetizadas pelo método dos precursores.

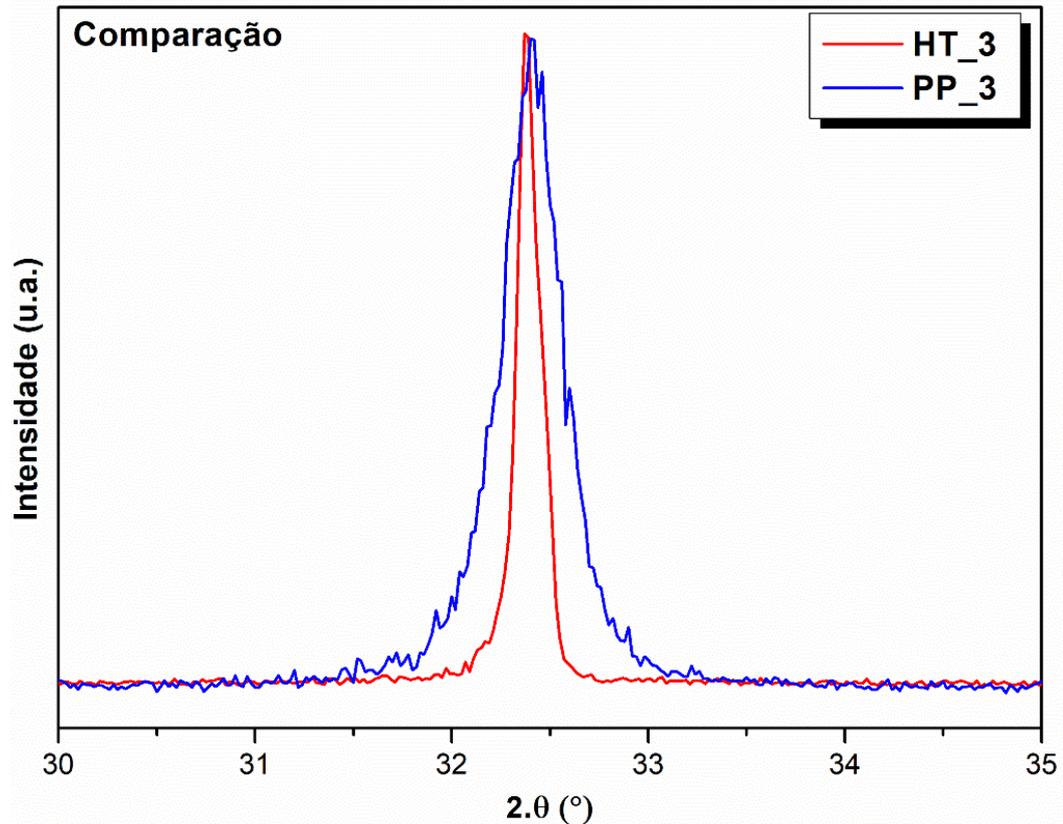


Figura 10: Comparação do pico de difração referente ao plano (110) para amostras contendo 3% de Al em sua composição.

É possível observar nas figuras 8 e 9 que os picos de difração são bem definidos, indicando, assim, que as amostras cristalizaram completamente sem a presença de fases secundárias e são correspondentes à estrutura cúbica do SrTiO_3 , cujos difratogramas são característicos de uma fase cristalina, em conformidade com resultados em trabalhos na literatura de amostras SrTiO_3 preparadas pelos dois métodos [31,90], [79].

Na figura 10 são mostrados os picos de difração relativos aos planos cristalográficos (110) das amostras $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ de concentração 3% de Al preparadas pelos dois métodos de síntese. Observa-se que a amostra do método PP apresenta um pico consideravelmente mais largo comparado com a amostra do método HT. Este resultado indica um maior grau de cristalinidade da amostra preparada pelo método hidrotermal decorrente de um tamanho de partícula consideravelmente maior.

Além disso, pode-se afirmar que há uma maior desorganização estrutural (defeitos) nas amostras produzidas pelo método PP. Como discutido anteriormente, estes defeitos existem nos dois conjuntos de amostras, ou seja, nas amostras

sintetizadas por hidrotermal também estão presentes. Os defeitos são essencialmente devido à redução do tamanho de grãos do método dos precursores poliméricos comparado com o método hidrotermal, o que pode ser verificado pelos resultados do tamanho do cristalito apresentados logo a seguir.

Através da equação de Scherrer, mostrada na equação 1, foi possível determinar o tamanho de cristalito cujos parâmetros fixados foram: $k = 0,89$, $\lambda = 1,542 \cdot 10^{-10}$ m. O plano cristalográfico escolhido para estes cálculos foi o (001) para as dez amostras. Os valores da posição (θ), em radianos e da largura a meia altura (β), também em radianos, bem como os tamanhos de cristalitos, foram representados na tabela 3. É possível observar na tabela 3 que as amostras sintetizadas pelo método hidrotermal apresentaram um tamanho de cristalito maior que as amostras do método dos precursores poliméricos.

Durante o processo de síntese no método hidrotermal, a temperatura de síntese chegou a 140°C , considerada relativamente baixa se comparada à temperatura com a qual foram tratadas as amostras do método dos precursores poliméricos, que chegou a 700°C no último aquecimento. Além disso, o processo hidrotermal é muito rápido, levando apenas 30 minutos para ser concluído, o que faz com que os aglomerados gerados por complexação acabem sendo maiores que os gerados pelas amostras dos precursores poliméricos, gerando então, partículas com tamanhos maiores.

Amostra	β (10^{-3} rad)	Θ (10^{-1} rad)	t_c (nm)
HT_02_110	$3,42 \pm 1$	$2,8196 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	42 ± 2
HT_1_110	$3,00 \pm 1$	$2,8082 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	48 ± 2
HT_3_110	$2,73 \pm 1$	$2,8187 \pm 8 \cdot 10^{-5}$	52 ± 2
HT_5_110	$2,74 \pm 1$	$2,8152 \pm 9 \cdot 10^{-5}$	52 ± 2
HT_10_110	$2,86 \pm 1$	$2,8205 \pm 9 \cdot 10^{-5}$	50 ± 2
PP_02_110	$6,84 \pm 3$	$2,8222 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	21 ± 2
PP_1_110	$6,85 \pm 3$	$2,8239 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	21 ± 2
PP_3_110	$7,02 \pm 3$	$2,8274 \pm 2 \cdot 10^{-4}$	20 ± 2

PP_5_110	7,42 ± 3	2,8231 ± 2.10 ⁻⁴	20 ± 2
PP_10_110	8,16 ± 3	2,8231 ± 2.10 ⁻⁴	18 ± 2

Tabela 3: Tamanhos de cristalitos das amostras.

Os difratogramas obtidos também foram utilizados para determinação do parâmetro de rede de cada uma das amostras. Os cálculos dos parâmetros de rede foram feitos matematicamente pelo software gratuito chamado *UnitCell* [95]. Os parâmetros utilizados pelo software para determinação dos parâmetros de rede foram: plano cristalográfico referente ao pico escolhido, simetria da célula unitária (cúbica) e posição 2θ de cada pico. Os valores dos parâmetros de rede estão apresentados na tabela 4.

	0,2% Al	1% Al	3% Al	5% Al	10% Al
Hidrotermal	3,9141 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9234 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9154 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9199 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9129 ± 2.10 ⁻⁴ Å
Precursores Poliméricos	3,9089 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9078 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9048 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9076 ± 2.10 ⁻⁴ Å	3,9073 ± 2.10 ⁻⁴ Å

Tabela 4 - Parâmetros de rede das amostras.

