

MARIA DAS GRAÇAS SAMPAIO COSTA

Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para a obtenção do título de Doutor em
Química

Orientador: Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva
Santos

Co-orientador: Prof. Dr. Elson Longo

Araraquara

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

C867c Costa, Maria das Graças Sampaio
Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário /
Maria das Graças Sampaio Costa. -- Araraquara : [s.n], 2009
106 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Carlos de Oliveira Paiva Santos
Co-orientador: Elson Longo

1. Físico química. 2. Titanato de estrôncio. 3. Fotoluminescência.
4. Terras raras. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

MARIA DAS GRAÇAS SAMPAIO COSTA

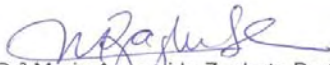
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

Araraquara, 18 de fevereiro de 2009.

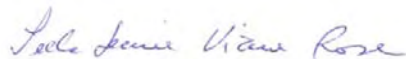
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Carlos de Oliveira Paiva Santos (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



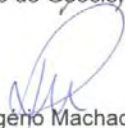
Profª Drª Maria Aparecida Zaghete Bertochi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Profª Drª Ieda Lúcia Viana Rosa
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia – UFSCAR, São Carlos



Prof. Dr. Flavio Machado de Souza Carvalho
Instituto de Geociências – USP, São Paulo



Dr. Rogério Machado
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO,
Rio de Janeiro

Dedico este trabalho:

A Deus, que com graça e misericórdia me conduziu, capacitou-me e sustentou-me durante todo esse período, me permitindo chegar até aqui.

Às minhas filhas queridas, Ana Beatriz e Ana Clara. Com elas as batalhas são vencidas mais facilmente. Ao meu sobrinho João Neto que nestes últimos anos tem nos alegrado com a sua presença entre nós.

À minha mãe Ilza e às minhas irmãs Carminha, Helena, Argentina e Ana Claudia, pelo apoio em todos os momentos da minha vida.

Ao meu pai João (*in memoriam*), meu grande incentivador pela busca do conhecimento. Ele, certamente, estaria vibrando comigo neste momento.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, pelo dom da vida e pela bênção de poder estar neste lugar, nesse tempo. A Ele, toda a honra e toda a glória.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Paiva, pela confiança quando aceitou me orientar sem me conhecer, e pelo apoio contínuo durante todo o período do doutorado.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. Elson Longo, pela disposição e atenção dedicadas em todo esse período.

A cada professor(a) deste Instituto, de todos os departamentos, que ao longo desses anos me recebeu com atenção e presteza todas as vezes que eu busquei ajuda. Muito obrigada, também, pela disponibilização dos seus laboratórios.

Aos queridos colegas pós-graduandos e graduandos dos laboratórios LIEC, de Raios-X e de Tecnologia, que também dividiram comigo os seus conhecimentos colaborando para que eu chegasse ao final deste trabalho. Muitos já estão distantes, mas saibam que serão sempre lembrados com muito carinho. Aos que permanecem, um agradecimento carinhoso à Grazielle, Ailton, Camila, Sayonara, Ronald, Raluca, Ednan, Mariele, Selminha, Vegner, Manoel, Márcio, William, Naira, Carla, Luciana, todos vocês, de alguma forma, são parte deste trabalho.

Aos funcionários do IQ, que sempre me atenderam com dedicação todas as vezes que eu precisei dos seus serviços.

Aos colegas e funcionários do LIEC, do Departamento de Química da UFSCar, pelo apoio para a realização de análises.

Ao colega Marco Cebim (IQ), um agradecimento especial pelo atendimento constante e pelos ensinamentos fundamentais acerca de fotoluminescência durante esse tempo no IQ.

Aos colegas José, Valéria e Alberth (UFSCar), Fábio e Fernando (USP) e Igor (UNESP/PP), muito obrigada pela colaboração na realização das medidas de fotoluminescência, XANES, EPR e Raman.

À Neide, do Laboratório de Raios-X pela convivência agradável durante todos estes anos no IQ.

Às instituições: FAPEMA, pela ajuda financeira durante um período do curso, e à UFSCar e USP, muito obrigada aos professores que gentilmente disponibilizaram laboratórios e pessoal para a realização de medidas fundamentais para este trabalho.

Sobre tudo o que se deve guardar, guarda o teu coração, porque dele procedem as fontes da vida.

Provérbios 4.23

RESUMO

Neste trabalho, pós de titanato de estrôncio puro (ST) e dopado com íons Sm^{3+} - 1,0 mol% (Sm1) e 5,0 mol% (Sm5) - foram sintetizados pelo método dos precursores poliméricos e analisados por diferentes técnicas, a fim de verificar as suas características estruturais à temperatura ambiente. Na síntese, uma solução contendo ácido cítrico e isopropóxido de titânio foi misturada com quantidades apropriadas de SrCO_3 , SmO_2 , e etilenoglicol e polimerizada termicamente. As resinas assim obtidas foram calcinadas entre 420°C e $750^\circ\text{C}/2$ h. Na investigação, as propriedades do material não dopado foram comparadas às aquelas observadas nos materiais dopados a fim de verificar a influência do íon terra-rara nas mesmas. A fase única SrTiO_3 foi observada em todas as amostras calcinadas a partir de 500°C . Índícios da ocupação, pelo dopante, dos sítios do Ti e dos sítios do Ti e do Sr da matriz SrTiO_3 , foram observados para as amostras Sm1 e Sm5, respectivamente, através do refinamento estrutural pelo método de Rietveld; evidências de tamanhos nanométricos dos pós investigados foram também observadas e confirmadas através de MET. Medidas de espalhamento Raman e de absorção na região do infravermelho revelaram a presença da fase carbonato nas amostras, embora esta não tenha sido revelada em análise inicial por DRX, evidenciando certa instabilidade dos materiais, possivelmente à exposição ao ar atmosférico. Resultados destas medidas também revelaram uma maior cristalinidade das amostras dopadas com relação às não dopadas obtidas nas mesmas condições experimentais. Desordem na estrutura do octaedro TiO_6 acompanhada por vacâncias de oxigênio complexas foram evidenciadas por estas técnicas e também por XANES nas amostras não dopadas. Bandas de emissão fotoluminescentes nas regiões do vermelho-verde e do azul foram observadas nos espectros do ST à temperatura ambiente sendo a primeira característica da estrutura desordenada do material e a outra própria do material cristalino com defeitos. Com a inserção do dopante, picos de emissão característicos dos íons Sm^{3+} também foram observados em conjunto com as duas bandas associadas ao ST. Clusters complexos de estruturas TiO_5 e SrO_{11} associados com vacâncias de oxigênio monoionizadas foram evidenciados nas amostras com desordem estrutural, sendo as referidas vacâncias confirmadas através de medidas de EPR. Alteração na densidade eletrônica em torno dos íons Ti foi revelada através de Raman e de EPR sendo este defeito responsável pela fotoluminescência azul observada no ST cristalino.

Palavras-chaves: titanato de estrôncio, fotoluminescência, terras-raras.