Pode-se observar uma certa flutuação entre os valores dos parâmetros de rede observados na tabela 4, porém todos eles estão próximos ao valor do parâmetro de rede do STO encontrado na literatura, de 3,90 Å [61,90]. Quanto ao método de síntese, para cada concentração de Al, o método hidrotermal produziu amostras com maiores parâmetros de rede, ainda que as diferenças sejam sutis, da ordem de 0,01 Å. Quanto à concentração de átomos de alumínio (Al), observa-se que para um mesmo método de síntese não houve um padrão de aumento ou diminuição do parâmetro de rede, mas sim uma variação aleatória, este fato pode estar relacionado com o equilíbrio de cargas entre os cátions e à falta de ligações durante a síntese, ocasionando assim, distorções na estrutura do composto.

Por semelhança de raios atômicos, os cátions Pr³⁺ ocupam alguns sítios antes ocupados por Sr²⁺, ocasionando assim uma deficiência de carga negativa, +1. Já os cátions Al³⁺ podem ocupar os sítios que antes eram ocupados pelo Ti⁴⁺, isso resulta em um excesso de carga negativa, -1. Ou seja, se para cada cátion Pr³⁺ incorporado,

um cátion Al^{3+} também o for, o equilíbrio de cargas estará mantido, $+1 - 1 = 0$. Isto ocorre para a concentração igual de átomos de Pr e Al ($x = 0,002$). Contudo, devido à enorme quantidade de átomos envolvidos nestas substituições, elas podem ocorrer aleatoriamente, de forma que o equilíbrio de cargas não se estabeleça e vacâncias de oxigênio são geradas. O número de vacâncias pode aumentar conforme o aumento da concentração de átomos de Al, causando ainda mais defeitos na estrutura do STO dopado.

O ânion de oxigênio possui cargas negativas de -2 , O^{2-} , logo pode-se afirmar que a cada dois cátions Al^{3+} incorporados no STO, uma vacância de oxigênio é formada. Com isso, a célula unitária pode diminuir de tamanho pois um átomo de oxigênio é retirado da mesma. Entretanto, devido a essa diminuição da célula unitária, os cátions se aproximam e, por repulsão eletrônica tendem a se afastar novamente. Essa alternância de tamanho devido às vacâncias de oxigênio, associadas às repulsões elétricas entre os cátions (cargas de mesmo sinal), justifica o comportamento aleatório dos parâmetros de rede em função da concentração de Al incorporados nas amostras de STO.

As figuras 11 e 12 mostram os espectros Raman para as amostras de SrTiO_3 sintetizadas pelos dois métodos de preparação hidrotérmal e precursores poliméricos, respectivamente.

Os modos vibracionais foram identificados da seguinte maneira: TO_2 (175 cm^{-1}), TO_3 (271 cm^{-1}), TO_4 (542 cm^{-1}), LO_4 (795 cm^{-1}). O pico referente ao comprimento de onda de 1072 cm^{-1} é referente à fase SrCO_3 , que está em conformidade com a literatura. [96]

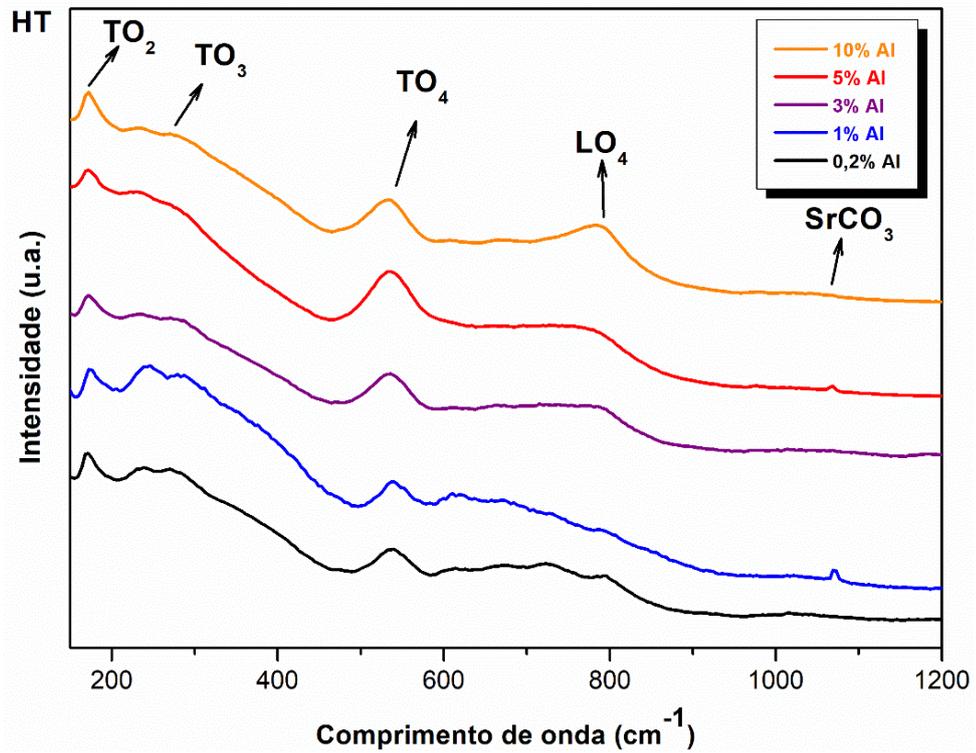


Figura 11: Espectros Raman das amostras $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ sintetizadas pelo método hidrotermal.

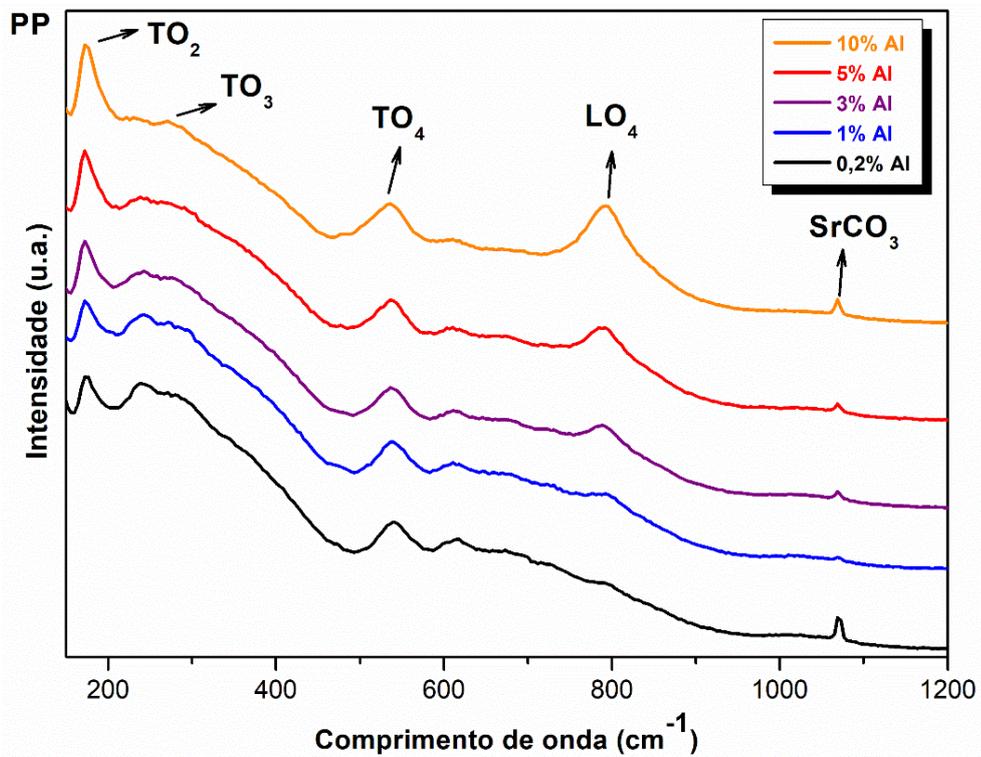


Figura 12: Espectros Raman das amostras $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

Pode-se observar que os modos de vibração TO_3 e TO_4 não sofreram alteração significativa com o aumento da concentração de alumínio (Al) nos dois métodos de preparação, indicando que os sítios ocupados por titânio não foi afetado pela incorporação de Al. Em contrapartida, observa-se um aumento das vibrações TO_2 e LO_4 com o aumento da concentração de Al.

Como o modo TO_2 se origina da vibração do íon A na estrutura ABO_3 , este aumento observado é uma indicação de um distúrbio de Sr devido à substituição de Al e à formação de vacâncias de Sr, indicando uma maior quantidade de defeitos na estrutura. Já o comportamento de LO_4 denota a inclinação do octaedro de TiO_6 devido às vibrações de oxigênio modificadas resultantes dessa desordem. [62] Assim, a substituição de Ti por Al, gerando vacâncias de oxigênio, estaria ocasionando o aumento no grau de desordem no octaedro TiO_6 e em seu entorno.

A morfologia das amostras foi analisada utilizando-se as medidas de microscopia eletrônica de varredura com campo emitido (FE-SEM) e as respectivas imagens são mostradas nas figuras 13 e 14.

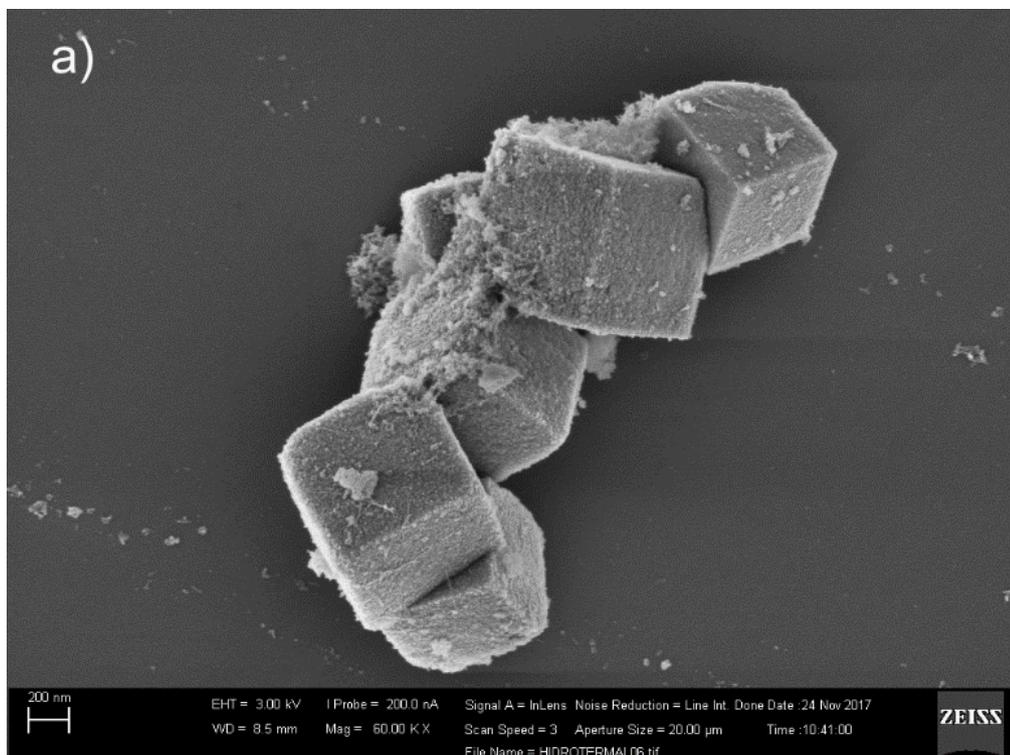


Figura 13: Imagem de (FE-SEM) para a amostra sintetizada pela síntese hidrotermal.

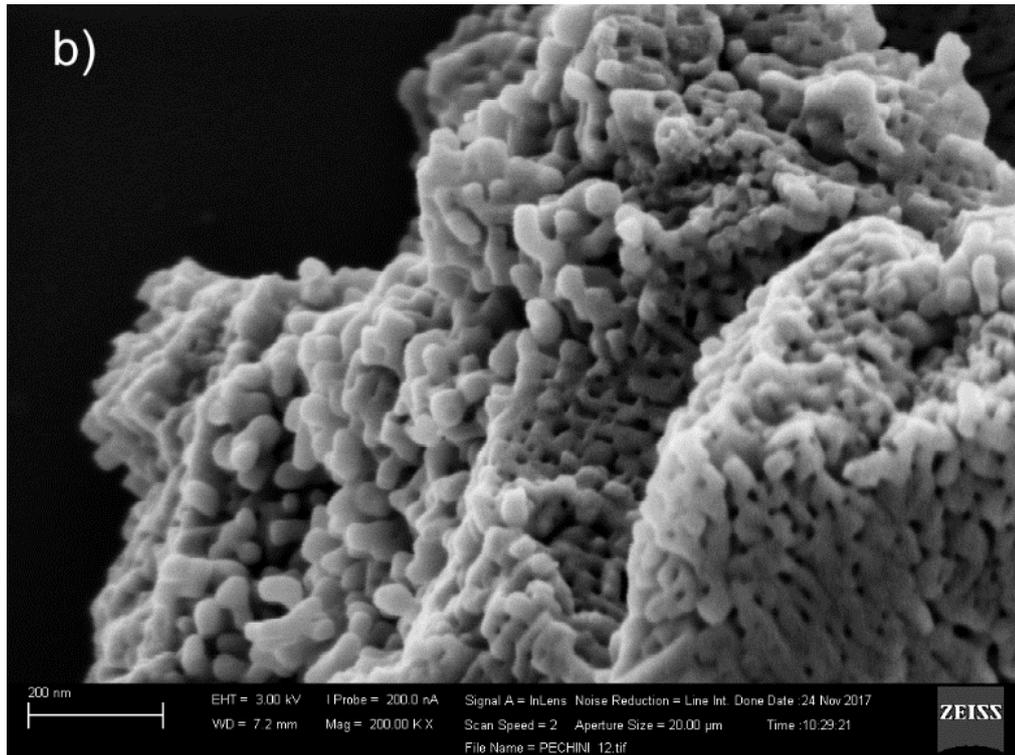


Figura 14: Imagem de (FE-SEM) para a amostra sintetizada pelo método dos precursores poliméricos.

Sabe-se que o método de síntese desempenha um papel importante na obtenção de micro / nanoestruturas de SrTiO_3 com diferentes morfologias. Como pode ser visto na figura 13, a amostra de HT cristaliza-se em morfologia semelhante a cubos na escala de micrômetros, com tamanho da ordem de $1 \mu\text{m}$. Tais estruturas em formato cúbico são criadas a partir de cubos menores [31]. A forma cúbica é originada na produção de um único cristal defeituoso através do mecanismo de fixação orientado. Este mecanismo permite que os cristais se organizem nos padrões desejados porque a mediação deste processo é causada pela adsorção dos grupos OH na superfície do nanocristal, levando à formação de uma configuração específica por meio de um mecanismo de fixação orientada (OA), que pode produzir um cristal único defeituoso com forma esférica ou cúbica [97]. Assim, esses pequenos nanocristais agregados originários do mecanismo OA são responsáveis por aumentar o tamanho do cristal quando a coalescência ocorre.