ABSTRACT

In this work, pure strontium titanate (ST) and Sm³⁺-doped - 1 mol% (Sm1) and 5 mol% (Sm5) - powders were fabricated by polymeric precursor method and analyzed by different methods in order to evaluate the material structural characteristics at room temperature. The synthesis was based on the mixture of citric acid/ titanium isopropoxide solution with appropriate quantities of SrCO₃, SmO₂ and ethylene glycol and thermally polymerized. The resins obtained were calcined for 2 h at a temperature between 420°C and 750°C. The characterization results of non-doped and doped samples were compared in order to see the influence of rare-earth ions in the properties of the powders. For the powders calcined at 500°C only SrTiO₃ phase was observed. Using the Rietveld method for structural refinement, evidences for the dopant atoms entering the SrTiO₃ structure, more precise the Ti and the Ti and Sr sites, were observed for the Sm1 and Sm5 samples, respectively. The Transmission Electron Microscopy (TEM) analyzes showed the nanometric nature of powders. Raman scattering and infrared absorption measurements revealed the existence of carbonate phase in the samples, results not confirmed by X-Ray Diffraction (XRD), leading to the presumption of certain instability of the material, maybe due to atmospheric exposure. These characterization methods also revealed a higher degree of cristallinity for the doped samples when compared with the non-doped ones, for samples processed under the same experimental conditions. Together with these two methods, X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) technique was used in order to have a more detailed characterization of the samples. The results indicated the existence of a structural disorder for the TiO₆ octahedron as well as the existence of complex oxygen vacancies. Photoluminescence emission bands in the red-green and blue regions were detected for the ST spectra acquired at room temperature, one being typical of the disordered structure of the material and the other is characteristic of defective crystalline materials. With the dopant insertion, characteristic emission peaks from Sm³⁺ ions together with the two distinctive bands associated to ST were observed. The existence of complex clusters of TiO₅ e SrO₁₁ accompanied by monoionized oxygen vacancies were confirmed for the samples with structural disorder. This type of oxygen vacancies were corroborated by Electron Paramagnetic Resonance (EPR) measurements. Changes in the electronic density around the Ti ions were revealed by Raman and EPR. This defect is responsible for the blue photoluminescence observed in the crystalline ST samples.

Keywords: strontium titanate, photoluminescence, rare-earth elements.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Modelo de estrutura perovisquita ABO_3 cúbica, mostrando os octaedros BO_6 unidos pelos vértices. (Figura obtida a partir de dados do composto $SrTiO_3$, utilizando o programa Diamond versão 3.1d).	17
Figura 2 –	Modelo em forma de bolas e bastões de cela unitária do $SrTiO_3$ com indicação das posições dos íons Sr^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-}	19
Figura 3 –	Representação esquemática da obtenção de um óxido perovisquita $ATiO_3$ através do método dos precursores poliméricos.....	23
Figura 4 –	(a) ordem estrutural a curta distância, (b) desordem estrutural a média distância e (c) ordem a curta, média e longa distância. (Figura extraída da ref. [59]).	26
Figura 5 –	Fluxograma para a preparação das resinas precursoras do $SrTiO_3$ não dopado (ST) e dopado com samário (ST:Sm) utilizando o método dos precursores poliméricos.....	35
Figura 6 –	Difratogramas de raios-X das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas a $750^\circ C$ durante 2 horas comparados com a ficha PDF n°35-734 referente à matriz $SrTiO_3$	43
Figura 7 –	Curvas TG/DTA do pó precursor de $SrTiO_3$ (ST) tratado a $300^\circ C$ durante 2 horas.	44
Figura 8 –	Curvas TG/DTA do pó precursor de $SrTiO_3$ dopado com 1 mol % de íon samário (Sm1) tratado a $300^\circ C$ durante 2 horas.....	46
Figura 9 –	Curvas TG/DTA do pó precursor de $SrTiO_3$ dopado com 5 mol % de íon samário (Sm5) tratado a $300^\circ C$ durante 2 horas.....	47
Figura 10 –	Padrões de difração de raios-X das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas entre 420 e $750^\circ C$ durante 2 horas.....	48
Figura 11 –	Difratogramas de raios-X dos pós precursores das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a $500^\circ C$ e $750^\circ C$, durante 2 horas.....	49
Figura 12 –	Difratogramas de raios-X das amostras de ST tratadas a $500^\circ C$ e $750^\circ C$, durante 2 horas.	51
Figura 13 –	Difratogramas de raios-X das amostras de ST tratadas a $500^\circ C$ e $750^\circ/2$ h obtidos em intervalos de tempo regulares.....	52
Figura 14 –	Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra ST tratada a $750^\circ C$, durante 2 horas.....	53

Figura 15 –	Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sm1 tratada a 750°C, durante 2 horas.....	53
Figura 16 –	Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sm5 tratada a 750°C, durante 2 horas.....	54
Figura 17 –	Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de ST calcinadas em 450°C, 500°C, 550°C e 750°C durante duas horas.	59
Figura 18 –	Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras ST, Sm1 e Sm5, calcinadas a 500°C e 750°C durante duas horas.	60
Figura 19 –	Espectros Raman para amostras de ST calcinadas a 500°C e 750°C durante duas horas.	61
Figura 20 –	Espectros Raman para as amostras ST, Sm1 e Sm5, calcinadas a 500°C e ST e Sm5 calcinadas a 750°C durante duas horas.....	64
Figura 21 –	Espectro XANES na borda de absorção K do Ti para as amostras de ST calcinadas entre 420 e 750°C durante 2 horas. Em destaque, a parte pré-borda dos espectros.	66
Figura 22 –	Espectro UV-Vis para as amostras de ST calcinadas entre 450 e 750°C durante 2 horas e valores do gap em cada temperatura de calcinação.	69
Figura 23 –	Espectro UV-Vis para amostras Sm1 calcinadas em 450, 480, 500 e 750°C durante 2 horas e valores do gap em cada temperatura de calcinação.	70
Figura 24 –	Espectro UV-Vis para amostras Sm5 calcinadas em 480, 500 e 750°C durante 2 horas e valores do gap em cada temperatura de calcinação.	71
Figura 25 –	Espectro UV-Vis para amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas em 500°C e 750°C durante 2 horas.	72
Figura 26 –	Micrografias eletrônicas das amostras ST (imagens 1 e 2), Sm1 (imagens 3 e 4) e Sm5 (imagens 5 e 6), calcinadas em 480°C durante 2 horas e respectivos padrões de difração (2a, 3a e 4a).....	73
Figura 27 –	Micrografias eletrônicas das amostras ST (imagem 7), Sm1 (imagem 8) e Sm5 (imagem 9), calcinadas em 750°C durante 2 horas e respectivos padrões de difração (7a, 8a e 9a); 9b corresponde a uma imagem de alta resolução obtida para a amostra Sm5.....	75
Figura 28 –	Espectro de emissão FL dos pós de ST tratados entre 420 e 750°C durante 2 horas, $\lambda_{exc} = 350,7$ nm. À direita os referidos espectros são ilustrados com as intensidades normalizadas.	76

Figura 29 –	Espectros de emissão fotoluminescente para pós de ST calcinados entre 420-750°C durante 2 horas. As deconvoluções foram feitas usando bandas gaussianas para as regiões no azul, verde-laranja e vermelho indicadas.	77
Figura 30 –	Evolução das intensidades das bandas gaussianas dos pós de ST calcinados entre 420-750°C durante 2 horas, centradas nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro de luz.	78
Figura 31 –	Modelo de Banda Larga representando o mecanismo proposto para a fotoluminescência observada no ST, em que o principal evento ocorre antes da excitação do material. As setas representam: (—▶) a excitação-formação de STE e (·····▶) a recombinação elétron/buraco após excitação.	81
Figura 32 –	Espectro de emissão FL das amostras Sm1 e Sm5 tratadas entre 420°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.	85
Figura 33 –	Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 420°C, 450°C e 480°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.	86
Figura 34 –	Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 500°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.	87
Figura 35 –	Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 420°C, 450°C e 480°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 488,0$ nm.	88
Figura 36 –	Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 500°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 488,0$ nm.	89
Figura 37 –	Espectros de EPR dos pós de Sm1 e Sm5 calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.	91
Figura 38 –	Espectros de EPR dos pós de Sm1 e Sm5 calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.	91
Figura 39 –	Espectros de EPR dos pós de ST calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reagentes utilizados no preparo das amostras.	34
Tabela 2 –	Posição e largura a meia altura do pico (1 1 0) dos pós de ST, Sm1 e Sm5 tratados a 750°C por 2 horas.	50
Tabela 3 –	Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para pós de SrTiO ₃ não dopado e dopados com samário obtidos pelo método dos precursores poliméricos após tratamento térmico a 750°C/2h.	54
Tabela 4 –	Cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito para pós de ST Sm1 e Sm5 tratados a 750°C por 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min; p_{par} é o tamanho de cristalito na direção paralela ao eixo cristalográfico c , e p_{per} é o tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo c	57
Tabela 5 -	Frequências Raman observadas em amostras de SrTiO ₃ , à temperatura ambiente. Os resultados obtidos em nosso trabalho são referentes à amostra calcinada em 750°C durante 2 horas. Todos os números estão em cm^{-1}	62

LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ABO₃ – óxido tipo perovisquita
- AC – ácido cítrico ST – SrTiO₃ ou titanato de estrôncio
- ATiO₃ – óxido perovisquita titanato
- DRX – difratometria de raios-x
- DTA- análise térmica diferencial
- DWd – fator estatístico de Durbin–Watson
- EG – etilenoglicol
- EPR - Espectroscopia de ressonância paramagnética nuclear
- EXAFS – *Extended X-Ray Absorption Fine-Structure*
- EXPGUI – interface gráfica para o GSAS
- FEDs – *field emission displays*
- FL – fotoluminescência ou fotoluminescente
- FWHM - *full width at half maximum* (largura total à meia altura)
- GSAS – *General Structure Analysis System*
- ICDD - *The International Centre for Diffraction Data*
- JCPDS - *Joint Committee of Powder Diffraction Standards*
- LCAO - Método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos
- LEDs – Diodos Emissores de Luz
- LIEC - Laboratório Intrdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
- LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncronon
- PDF – Powder Diffraction File
- Sm1 – SrTiO₃:Sm³⁺ (1,0 mol%)
- Sm5 - SrTiO₃:Sm³⁺ (5,0 mol%)
- TG - análise termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

λ_{exc} – comprimento de onda de excitação

p_{par} - tamanho de cristalito na direção paralela ao eixo cristalográfico **c**

p_{per} - tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo **c**.

2θ - ângulo de Bragg

RF^2 – índice da qualidade do refinamento em função das intensidades dos picos de Bragg

R_{wp} - índice ponderado da qualidade do refinamento em função dos pontos do perfil de difração dos raios-X.

R_{exp} - índice estatisticamente esperado para R_{wp}

χ^2 – *goodness of fit*

(h k l) – índices de Miller

α - coeficiente de absorção óptica

A – absorbância

d - caminho óptico

O_h – grupo pontual de simetria octaédrica

E_g - energia do *band gap*

D^+ (D°) - defeitos aleatórios carregados

D^- (D') - defeitos não aleatórios carregados

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Considerações Gerais	17
1.1.1 Materiais Perovisquitas	17
1.1.2 O Titanato de Estrôncio – SrTiO ₃	19
1.1.3 Processamento de pós cerâmicos – o método dos precursores poliméricos.....	21
1.1.4 Fotoluminescência	24
1.1.4.1 Ordem e desordem estrutural.....	25
1.1.4.2 Fotoluminescência do SrTiO ₃	26
1.1.4.2 Dopantes lantanídeos no SrTiO ₃	29
2 OBJETIVOS	32
3 PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Preparo dos pós	33
3.1.1 Preparo da solução de citrato de titânio.....	33
3.1.2 Preparo das resinas precursoras.....	33
3.1.3 Obtenção dos pós/ etapas de calcinação	35
3.2 Caracterização dos pós	36
3.2.1 Difratomia de raios-X.....	36
3.2.2 Refinamento pelo método de Rietveld	36
3.2.3 Análise Térmica.....	38
3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	38
3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis.....	39
3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	40
3.2.7 Espectroscopia Raman.....	40
3.2.8 XANES	41
3.2.9 Fotoluminescência - Emissão fotoluminescente	41
3.2.10 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Características dos pós	43
4.2 Análise Térmica	44

4.3 DRX	47
4.3.1 Análise da estabilidade dos pós processados	50
4.4 Refinamento pelo Método de Rietveld	53
4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	58
4.6 Espectroscopia Raman	61
4.7 XANES	65
4.8 Espectroscopia na região do UV-Vis	68
4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	72
4.10 Fotoluminescência – Emissão Fotoluminescente	76
4.10.1 Modelo de Banda Larga	80
4.10.2 Amostras calcinadas entre 500 e 750°C	82
4.10.3 Amostras dopadas com samário	84
4.11 EPR	90
5 CONCLUSÕES	94
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

Compostos perovisquitas com fórmula ABO_3 têm despertado continuamente grande interesse na pesquisa científica devido às suas propriedades ferroelétricas, magnéticas, dielétricas e luminescentes incomuns. O $SrTiO_3$ (ST), em particular, tem sido estudado exaustivamente para aplicações tecnológicas devido as suas propriedades eletrônicas, estabilidade química e aspectos estruturais [1-3]. Sua larga faixa de resposta óptica o torna um material promissor para aplicações no campo da fotocatalise e conversão fotoelétrica. Da mesma forma, a sua grande estabilidade na presença de radiação o torna de grande valor prático pela possibilidade de utilização sob condições radiativas diversas [4,5]. Nos últimos anos, componentes eletrônicos feitos à base de óxidos têm apresentado propriedades fascinantes, diferentemente daqueles feitos de semicondutores convencionais, e o ST é um material crucial para este novo campo de eletrônicos [6].

Aliado a isto, a diversidade de métodos de preparação disponíveis e a possibilidade de um maior controle dos mesmos, tem favorecido a re-obtenção de materiais antigos com características melhoradas para aplicações tecnológicas modernas. Nesse sentido, o método dos precursores poliméricos tem sido bastante investigado nas últimas décadas, uma vez que ele soma importantes vantagens com relação aos métodos convencionais [7,8]. Dentre estas vantagens podemos citar: controle preciso da estequiometria de sistemas complexos em temperaturas relativamente baixas, controle do tamanho de partículas e da morfologia dos pós, simplicidade de processamento e baixo custo.

Titanato de estrôncio puro ou dopado com íons terras-raras tem sido objeto de diversas pesquisas relacionadas à emissão de luz observada na região do visível, com interesse tanto em aplicações básicas como no estudo das suas propriedades fundamentais. As linhas finas no espectro óptico de íons lantanídeos em sólidos são sensíveis ao ambiente local ao redor do íon e, portanto, fornecem uma prova local para estudar novos materiais [9]. Íons Sm^{3+} emitem luminescência consideravelmente intensa na região do visível e infravermelho próximo em diversos tipos de matrizes. Por esse motivo, ele tem sido incorporado em alguns sistemas para atuar como um marcador luminescente [10-12]. Uma vasta pesquisa bibliográfica realizada em bancos de dados da internet revelou a existência de poucos trabalhos envolvendo este íon inserido no $SrTiO_3$, os quais investigaram, de modo superficial, a sua influência na fotoluminescência de monocristais de ST [13] e o seu próprio comportamento emissor como íon dopante nessa matriz, preparada na forma de pó de dimensão micrométrica, através do método cerâmico convencional [14].

Assim sendo, com este trabalho se pretende, primariamente, investigar as características estruturais e fotoluminescentes do titanato de estrôncio (ST) puro e sob a influência do samário como íon dopante, preparados na forma de pós, pelo método dos precursores poliméricos.