A figura 14 retrata uma morfologia irregular para as amostras de PP devido ao processo de aglomeração de partículas. Essas partículas apresentam uma distribuição de tamanho de cerca de 30 a 40 nm, o que está de acordo com os dados

de difração de raios X apresentados na figura 8. A escala manométrica da amostra PP na imagem de (FE-SEM) remete ao menor grau de cristalinidade, o que é evidenciado pela comparação dos picos de difração mais alargados em comparação com a amostra do método hidrotermal.

Os resultados obtidos para a fotoluminescência (FT) estão indicados nas figuras 15, 16 e 17.

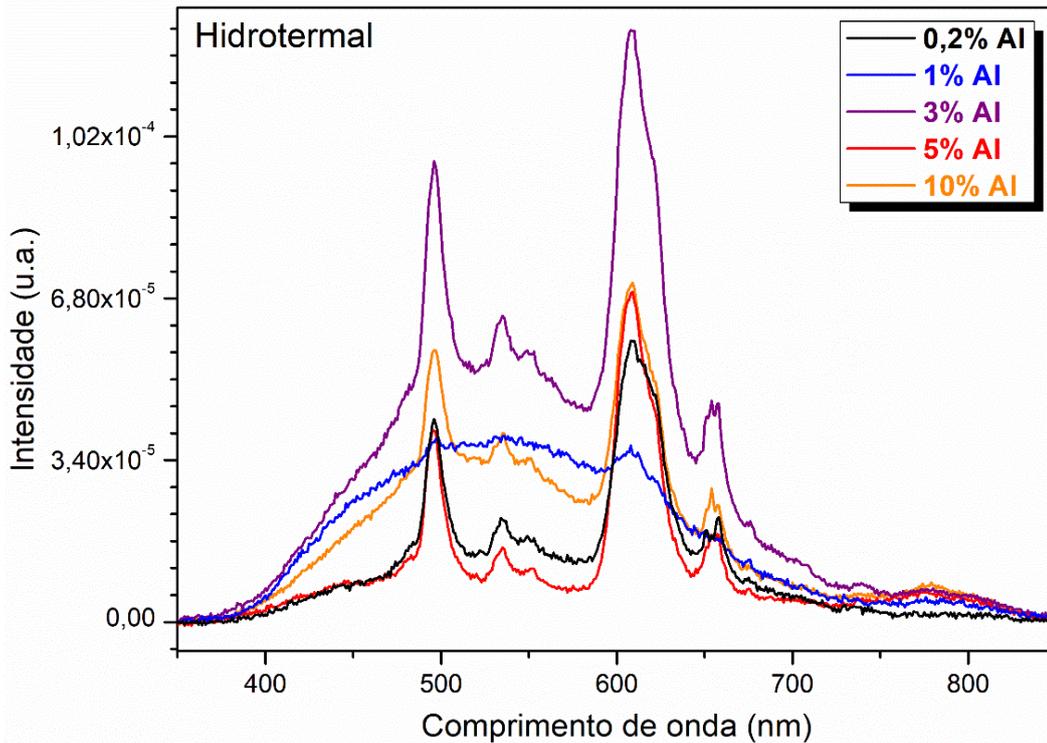


Figura 15 - Espectros de FT das amostras de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método hidrotermal.

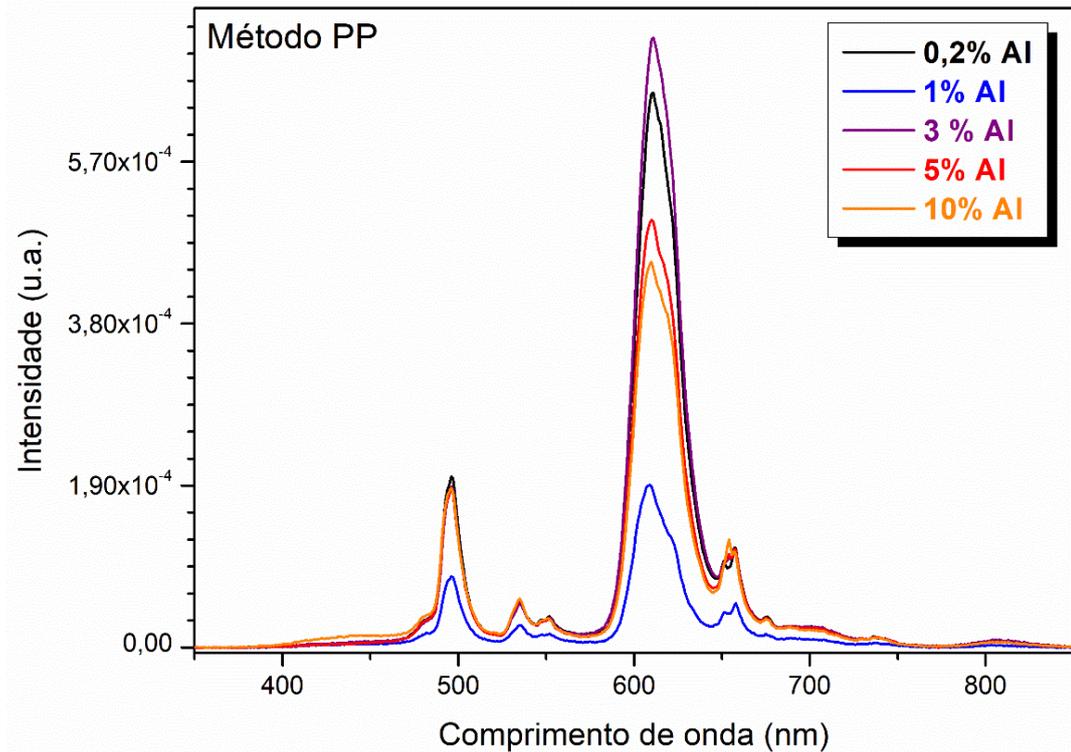


Figura 16 - Espectros de FT das amostras de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

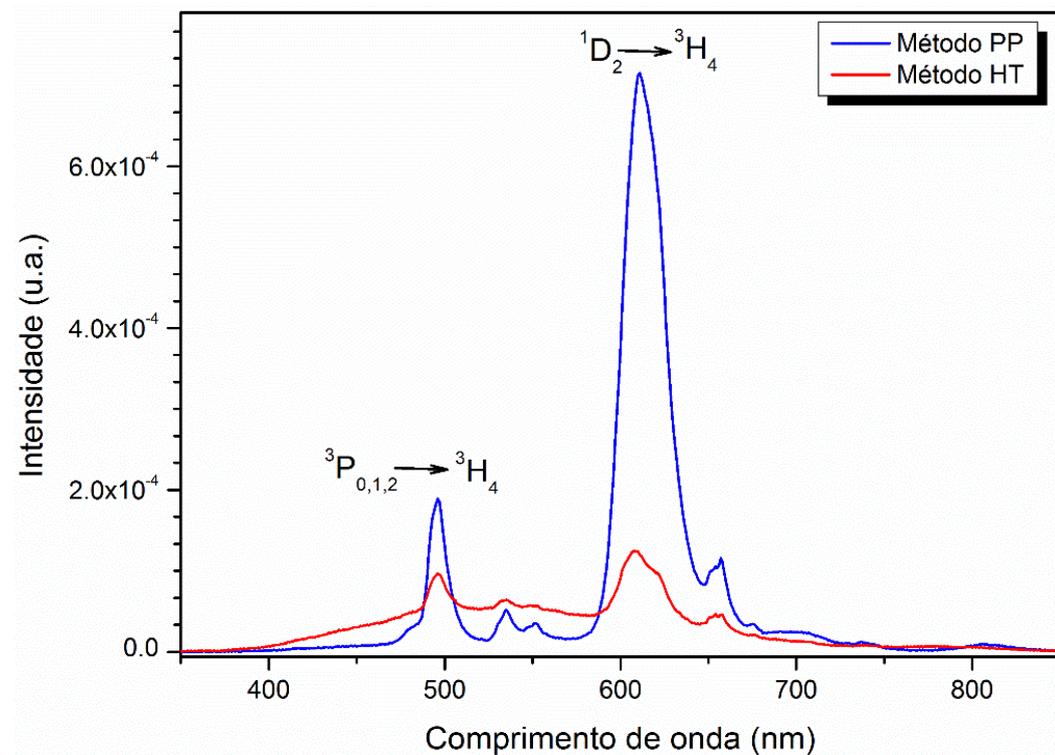


Figura 17 - Espectros referentes às amostras com concentração de 3% de Al dos dois métodos.

Na figura 15 estão representadas as curvas de FT das amostras do método hidrotermal. Pode-se notar que todas as curvas apresentam essencialmente dois picos de emissão de FT bem evidentes, exceto a de cor azul, referente à concentração de 1,0% Al, em que as emissões típicas do Pr^{3+} não são observadas, apenas uma emissão larga centrada em torno de 540 nm e cobrindo praticamente todo o espectro visível. As curvas da figura 16, relativas às amostras PP, não apresentam essa emissão larga e pode-se observar picos mais estreitos e mais evidentes.

Segundo Okamoto, os maiores picos de FT observados na região dos 617 nm são atribuídos às transições internas do estado excitado $^1\text{D}_2$ para o estado fundamental $^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ FT) que ocorrem na camada 4f (27). Já os picos na região dos 490 nm são atribuídos à transição de $^3\text{P}_0$ para $^3\text{H}_4$ ($^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ FT). Ele mostrou ainda que a adição de Al nas amostras de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ favoreceu a emissão vermelha de FT até a concentração de 2,0% de Al, chegando a emitir 200 vezes mais que as amostras de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sem Al. A partir de 2,0% de Al, a emissão vermelha de FT permaneceu saturada, sem alteração. Essa melhora na emissão de FT estaria relacionado à formação de complexos $\text{Al}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$ devido à compensação de cargas que ocorre na substituição do Pr^{3+} no sítio do Sr^{2+} e do Al^{3+} no sítio do Ti^{4+} ; e o acréscimo de Al favorece a formação destes complexos, aumentando assim a luminescência nos compostos $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}^{3+}$ [50]. Estas transições estão evidenciadas na figura 17.

Comparando as curvas de FT para um mesmo método de síntese, pode-se notar claramente que a maior emissão de FT ocorreu para as amostras com a concentração de 3,0% de Al, representada pela curva de cor roxa nas figuras 15 e 16. Este maior pico de emissão de FT ocorre no comprimento de onda 608 nm para a amostra do método hidrotermal e em 611 nm para a amostra do método dos precursores poliméricos, cujos valores correspondem a uma cor bem próxima à cor vermelha do espectro visível [98]. A cor vermelha emitida é característica para amostras de STO dopadas com átomos de praseodímio [50].

Com o intuito de comparar estas intensidades máximas, as duas curvas relativas à 3,0% de Al foram colocadas em um mesmo gráfico, apresentado na figura 17, na qual é possível observar que o maior pico da amostra do método dos precursores poliméricos é quase seis vezes maior do que o maior pico da amostra do hidrotermal, ou seja, pode-se dizer que a amostra do método dos precursores poliméricos com 3,0% de Al é mais luminescente do que a amostra do hidrotermal, para o comprimento de onda em torno de 608-611 nm. Ademais, para essa faixa de

comprimento de onda, todas as amostras do método PP apresentaram maior luminescência do que as amostras do método hidrotermal.

Como pode-se observar na figura 17, as amostras do método dos precursores poliméricos se sobressaem em relação às amostras do método hidrotermal quanto à emissão de FT e sua intensificação com a adição de Al na estrutura do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Isto pode estar relacionado à formação de defeitos na formação do octaedro TiO_5 para as amostras HT, cujas vacâncias formadas suprimem a emissão do sensibilizador para o Pr^{3+} . [99] Defeitos carregados positivamente atuaram como armadilhas para elétrons promovidos da banda de condução após a excitação da banda de valência. Esta captura de elétrons atua como uma desexcitação alternativa sem radiação que compete com a transferência de energia para níveis excitados dos íons Pr^{3+} , contribuindo, assim, para a diminuição da intensidade da emissão $4f \rightarrow 4f$.

Como já dito, uma emissão larga para amostras HT com amplo espectro pode ser observado na figura 15. Este comportamento já é bem conhecido para amostras de SrTiO_3 desordenadas, bem como em outros compostos de estrutura perovskita. [61,100] Tais transições eletrônicas seriam devidas à existência de níveis eletrônicos no *band gap*, onde o processo de relaxação ocorre ao longo de vários caminhos que envolvem níveis adicionais localizados abaixo da faixa de condução (Ti 3d) e acima da banda de valência (O 2p) que são possíveis devido à desordem estrutural.

Desta maneira, essa ampla faixa de emissão é atribuída não apenas à desordem estrutural na rede de formação, mas também pela desordem estrutural na rede modificadora devido à compensação de carga entre os aglomerados Sr-O_{11} and Sr-O_{12} (ou TiO_5 e TiO_6) e níveis intermediários nos estados do *band gap* [61,100].

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que os métodos hidrotermal e dos precursores poliméricos são eficientes na preparação de amostras com composição $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ na forma de pós nanoestruturados. Além disso, a comparação dos dados de DRX entre amostras de métodos diferentes mostrou que o método hidrotermal gera amostras com maior grau de cristalinidade devido ao tamanho de partícula maior, enquanto que amostras produzidas pelo

método dos precursores poliméricos apresentaram uma maior desorganização estrutural, o que pode ser verificado nas nas imagens de FE-SEM.

Os modos vibracionais obtidos através da espectroscopia Raman são característicos de amostras SrTiO₃. Além disso, os modos de vibração TO₃ e TO₄ não sofreram alteração significativa com o aumento da concentração de alumínio (Al) nos dois métodos de preparação, diferentemente dos modos TO₂ e LO₄ que aumentaram com o aumento da concentração de Al nas amostras, indicando assim, uma maior desorganização estrutural no octaedro de TiO₆.

Quanto à emissão de FT pode-se concluir que para as amostras dos dois métodos de síntese o maior pico ocorreu na região entre 608 – 611nm, que é o comprimento de onda próximo ao da cor vermelha, evidenciando a emissão vermelha característica dos cátions Pr³⁺ inseridos na estrutura do STO. Além disso, para as amostras dos dois métodos de síntese, a concentração de 3% de Al foi a que mais favoreceu a emissão fotoluminescente.