Na seqüência, será dado um enfoque geral sobre materiais com estrutura perovisquita, preparação de pós e fotoluminescência, com ênfase para o SrTiO_3 . Em seguida, serão descritos os objetivos, a metodologia empregada para a obtenção dos pós e as técnicas de caracterização utilizadas para o alcance dos objetivos propostos. Por fim, então, serão apresentados os resultados e discussão do trabalho desenvolvido.

1.1 Considerações Gerais

1.1.1 Materiais Perovisquitas

A família perovisquita compreende um vasto grupo de compostos dos quais o membro “pai” é o mineral CaTiO_3 , chamado perovisquita [15]. Na estrutura perovisquita representada pela fórmula genérica ABO_3 , o cátion A, de maior tamanho, pode ser um metal alcalino, alcalino-terroso ou íon terra-rara e B, o cátion menor, um metal de transição. Uma rede tridimensional de octaedros BO_6 unidos pelos vértices compõe esta estrutura, conforme ilustrado na Figura 1.

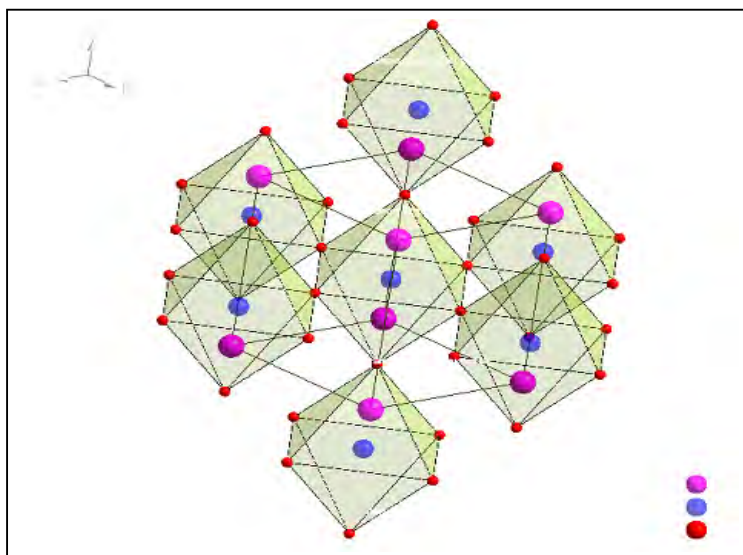


Figura 1 – Modelo de estrutura perovisquita ABO_3 cúbica, mostrando os octaedros BO_6 unidos pelos vértices. (Figura obtida a partir de dados do composto SrTiO_3 , utilizando o programa Diamond versão 3.1d)

Nessa composição, a soma das cargas de A e B (+6) pode ser formada por cátions (+1 + 5), (+2 + 4) ou (+3 + 3) e a estrutura possibilita, ainda, a substituição seletiva destes cátions por íons isovalentes ou aliovalentes [16]. Tal flexibilidade de mudança sistemática na composição da amostra leva a alterações significativas nas suas propriedades físicas ampliando as possibilidades de aplicações destes materiais. Assim, propriedades singulares destes óxidos tais como elevada condutividade elétrica, alta constante dielétrica e elevada atividade catalítica dependem do tipo de metal que ocupa os sítios A e B.

Além disso, muitas de suas propriedades tecnologicamente importantes dependem do controle preciso dos defeitos químicos presentes no material [17,18]. Logo, pequenos desvios de estequiometria, concentração de impurezas, vacâncias de oxigênio e tamanhos de grãos exercem um grande efeito sobre as variadas propriedades destes óxidos [18].

Em especial, as vacâncias de oxigênio exercem forte influência nos defeitos apresentados por estes compostos ternários, uma vez que eles podem acomodar quantidades variáveis desse elemento [19]. Na moderna química dos óxidos, há o reconhecimento de que propriedades surpreendentes nestes materiais podem ser obtidas por desvios deliberados da ocupação do átomo de oxigênio da estequiometria ideal [20]. Recentemente, Ohtomo e Hwang [21] reportaram um canal de transporte de elétrons bidimensional altamente condutor desenvolvido na interface entre dois óxidos perovisquitos (LaAlO_3 e SrTiO_3) que, separadamente, são isolantes elétricos e o fenômeno foi atribuído principalmente a vacâncias de oxigênio presentes na estrutura formada. Também, Kan e colaboradores [6] demonstraram que criando estas vacâncias na estrutura da perovisquita SrTiO_3 um novo caminho radiativo induz à emissão de luz azul por este material. Assim, a capacidade de controlar e confinar vacâncias de oxigênio será importante para direcionar futuras aplicações destes óxidos.

Durante muitos anos, as pesquisas envolvendo estes materiais foram centradas na investigação das propriedades ferroelétricas, transições de fase ou propriedades semicondutoras apresentadas por diversos compostos da classe. Com esse objetivo, a luminescência de íons terra-rara dopados em matrizes perovisquitos foi largamente investigada nos anos 60 e 70 [22]. Nesse período, materiais com tamanhos de partículas micrométricos, na forma de monocristais, eram utilizados na maioria das investigações.

A partir dos anos 90, o conhecimento e o progressivo controle da matéria em escala nanométrica têm possibilitado a identificação de propriedades modificadas nos mesmos compostos e, com isso, o desenvolvimento de materiais revolucionários, com aplicações em eletrônica, óptica, catálise, cerâmicas, armazenagem de dados magnéticos, dentre outros campos [23].

A estrutura perovisquita ideal é cúbica, mas a maioria dos compostos ABO_3 são ortorrômbicos, romboédricos ou tetragonais, como por exemplo, $CaTiO_3$, $LaMnO_3$, $BaTiO_3$, etc. Tais compostos podem ser ferroelétricos, piezoelétricos, supercondutores, fotocondutores, fotocromicos, dentre outros, o que os tornam atrativos para aplicações diversas [24-27].

1.1.2 O Titanato de Estrôncio – $SrTiO_3$

$SrTiO_3$ (ST) é um membro da classe ABO_3 de compostos com estrutura perovisquita conhecido por apresentar a estrutura cúbica ideal. Nessa estrutura, (Figura 2) os cátions Sr^{2+} (maiores, situados na posição “A”) ocupam os vértices do cubo e os cátions Ti^{4+} (menores, situados na posição “B”) ocupam a posição central do quadrilátero; os ânions O^{2-} se encontram nos centro das faces do cubo originando um empacotamento denso formado por octaedros ligados pelos vértices. Em função disto, os cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} estão coordenados por doze e seis íons de oxigênio, respectivamente [16].

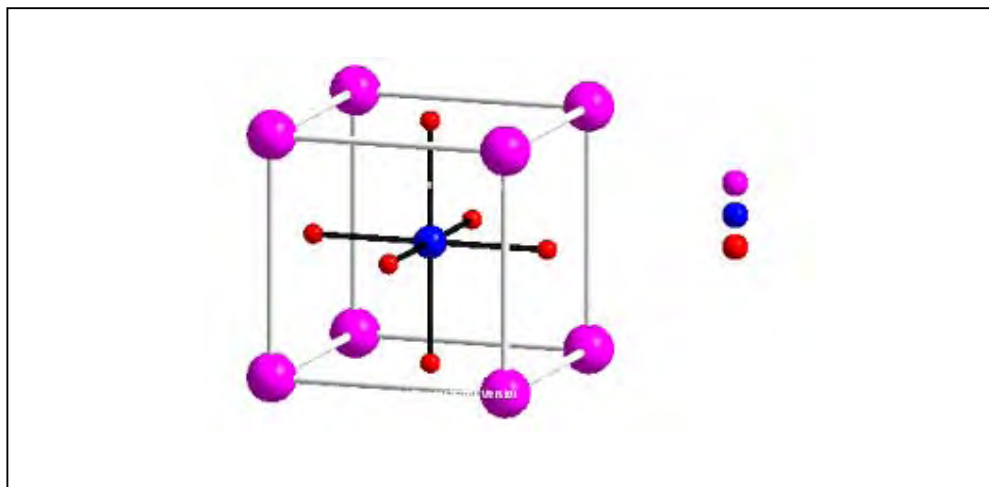


Figura 2 – Modelo em forma de bolas e bastões de cela unitária do $SrTiO_3$ com indicação das posições dos íons Sr^{2+} , Ti^{4+} e O^{2-} .

Sua estrutura poderia ser vista, ainda, como um conjunto de octaedros TiO_6 , arranjados num padrão cúbico simples e ligados por átomos de oxigênio, os quais repartiriam entre si e com os Sr que ocupam o espaço livre entre eles [28]. O grupo espacial do titanato de estrôncio é O_h ($P m \bar{3} m$) [29] e há cinco átomos em cada cela unitária (uma fórmula) cada um num ponto de simetria de inversão.

O ST é um material dielétrico, isolante, com um largo *band gap* (cerca de 3,2 eV em 300 K) e estrutura estável sob uma grande faixa de temperaturas [30-33]. Modificado quimicamente, ele pode apresentar uma variedade de propriedades físicas; por exemplo, uma pequena quantidade de elétrons dopados, por substituição química ou redução, torna este material condutor [27] e até mesmo supercondutor em baixas temperaturas [34].

Resultados de inúmeras investigações indicam que o ST sofre uma transição de fase estrutural de simetria cúbica para tetragonal em aproximadamente 110 K e do estado paraelétrico para ferroelétrico em aproximadamente 35 K [35-39].

No início da década de 50, além do seu uso corrente como pérola sintética, a combinação de propriedades ópticas de cristais de ST já indicava a sua potencialidade para utilização como um material óptico para janelas, prismas e lentes nas regiões do visível e infravermelho (na faixa entre 0,395 a 7,5 μm , cristais de ST livre de impurezas são transparentes) [40].

Devido às propriedades diversas, o ST tem despertado interesse tanto na área da pesquisa experimental como teórica. Atualmente, a demanda por dispositivos óptico-eletrônicos de elevado desempenho para atender aos avanços tecnológicos nessa área, tem despertado o interesse no estudo das propriedades ópticas deste óxido, especialmente a sua correlação com a qualidade dos defeitos presentes, concentração de dopantes e microestrutura.

Segundo Cockroft e colaboradores [18] os defeitos intrínsecos mais prováveis em SrTiO_3 são vacâncias de estrôncio carregadas negativamente, titânio trivalente e vacâncias de oxigênio carregadas positivamente. Novamente aqui, a luminescência tem se constituído uma importante ferramenta de investigação das propriedades físicas do ST e o fenômeno fotoluminescente tem sido re-investigado, em detalhes, visando identificar defeitos relacionados aos oxigênios presentes neste material, dopado ou não [6,41-44].

Dentre as diversas funcionalidades apresentadas pelo titanato de estrôncio destaca-se, também, o seu uso como fotocatalisador [2], fotoeletrodo para células solares sensibilizadas por corantes [3] e como sensor de gás oxigênio [45]. Nesse último aspecto, um sensor de gás oxigênio derivado de SrTiO_3 nanoestruturado foi capaz de operar em 40°C que é uma temperatura próxima à temperatura do corpo humano e muito abaixo daquelas alcançadas por sensores feitos de semicondutores convencionais (300-500°C) ou mesmo derivados do próprio ST (> 700°C).

1.1.3 Processamento de pós cerâmicos – o método dos precursores poliméricos

Pós cerâmicos são tradicionalmente preparados por reação no estado sólido entre óxidos binários e/ou carbonatos, os quais são misturados mecanicamente. Neste método convencional de síntese de pós, repetidos ciclos de moagem e calcinação são necessários para promover a reação no estado sólido e elevadas temperaturas são requeridas. Em consequência, pode ocorrer a formação de fases indesejáveis e crescimento anormal de grãos, além de baixa homogeneidade química, particularmente quando dopantes são introduzidos [7].

Essas desvantagens, portanto, não o torna um método adequado para muitas aplicações avançadas uma vez que para produzir componentes cerâmicos com propriedades confiáveis e reproduzíveis é importante utilizar pós com propriedades controladas [46]. As vantagens deste método, que o tornam conveniente para a produção de pós em escala industrial são a disponibilidade dos óxidos precursores e o baixo custo. Titanato de estrôncio é, em geral, sintetizado através deste método, pela reação entre SrCO_3 e TiO_2 em temperaturas acima de 900°C .

Em função do acima exposto, rotas químicas são mais atrativas porque têm o potencial de produzir pós cerâmicos com morfologias, pureza e distribuição de tamanhos de grãos controlados [47]. Tais características são especialmente importantes na síntese de pós nanométricos, requeridos para dispositivos miniaturizados usados em aplicações modernas. Estes métodos químicos incluem técnicas em solução e na fase vapor. Dentre os métodos conhecidos como “úmidos” destacam-se: coprecipitação, sol-gel, hidrotermal, método Pechini e método dos precursores poliméricos. No caso do SrTiO_3 , o comportamento químico distinto do Ti e do Sr em solução pode levar a alguns problemas como segregação de cátions e desvio da estequiometria [48]. Desse modo, os métodos mais indicados para a síntese desse composto são aqueles baseados na complexação de citratos, oxalatos, sol-gel e precursores poliméricos. Cada método tem vantagens e desvantagens e o sucesso de um ou de outro dependerá se eles resultarão em materiais com propriedades e desempenho melhorados.

Métodos “precursores” proporcionam excelente estequiometria, baixo conteúdo de impurezas e homogeneidade máxima. Neles, o procedimento envolve a cristalização do composto a partir da solução precursora que contém os metais na razão atômica desejada. Qualquer outro elemento que possa estar presente é volatilizado em temperaturas relativamente baixas. Sua principal vantagem é que os metais são misturados em uma escala atômica o que resulta em produtos mais reativos e mais homogêneos do que aqueles obtidos por mistura de óxidos [49]. Dentre eles, o método desenvolvido por Maggio Pechini [50] no

final da década de 60, constitui um marco importante na síntese de pós perovisquitas com superior qualidade para aplicações avançadas. Budd e Payne [51] também utilizaram esta técnica para fabricar pós de SrTiO_3 para uso em capacitores.

O método Pechini consiste no preparo de titanatos e niobatos de chumbo e de metais alcalino-terrosos, por meio de uma resina intermediária. Sob ignição dessa resina, a porção orgânica é removida restando uma composição selecionada dos óxidos misturados combinados quimicamente em um estado puro, uniforme e finamente dividido. O método utiliza a habilidade de certos ácidos alfa-hidroxicarboxílicos, tais como os ácidos cítrico, láctico e glicólico em formar quelatos ácidos polibásicos com titânio, zircônio e nióbio que sofrem poliesterificação quando aquecidos com um polihidroxiálcool (etilenoglicol ou dietilenoglicol).

A partir da popularização deste método nos anos 70, diferentes variações da técnica usando um precursor polimérico têm sido investigadas buscando obter pós com propriedades melhoradas. Nesse sentido, mudanças qualitativas ou quantitativas na composição do precursor têm sido propostas a fim de controlar melhor a morfologia final dos pós, evitando especialmente aglomerações [46,52]. Diversos trabalhos são focados no precursor formado a partir de ácido cítrico (AC) e etilenoglicol (EG) onde diferentes razões AC:EG tem sido investigadas, desde 100:0 até 0:100 a partir da proposta inicial do processo Pechini. Estudos realizados por Zanetti [53] demonstraram que o efeito dessa variação na relação ácido cítrico/etilenoglicol afeta apenas a temperatura de eliminação do material orgânico, não promovendo outras reações no meio.