Ao comparar a emissão para amostras de 3% de Al do método hidrotermal e dos precursores poliméricos, foi possível identificar que a emissão das amostras do método dos precursores poliméricos foi muito maior do que a emissão das amostras do método hidrotermal. Isto pode estar relacionado à formação de defeitos na formação do octaedro TiO₆ para as amostras HT, cujas vacâncias formadas suprimem a emissão do sensibilizador para o Pr³⁺. Estes defeitos no octaedro de titânio foram identificados pela espectroscopia Raman.

Como já citado no texto deste trabalho, alguns trabalhos apontaram uma melhora na emissão fotoluminescente com o aumento do tamanho médio dos grãos. Em contrapartida, os resultados de fotoluminescência encontrados neste trabalho mostraram que as partículas menores do método dos precursores poliméricos se sobressaíram sobre as do método hidrotermal.

Este contrassenso de que partículas maiores tenham luminescência pode ser explicado levando-se em conta a temperatura de síntese das amostras, que é muito menor na preparação pelo método hidrotermal. Uma menor temperatura, por sua vez, faz com que as amostras cristalizem rapidamente, com uma maior quantidade de defeitos, principalmente as vacâncias de oxigênio, fazendo com que as amostras do método hidrotermal tenham uma luminescência menor.

Por fim, a amostra de 1% de Al do método hidrotermal apresentou um comportamento diferenciado das demais amostras, com uma emissão larga centrada

em torno de 540 nm e cobrindo praticamente todo o espectro visível. Este comportamento atípico é atribuído não apenas à desordem estrutural na rede de formação, mas também pela desordem estrutural na rede modificadora devido à compensação de carga entre os aglomerados Sr-O₁₁ and Sr-O₁₂ (ou TiO₅ e TiO₆) e níveis intermediários nos estados do *band gap*.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Piprek, *Semiconductor Optoelectronic Devices* (Academic Press, San Diego, 2003).
- [2] O. de S. Santos, *Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos de Visualização Eletroluminescentes* *Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos de Visualização Eletroluminescentes*. 2008. 82 f. *Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Ge.*
- [3] G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constantino, A. E. Job, L. F. Santos, and O. N. Oliveira, *Electric Characterization of a Hybrid Composite Based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn Using Impedance Spectroscopy*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **39**, 3888 (2006).
- [4] Y. Wang, *Synthesis and Enhanced Intercalation Properties of Nanostructured Vanadium Oxides*, *Chem. Mater.* **18**, 2787 (2006).
- [5] C. N. R. Rao and A. K. Cheetham, *Science and Technology of Nanomaterials: Current Status and Future Prospects*, *J. Mater. Chem.* **11**, 2887 (2001).
- [6] J. C. F. Rodrigues, *Crescimento e Caracterização de Fibras de TiO₂ e Nano/Microcristais de ZnO*. 2010. *Dissertação (Mestrado) - Universidade de Aveiro - Departamento de Física.*
- [7] J. Zhu, M. Zhou, J. Xu, and X. Liao, *Preparation of CdS and ZnS Nanoparticles Using Microwave Irradiation*, *Mater. Lett.* **47**, 25 (2001).
- [8] A. T. De Figueiredo, V. M. Longo, R. O. Da Silva, V. R. Mastelaro, A. Mesquita, R. W. A. Franco, J. A. Varela, and E. Longo, *Structural XANES Characterization of Ca_{0.99}Sm_{0.01}TiO₃ Perovskite and Correlation with Photoluminescence Emission*, *Chem. Phys. Lett.* **544**, 43 (2012).
- [9] C. W. Raubach, Y. V. B. De Santana, M. M. Ferrer, V. M. Longo, J. A. Varela, W. Avansi, P. G. C. Buzolin, J. R. Sambrano, and E. Longo, *Structural and Optical Approach of CdS@ZnS Core-Shell System*, *Chem. Phys. Lett.* **536**, 96 (2012).
- [10] Y. V. B. De Santana, C. W. Raubach, M. M. Ferrer, F. La Porta, J. R. Sambrano, V. M. Longo, E. R. Leite, and E. Longo, *Experimental and Theoretical Studies on the Enhanced Photoluminescence Activity of Zinc Sulfide with a Capping Agent*, *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
- [11] B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, O. Onitsuka, and M. F. Rubner, *Electroluminescence from CdSe Quantum-dot/Polymer Composites*, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 1316 (1995).
- [12] D. Kuang, J. Brillat, P. Chen, M. Takata, S. Uchida, H. Miura, K. Sumioka, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel, *Application of Highly Ordered TiO₂ Nanotube Arrays in Flexible Dye-Sensitized Solar Cells*, *ACS Nano* **2**, 1113 (2008).
- [13] F. O. Silva, L. C. De Souza Viol, D. L. Ferreira, J. L. A. Alves, and M. A. Schiavon, *O Estado Da Arte Da Síntese de Semicondutores Nanocristalinos Coloidais*, *Quim. Nova* **33**, 1933 (2010).
- [14] J. Park, J. Joo, G. K. Soon, Y. Jang, and T. Hyeon, *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4630 (2007).
- [15] N. De la Rosa-Fox, M. Piñero, R. Litrán, and L. Esquivias, *Photoluminescence from CdS Quantum Dots in Silica Gel*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **26**, 947 (2003).
- [16] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana, and C. Sanchez, *Lanthanide Doped ZnS Quantum Dots Dispersed in Silica Glasses: An Easy One Pot*

- Sol-Gel Synthesis for Obtaining Novel Photonic Materials*, J. Mater. Chem. **18**, 5193 (2008).
- [17] Mikrajuddin, F. Iskandar, K. Okuyama, and F. G. Shi, *Stable Photoluminescence of Zinc Oxide Quantum Dots in Silica Nanoparticles Matrix Prepared by the Combined Sol-Gel and Spray Drying Method*, J. Appl. Phys. **89**, 6431 (2001).
- [18] B. Julián, J. Planelles, E. Cordoncillo, P. Escribano, P. Aschehoug, C. Sanchez, B. Viana, and F. Pellé, *Eu³⁺-Doped CdS Nanocrystals in SiO₂ Matrices: One-Pot Sol-Gel Synthesis and Optical Characterization*, J. Mater. Chem. **16**, 4612 (2006).
- [19] A. L. Mestre, P. M. Inácio, Y. Elamine, S. Asgarifar, S. Ana, M. D. Cristiano, P. D. Aguiar, M. De Medeiros, M. Inês, J. Ventura, and H. L. Gomes, *W E I V Re W E I V Re*, 154 (2000).
- [20] V. M. Longo, L. S. Cavalcante, R. Erlo, V. R. Mastelaro, A. T. de Figueiredo, J. R. Sambrano, S. de Lázaro, A. Z. Freitas, L. Gomes, N. D. Vieira, J. A. Varela, and E. Longo, *Strong Violet-Blue Light Photoluminescence Emission at Room Temperature in SrZrO₃: Joint Experimental and Theoretical Study*, Acta Mater. **56**, 2191 (2008).
- [21] W. F. Zhang, J. Tang, and J. Ye, *Photoluminescence and Photocatalytic Properties of SrSnO₃ Perovskite*, Chem. Phys. Lett. **418**, 174 (2006).
- [22] E. Longo, E. Orhan, F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. R. Leite, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti, A. Beltrán, and J. Andrés, *Density Functional Theory Calculation of the Electronic Structure of Ba_{0.5} Sr_{0.5} TiO₃: Photoluminescent Properties and Structural Disorder*, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. **69**, 1 (2004).
- [23] Y. Xia, J. A. Rogers, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, *Unconventional Methods for Fabricating and Patterning Nanostructures*, Chem. Rev. **99**, 1823 (1999).
- [24] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction.*, 7th ed. (John Wiley & Sons, New York, 2008).
- [25] S. H. B. de S. Leal, *Preparação e Caracterização de Pós e Filmes Cerâmicos de Titanato de Chumbo e Estrôncio Obtidos Por Método Químico. 2006. 185 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de São Carlos - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia.*
- [26] L. H. Van Vlack, *Propriedades Dos Materiais Cerâmicos*, 1st ed. (Bluscher, Edgard, São Paulo, 1973).
- [27] R. Setter, N.; Waser, *Electroceramic Materials*, Acta Mat. **48**, 151 (2000).
- [28] A. Mesquita, *Preparação e Caracterização de Materiais Ferroelétricos de Composição Pb_{1-x}LaxTiO₃ Em Escala Nanométrica. 2007. 117 f. Dissertação de Mestrado - Universidade de São Carlos - São Carlos.*
- [29] S. G. Ebbinghaus, *Co-Operative and Frustration Effects in Novel Perovskite-Related Phases.*, Eur. Phys. J. Spec. Top. **180**, 91 (2010).
- [30] C. Li, *Formability of ABO₃ Perovskites.*, J. Alloys Compd. **372**, 40 (2004).
- [31] L. F. Silva, *Síntese e Caracterização Do Composto SrTO₃ e SrTi_{1-x}FexO₃ Através Do Método Hidrotermal Assistido Por Micro-Ondas. 2013. 179 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos.*
- [32] B. A. Boukamp, *Fuel Cells: The Amazing Perovskite Anode.*, Nat. Mater. **2**, 294 (2001).
- [33] S. Steinsvik, *The Defect Structure of SrTi_{1-x}FexO_{3-y} (x = 0-0.8) Investigated by Electrical Conductivity Measurements and Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS).*, J. Phys. Chem. Solids. **58**, 969 (1997).