O método dos precursores poliméricos, que constitui um método Pechini modificado, utiliza uma razão AC:EG igual a 60:40 que se situa dentro da faixa ideal estabelecida a partir de pesquisa realizada por Tai e Lessing [52]. Nessa composição, obtém-se uma resina intermediária bem expandida, o que favorece a sua desaglomeração antes ou após a etapa de calcinação. Esse é um detalhe importante do método porque a morfologia aglomerada do produto final é estritamente relacionada à forma e tamanho dos “pedaços” dessa resina expandida [46]. Um esquema geral do método, usado para a obtenção de compostos perovisquitas ATiO_3 está representado na Figura 3.

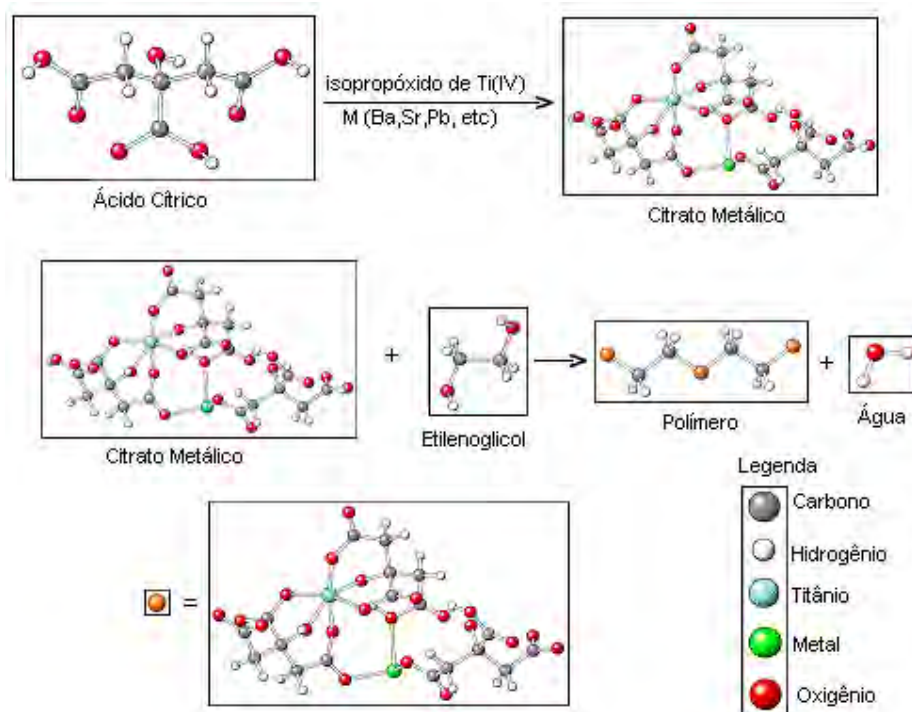


Figura 3 – Representação esquemática da obtenção de um óxido perovisquita ATiO_3 por intermédio do método dos precursores poliméricos.

Quando sais metálicos e o ácido cítrico são misturados em solução aquosa, ocorre o processo de quelação (complexação) formando um citrato metálico. Em seguida, é adicionado o etilenoglicol a essa solução que é aquecida em aproximadamente 100°C para que água seja eliminada e ocorra a polimerização, ou seja, a reação de esterificação entre o citrato metálico e o etilenoglicol. Dessa forma se obtém uma resina polimérica viscosa (poliéster) com íons metálicos homogeneamente distribuídos. Após esse estágio, o poliéster é calcinado a temperaturas de aproximadamente 300°C para eliminação dos compostos orgânicos na forma de CO_2 e água e o material assim obtido é desaglomerado e novamente calcinado em temperaturas que variam dependendo dos íons metálicos presentes. Isto promove a eliminação do material orgânico residual e a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada. Nesse estágio, dependendo da temperatura de calcinação do polímero, o produto pode ser obtido na forma amorfa (desordenada) ou cristalina (ordenada).

A grande quantidade de perda de massa e a possibilidade de formação de fortes aglomerados durante a calcinação constituem as principais desvantagens destes métodos. Por outro lado, a possibilidade de misturar cátions em escala atômica constitui uma importante

vantagem de síntese, pois permite a preparação de óxidos multicomponentes de elevada estequiometria onde pequenas quantidades de dopantes podem ser facilmente introduzidas [7].

A partir do final da década de 90, o grupo de pesquisas do LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) iniciou uma série de investigações em diversos materiais (desordenados ou cristalinos) sintetizados pelo método dos precursores poliméricos. Em grande parte destes trabalhos, os materiais amorfos (desordenados) obtidos na forma de pós ou filmes finos apresentaram intensa emissão fotoluminescente e desde então esse fenômeno tem sido investigado pelo grupo, não apenas pela sua importância do ponto de vista de aplicações em dispositivos, mas também como ferramenta auxiliar para identificar defeitos ou impurezas presentes na estrutura dos materiais.

1.1.4 Fotoluminescência

Quando um sólido absorve fótons ou partículas carregadas é possível ocorrer diferentes processos de conversão de energia e um deles é a luminescência, que é a radiação emitida em geral na região do visível [54]. Dependendo do tipo de energia de excitação usada, diferentes denominações são dadas a esse fenômeno. Desse modo, fotoluminescência é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. Quando luz com energia suficiente incide sobre o material, fótons são absorvidos e excitações eletrônicas são criadas; então, naturalmente, estas excitações relaxam e os elétrons retornam ao estado fundamental. Ocorrendo relaxações radiativas, a luz emitida é chamada fotoluminescência e esta luz pode ser coletada e analisada para produzir um grande número de informações sobre o material fotoexcitado.

Assim, o espectro fotoluminescente (FL) é também uma ferramenta útil para o estudo das propriedades físicas de um material; ele fornece as energias de transição, que podem ser utilizadas para determinar níveis de energia eletrônicos. Características do espectro de emissão podem ser usadas para identificar superfícies, interfaces e níveis de impurezas. A intensidade FL dá a medida da taxa relativa de recombinação radiativa e não-radiativa. E, variações dessa intensidade com fatores externos tais como temperatura e voltagem aplicada podem ser usadas para melhor caracterizar estados eletrônicos e bandas subjacentes [55]. A fotoluminescência, portanto, depende da natureza da excitação óptica que seleciona o estado fotoexcitado inicial e governa a profundidade alcançada pela luz incidente.

Durante décadas passadas a fotoluminescência de compostos cristalinos foi exaustivamente estudada. Entretanto, a temperatura elevada utilizada no preparo dos mesmos

constituía uma limitação para muitas aplicações desses materiais. A partir de 1990, quando foi reportada fotoluminescência em silício poroso [56] este fenômeno passou a ser investigado também em materiais desordenados nanoestruturados, os quais poderão vir a substituir os materiais cristalinos em uma série de aplicações eletro-ópticas, particularmente nos casos em que o custo é um fator importante. No final da década de 90, o grupo de pesquisas do LIEC iniciou uma série de trabalhos com o objetivo de esclarecer a relação entre a estrutura desordenada e a emissão fotoluminescente observada em diferentes materiais perovisquitas, entre eles o SrTiO_3 .

1.1.4.1 Ordem e desordem estrutural

Em termos de organização estrutural, um material pode apresentar graus diferentes de ordenação variando entre o completamente ordenado e o completamente desordenado. A repetição infinita de uma mesma estrutura elementar resultará em uma ordem ideal, a qual é verificada em um cristal perfeito [57]. Sendo assim, o cristal de um elemento ou de um composto é constituído de unidades regularmente repetidas o que lhe confere um grau máximo de organização estrutural.