- [34] J. H. Haeni, *Room-Temperature Ferroelectricity in Strained SrTiO₃*, Nature **430**, 758 (2004).
- [35] A. Kholkin, *Room Temperature Surface Piezoelectricity in SrTiO₃ Ceramics via Piezoresponse Force Microscopy*, Appl. Phys. Lett. **93**, (2008).
- [36] V. M. Longo, *Structural Conditions That Leads to Photoluminescence Emission in SrTiO₃: An Experimental and Theoretical Approach*, J. Appl. Physics. **104**, 11 (2008).
- [37] B. P. Andreasson, *Oxygen Vacancies in SrTiO₃ an X-Ray Absorption Study*, Brisk Bin. Robust Invariant Scalable Keypoints **18638**, 12 (2009).
- [38] H. Y. Hwang, *Perovskites – Oxygen Vacancies Shine Blue*, Nat. Mater. **4**, 803 (2005).
- [39] Y. Yamada, *Band-to-Band Photoluminescence in SrTiO₃*, Phys. Rev. B. **82**, 121 (2010).
- [40] J. F. Schooley, *Dependence of Superconducting Transition Temperature on Carrier Concentration in Semiconducting SrTiO₃*, Phys. Rev. Lett. **14**, 305 (1965).
- [41] Y. Kanemitsu, *Light Emission from SrTiO₃*, Phys. Status Solidi **248**, 416 (2011).
- [42] D. S. Kane, *Blue-Light Emission at Room Temperature from Ar⁺-Irradiated SrTiO₃*, Nat. Mater. **4**, 816 (2005).
- [43] Y. Hu, *Nanosized Metal-Oxide Semiconducting SrTi_{1-x}O_{3-Δ} Oxygen Gas Sensors for Low-Temperature Application*, IEEE Sens. J. **6**, 1389 (2006).
- [44] T. Hara, *Oxygen Sensitivity of SrTiO₃ Thin Film Prepared Using Atomic Layer Deposition*, Sensors and Actuators B-Chemical **136**, 489 (2009).
- [45] J. Y. Li, *The Origin of Varistor Property of SrTiO₃-Based Ceramics*, J. Mater. Sci. Electron. **14**, 483 (2003).
- [46] Z. Y. Zhang, *The Preparation and Electrical Properties of SrTiO₃-Based Capacitor-Varistor Double-Function Ceramics*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **32**, 367 (2004).
- [47] S. Burnside, *Nanocrystalline Mesoporous Strontium Titanate as Photoelectrode Material for Photosensitized Solar Devices: Increasing Photovoltage through Flatband Potential Engineering*, J. Phys. Chem. B **103**, 9328 (1999).
- [48] K. X. Jin, Y. F. Li, Z. L. Wang, H. Y. Peng, W. N. Lin, A. K. K. Kyaw, Y. L. Jin, K. J. Jin, X. W. Sun, C. Soci, and T. Wu, *Tunable Photovoltaic Effect and Solar Cell Performance of Self-Doped Perovskite SrTiO₃*, AIP Adv. **2**, 042131 (2012).
- [49] E. Assmann, *Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells*, Phys. Rev. Lett. **110**, 078701 (2013).
- [50] Okamoto S., *Enhancement of Characteristic Red Emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al Addition*, J. Appl. Physics. **86**, 5594 (1999).
- [51] O. M. Marchylo, . . *Synthesis and Luminescent Properties of SrTiO₃:Pr³⁺ Phosphors Prepared by Sol-Gel Method*, Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron. **12**, 321 (2009).
- [52] Ryu H., *Novel Efficient Phosphors on the Base on the Base of Mg and Zn Co-Doped SrTiO₃:Pr³⁺*, Acta Mat. **358** (2008).
- [53] S. C. Pereira, M. M. Paranhos, A. C. Eduardo, M. A. B. Santos, M. S. Li, E. Longo, F. V. Motta, and A. T. De Figueiredo, *Emissão Luminescente No Titanato de Cálcio Dopado Com Íons de Terras-Raras*, Ceramica **60**, 77 (2014).
- [54] Pereira S. C., *Luminescent Emission Calcium Titanate Doped with Rare-Earth Ions*, Ceramica