Por outro lado, os materiais que não apresentam este grau de organização são ditos materiais estruturalmente desordenados ou amorfos. Entretanto, um material desordenado pode ser levado a apresentar alguma ordem sem, contudo, alcançar a organização máxima, da mesma forma que um material ordenado pode ser modificado e, com isso, apresentar algum grau de desordem estrutural.

Para descrever a estrutura de um material são observados os arranjos localizados de átomos ou grupos de átomos considerando-se distâncias menores (curta e média distâncias) ou maiores (longa distância) entre eles. A ordem a curta distância envolve um átomo e seus vizinhos mais próximos. Todos os sólidos e líquidos possuem alguma estrutura nesta escala. A ordem à longa distância é característica de sólidos cristalinos, nos quais os átomos ocupam sítios em um arranjo tridimensional periódico que se repete uniformemente por uma distância maior do que algumas ligações. Um cristal perfeito é ordenado a curta, média e longas distâncias.

Há, porém, estruturas que podem apresentar ordem a curta e longa distância sem mostrarem, contudo, uma completa ordenação. Nesse caso, em alguma região deve existir um empacotamento com ordem imperfeita provocada pela retirada randômica de suas posições de equilíbrio periódicas [58]. É o que caracteriza uma desordem a média distância. No caso dos

titanatos, esta desordem pode ser causada por distorções no ângulo diedral formado pela ligação Ti – O – Ti. Pequenas distorções no ângulo de 180° entre alguns octaedros vizinhos originam defeitos localizados que suprimem a ordem perfeita. Uma representação das três condições descritas acima é ilustrada na Figura 4 utilizando o arranjo estrutural em titanatos. A ordem a curta, média e longa distâncias pode ser também observada na estrutura ilustrada na Figura 1.

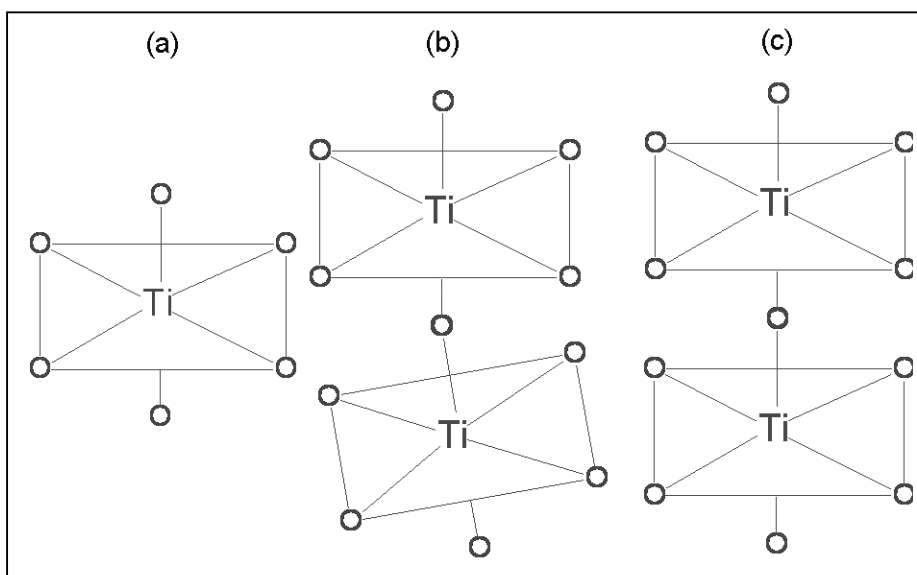


Figura 4 – (a) ordem estrutural a curta distância, (b) desordem estrutural a média distância e (c) ordem a curta, média e longa distância. (Figura extraída da ref. [59]).

Propriedades importantes dos materiais estão ligadas à forma como eles estão estruturalmente organizados e por isso é importante conhecer o grau de ordenação nos mesmos para explicar ou prever determinadas propriedades. Para isto, diferentes técnicas experimentais devem ser usadas, uma vez que não há uma única técnica capaz de avaliar a organização estrutural de um material nas três escalas de ordenação citadas.

1.1.4.2 Fotoluminescência do SrTiO_3

Observações de fotoluminescência inerente em SrTiO_3 , registrada em temperaturas criogênicas, foram reportadas por diversos autores a partir dos anos 60 [31]. Nessa condição, as amostras de ST investigadas apresentaram uma banda larga de emissão luminescente centrada em aproximadamente 500 nm, sob excitação com radiação ultravioleta, a qual se

extinguia acima de 110 K. Tais amostras consistiam de monocristais de ST adquiridos em Indústrias/Companhias da época ou compostos preparados por método cerâmico usual. A maioria desses autores associou a emissão observada no ST cristalino, com a presença de éxcitons auto-aprisionados dentro do octaedro TiO_6 . Alguns dos primeiros trabalhos associaram o fenômeno à transição de fase no ST sem relacioná-lo a impurezas ou defeitos na estrutura do material. Entretanto, estudos posteriores sobre os mecanismos envolvidos na geração desta banda evidenciaram um comportamento típico de processos bimoleculares que em geral são de natureza extrínseca [44, 60].

À temperatura ambiente, no ano 2000, Zhang, Yin e Zhang [61] também observaram uma banda de emissão visível no ST centrada em 500 nm, sob excitação em 398 nm. Diferente dos trabalhos anteriores, porém, as amostras analisadas foram preparadas pelo método sol-gel o que resultou em materiais com tamanhos de partículas nanométricos. Os autores relacionaram as propriedades dos estados eletrônicos ao tamanho de partículas e temperatura em ST nanofase. Desse modo, a partir da observação desta fotoluminescência em ST nanocristalino cúbico, à temperatura ambiente, ficou evidente que a supressão da luminescência acima de 110 K, observada nos primeiros estudos realizados em monocristais, em temperaturas criogênicas, não poderia ser atribuída à transição da fase cúbica para tetragonal como pontuado por alguns pesquisadores daquela época.

Nesse mesmo período, Pizani e colaboradores [62] estudaram pela primeira vez a fotoluminescência de titanatos ATiO_3 com estrutura amorfa após observarem intensa fotoluminescência em BaTiO_3 , PbTiO_3 e SrTiO_3 em estado de elevada desordem, preparados pelo método dos precursores poliméricos. Neste trabalho, os autores atribuíram a FL ao estado desordenado dos materiais, embora a origem do fenômeno não tenha sido completamente esclarecida naquele estudo.

Na mesma linha de pesquisa, Pizani e colaboradores [63] apresentaram um modelo teórico com o objetivo de explicar a intensa FL observada na região do visível em óxidos perovisquitas desordenados, incluindo o ST. Os cálculos demonstraram que a energia do *band gap* é fortemente dependente da distância Ti–O na estrutura destes materiais. Em função disto, os autores concluíram que materiais com uma energia de *band gap* acima do visível podem se tornar fotoluminescentes nessa região se eles forem suficientemente desordenados para gerarem novos estados eletrônicos de elevada densidade, acoplados aos modos vibracionais, resultando na distribuição de estados vibrônicos. Desde então, se intensificou a investigação sobre luminescência em perovisquitas desordenadas.

Soledade e colaboradores [64] descreveram a caracterização de intensa FL observada em temperatura ambiente em filmes finos de ST amorfos. Eles concluíram que complexos TiO_6 deficientes de oxigênio ou com outros defeitos localizados na sua vizinhança constituíam os centros luminescentes do material desordenado.