- 77 (2014).
- [55] A. J. G. Zarbin, *Química de (Nano)Materiais*, in *Quimica Nova*, Vol. 30 (SBQ, 2007), pp. 1469–1479.
- [56] D. Segal, *Chemical Synthesis of Ceramic Materials.*, *J. Mater. Chem.* **7**, 1297 (1997).
- [57] W. Shi, *Hydrothermal Synthetic Strategies of Inorganic Semiconducting Nanostructures.*, *Chem. Soc. Rev.* **42**, 5714 (2013).
- [58] L. F. da Silva, W. Avansi, M. L. Moreira, A. Mesquita, L. J. Q. Maia, J. Andrés, E. Longo, and V. R. Mastelaro, *Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method*, *J. Nanomater.* **2012**, 890397 (2012).
- [59] P. Psuja, D. Hreniak, and W. Strek, *Rare-Earth Doped Nanocrystalline Phosphors for Field Emission Displays*, *J. Nanomater.* **2007**, (2007).
- [60] G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials* (Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1994).
- [61] L. F. Silva, *Long-Range and Short-Range Structures of Cube-like Shape SrTiO₃ Powders: Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12386 (2013).
- [62] L. A. Deltreggia, M. I. B. Bernardi, and A. Mesquita, *Influence of La Substitution on Local Structural and Photoluminescence Properties of SrTiO₃:Pr Phosphor*, *Scr. Mater.* **157**, 15 (2018).
- [63] R. F. Gonçalves, *Synthesis of Pr³⁺-Doped CaTiO₃ Using Polymeric Precursor and Microwave-Assisted Hydrothermal Methods: A Comparative Study.*, *Ceram. Int.* 12841 (2015).
- [64] M. G. S. Costa, *Caracterização Estrutural de Pós de SrTiO₃ Puro e Dopado Com Samário.*
- [65] L. Grabner, *Photoluminescence in SrTiO₃*, *Phys. Rev.* **177**, 1315 (1969).
- [66] Y. T. Sihvonen, *Photoluminescence Photocurrent and Phase-Transition Correlations in SrTiO₃.*, *J. Appl. Physics.* **38**, 4431 (1967).
- [67] W. F. Zhang, *Study of Photoluminescence and Electronic States in Nanophase Strontium Titanate.*, *Appl. Physics. A. Mater. Sci. Process.* **70**, 93 (2000).
- [68] P. S. Pizani, *Photoluminescence of Disordered ABO₃ Perovskites.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 824 (2000).
- [69] L. E. B. Soledade, *Room-Temperature Photoluminescence in Amorphous SrTiO₃ - the Influence of Acceptor-Type Dopants.*, *Appl. Physics. A. Mater. Sci. Process.* **75**, 629 (2002).
- [70] E. Orhan, *Combined Experimental and Theoretical Study to Understand the Photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}.*, *J. Phys. Chem. B* **108**, 9221 (2004).
- [71] E. Orhan, *Theoretical and Experimental Study of the Relation between Photoluminescence and Structural Disorder in Barium and Strontium Titanate Thin Films.*, *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2337 (2005).
- [72] W. F. Zhang, *Roles of Defects and Grain Sizes in Photoluminescence of Nanocrystalline SrTiO₃.*, *J. Physics. Condens. Matter* **11**, 5655 (1999).
- [73] P. C. F. Sousa, *Terras Raras No Brasil: Histórico, Produção e Perspectivas.*, *Quim. Nova* **37**, 753

- (2014).
- [74] M. J. Weber, *Vibronic Spectrum of Eu³⁺ in Strontium Titanate.*, Phys. Rev. **138**, A1544 (1965).
- [75] H. Yamamoto, *Vibronic Structure in Luminescence Spectra of Rare Earth Ions in SrTiO₃, BaTiO₃ and Other Perovskites.*, J. Phys. Soc. Japan **23**, 1321 (1967).
- [76] L. Grabner, *Photoluminescence in SrTiO₃.*, Phys. Rev. **177**, 1315 (1969).
- [77] H. Yamamoto, *Luminescence of Rare-Earth Ions in Perovskite-Type Oxides: From Basic Research to Applications.*, J. Lumin. **100**, 325 (2002).
- [78] Okamoto S., *Defect Reduction in SrTiO₃ by Al Addition.*, J. Lumin. **7**, 577 (2000).
- [79] L. F. Silva, *Síntese e Caracterização Do Composto SrTi_{1-x}FexO₃ Nanoestruturado.* 2009. 98 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo - Escola de Engenharia de São Carlos.
- [80] Keyson D., *Domestic Microwave Oven Adapted for Fast Heat Treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ Powders.*, J. Mater. Process. Technol. 316 (2007).
- [81] R. F. Gonçalves, *Crystal Growth and Photoluminescence of Europium-Doped Strontium Titanate Prepared by a Microwave Hydrothermal Method.*, Ceramics 3549 (2015).
- [82] P. Jayabal, *A Facile Hydrothermal Synthesis of SrTiO₃ for Dye Sensitized Solar Cell Application.*, J. Alloys Compd. 456 (2014).
- [83] G. Sreedhar, *A Role of Lithiated Sarcosine TFSI on the Formation of Single Crystalline SrTiO₃ Nanocubes via Hydrothermal Method.*, Mater. Lett. 127 (2014).
- [84] Curcio A. L., *Local Structure and Photoluminescence Properties of Nanostructured Zn_{1-x}MnxS Material.*, Phys. Status Solidi. C. Conf. Crit. Rev. 1 (2015).
- [85] Ana Laura Curcio, *Síntese e Caracterização de Materiais Semicondutores Nanoestruturados Luminescentes à Base ZnS.* 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho - Departamento de Física.
- [86] M. L. Moreira, *Synthesis of Fine Micro-Sized BaZrO₃ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method.*, Cryst. Growth Des. **9**, 833 (2009).
- [87] M. I. B. Bernardi, *BaTi_{1-x}ZrxO₃ Nanopowders Prepared by the Modified Pechini Method.*, J. Therm. Anal. Calorim. **87**, 725 (2007).
- [88] E. Antonelli, *Pós Nanométricos de BaZrO₃: Preparação e Caracterização de Cerâmicas (BaZr₃ Nanometric Powders: Preparation and Characterization of Ceramics).*, Cerâmica **51**, 430 (2005).
- [89] C. Cerconi, *Preparação e Caracterização de Pós e Filmes Finos de BaTiO₃ Sintetizados via Método Pechini.*, Matéria **18**, 1510 (2013).
- [90] Kovalevsky A. V., *Enhancement of Thermoelectric Performance in Strontium Titanate by Praseodymium Substitution.*, J. Appl. Physics. **113**, 053704 (2013).
- [91] A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, Phys. Rev. **56**, 978 (1939).
- [92] G. Kubo, *Síntese e Caracterização de Materiais Nanoestruturados Luminescentes de Composição CaTiO₃: Pr, La, Al.*
- [93] G. Jyothi and K. G. Gopchandran, *Compositional Tuning and Site Selective Excitations in SrTiO₃:Y³⁺, Eu³⁺ Red Phosphors*, Dye. Pigment. **149**, 531 (2018).

- [94] X. W. Wu, D. J. Wu, and X. J. Liu, *Negative Pressure Effects in SrTiO₃ Nanoparticles Investigated by Raman Spectroscopy*, *Solid State Commun.* **145**, 255 (2008).
- [95] J. B. Holland, *Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data: The Use of Regression Diagnostics.*, *Mineral. Mag.* 65 (1997).
- [96] M. L. Moreira, V. M. Longo, W. Avansi, M. M. Ferrer, J. Andrés, V. R. Mastelaro, J. A. Varela, and É. Longo, *Quantum Mechanics Insight into the Microwave Nucleation of SrTiO₃ Nanospheres*, *J. Phys. Chem. C* **116**, 24792 (2012).
- [97] L. F. Da Silva, A. C. Catto, W. Avansi, A. Mesquita, L. J. Q. Maia, O. F. Lopes, M. S. Li, M. L. Moreira, E. Longo, J. Andrés, and V. R. Mastelaro, *Unveiling the Efficiency of Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment for the Preparation of SrTiO₃ Mesocrystals*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 22031 (2019).
- [98] R. W. C. Pridmore, *Complementary Colors: The Structure of Wavelength Discrimination, Uniform Hue, Spectral Sensitivity, Saturation, Chromatic Adaptation, and Chromatic Induction.*, *Color Res. Appl.* **34**, 233 (2009).
- [99] J. Tang, X. Yu, L. Yang, C. Zhou, and X. Peng, *Preparation and Al³⁺ Enhanced Photoluminescence Properties of CaTiO₃:Pr³⁺*, *Mater. Lett.* **60**, 326 (2006).
- [100] G. K. Ribeiro, F. S. Vicente, M. I. B. Bernardi, and A. Mesquita, *Short-Range Structure and Photoluminescent Properties of the CaTiO₃:Pr,La Phosphor*, *J. Alloys Compd.* **688**, 497 (2016).