A natureza da fotoluminescência no titanato de estrôncio amorfo, em temperatura ambiente, foi discutida à luz dos resultados de um estudo teórico e experimental, realizado por Pinheiro e colaboradores [41]. Cálculos mecânicos-quânticos mostraram que a emissão FL visível observada em materiais amorfos está relacionada a ligações danificadas e centros de defeitos existentes no ST amorfo. No mesmo trabalho, resultados experimentais obtidos por XANES revelaram a coexistência de dois tipos de coordenação entre Ti e oxigênio no ST amorfo: pentacoordenado (TiO_5 – pirâmide de base quadrada) e hexacoordenado (TiO_6 – octaedral). Em função disto, os autores concluíram que o deslocamento de O para formar unidades TiO_5 deve introduzir níveis eletrônicos localizados na região de energia do *band gap* os quais foram atribuídos a uma cauda observada na curva do espectro de absorção óptica do ST em estado desordenado.

Também com o objetivo entender sobre a origem da FL em SrTiO_3 , estudos teóricos e experimentais combinados foram realizados em amostras de filmes finos sintetizados por Orhan e colaboradores em 2004 e em 2005 [42,65]. Os espectros ópticos e os cálculos indicaram que o processo de quebra de simetria na modificação de ST estequiométrico para ST não estequiométrico (desordenado) introduz níveis eletrônicos acima da banda de valência e abaixo da banda de condução, antes da deformação. A presença de buracos e elétrons aprisionados, existindo antes da excitação foi indicada como um dos principais fatores que permite que o processo de emissão radiativa prevaleça sobre o processo de recombinação não radiativa e, com isso, os filmes finos de ST amorfos apresentaram intensa FL visível em temperatura ambiente.

Por outro lado, já em 1999 Zhang e colaboradores [66] observaram, também à temperatura ambiente, outra banda fotoluminescente em ST nanocristalino localizada na região do azul, centrada em 470 nm. As investigações demonstraram que efeitos de tamanho de grão e confinamento dielétrico exerceram importante papel nesta emissão e que vacâncias de oxigênio deveriam agir como centros radiativos responsáveis pela banda observada.

Uma luminescência semelhante, centrada em 2,88 eV (~ 430 nm), havia sido observada em ST sintetizado pelo método cerâmico convencional, por Irhig e colaboradores [67] através de catodoluminescência. Os autores classificaram esta luminescência como intrínseca e correspondente a uma transição fundamental de caráter local no octaedro TiO_6 .

Blasse [68], considerando as conclusões acima, atribuiu a banda observada em torno de 500 nm no ST a uma transição radiativa sobre a superfície do grupo titanato.

Após esta divulgação em 1999 nenhum outro trabalho investigou mais profundamente essa fotoemissão azul do ST cristalino até que em 2005, KHAN e colaboradores [6] divulgaram com bastante entusiasmo o resultado do trabalho onde eles criaram vacâncias de oxigênio em *bulk* de cristais de ST estequiométrico, irradiando-o com um feixe de íon argônio e observaram um largo pico fotoluminescente centrado em 430 nm. Ao mesmo tempo, Mochizuki e colaboradores [44] também observaram uma banda fotoluminescente azul no espectro de monocristais de ST irradiados com um *laser* de 325 nm, em ambiente evacuado. Em 2006, Kan e colaboradores [69] observaram a mesma emissão de luz azul para cristais de ST dopados com La e Nb, irradiados com laser Cd-He (325 nm) mas, nesse caso, nenhuma emissão azul foi observada para o cristal não dopado. Os autores concluíram que tais emissões têm o mesmo mecanismo luminescente daquela observada em cristais de ST irradiados com Ar⁺.

Este fato novamente despertou especial atenção para esta propriedade do titanato de estrôncio uma vez que fontes de luz nesta região do espectro visível são importantes para inúmeras aplicações, mas ainda são pouco numerosas [70]. Estes resultados, portanto, suscitaram o interesse de re-investigar a fotoluminescência do ST cristalino em detalhes, levando em conta tais vacâncias de oxigênio.

Assim sendo, bandas de emissão fotoluminescentes distintas observadas em ST não dopado na forma de monocristais, pós nanométricos ou filmes finos, desordenados e/ou cristalinos, têm ao longo dos anos atraído a atenção de pesquisadores para a investigação desta propriedade de grande interesse não somente do ponto de vista de aplicações práticas mas também como ferramenta de investigação da estrutura física e eletrônica de materiais.

1.1.4.2 Dopantes lantanídeos no SrTiO₃

A luminescência de íons terras raras dopados em óxidos perovisquitais foi intensamente investigada nas décadas de 60 e 70 com interesse principalmente em ferroeletricidade, transição de fase ou propriedades semicondutoras destes materiais [22].

Weber e Schaufele [36], em 1965 utilizaram a fluorescência do Eu³⁺ para investigar o espectro vibracional do SrTiO₃ e as frequências de picos observadas foram coincidentes com frequências vibracionais de rede previsíveis ou já conhecidas do ST. Neste trabalho, a

transição de fase estrutural do ST também foi evidenciada pela observação de linhas fluorescentes adicionais em temperaturas próximas a 110K.

Shivonen [31], em 1967, motivado pela emergente descoberta de perovisquitas úteis para aplicação eletro-ópticas aliada à necessidade do conhecimento de propriedade luminescente de materiais representativos, investigou a fotoluminescência de SrTiO_3 , em baixas temperaturas, correlacionando-a com as transições de fase nesse material. Neste estudo, o autor utilizou uma espécie dopada com Nd^{3+} para comparação com o ST. No mesmo ano, Yamamoto, Makishima e Shionoya [71] investigaram as estruturas vibrônicas presentes nos espectros luminescentes de Eu^{3+} , Tb^{3+} e Pr^{3+} em SrTiO_3 , BaTiO_3 e outras perovisquitas. Características únicas observadas apenas na matriz ST levaram os autores a concluir que este composto possui alguma propriedade especial que o diferencia dos demais óxidos perovisquitas.

O espectro fotoluminescente do ST foi investigado por Grabner [13] em 1968. O autor observou que, em baixas temperaturas, o material apresentava uma banda larga de emissão visível em torno de 500 nm, sob excitação com radiação ultravioleta, enquanto que acima de 110 K esta banda era extinta. A emissão observada foi então relacionada à transição de fase sofrida pelo material nesta temperatura. No estudo, amostras dopadas com Sm^{3+} e Cr^{3+} foram conjuntamente analisadas e os espectros obtidos em temperaturas criogênicas.

Nas décadas seguintes, a pesquisa básica sobre espectroscopia óptica de íons terras-raras em ST e outros óxidos perovisquitas diminuiu gradativamente porque não era interessante do ponto de vista de aplicação como dispositivo, uma vez que a eficiência luminescente observada era baixa [22]. Alguns trabalhos, no início da década de 90, foram realizados com íons Eu^{3+} e Er^{3+} implantados em ST, todos com o objetivo de investigar defeitos do estado sólido, em nível atômico no SrTiO_3 [32,72,73].

Em 1994, a pesquisa sobre luminescência de terras-raras em matrizes perovisquitas foi revigorada com a síntese do $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, um potencial fósforo vermelho para aplicações como mostradores [22]. A partir de então, o interesse pelo estudo destes óxidos dopados com elementos terras raras foi renovado, mas desta vez visando à descoberta de novos fósforos para diversas aplicações, especialmente no campo da eletrônica, como por exemplo, mostradores por emissão de campo (FEDs), mostradores de tela plana e diodos emissores de luz LEDs [74-76]. Isso ocorreu após a observação de que uma amostra de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ aquecida em cadinho de alumínio mostrava muito maior brilho luminescente na porção do material em contato com o recipiente [22]. Desde então diversos tem sido os trabalhos nessa

linha, objetivando entender o mecanismo do efeito que leva ao desenvolvimento de novos compostos luminescentes.

No final da década de 90, Okamoto e colaboradores [74] investigaram o efeito da adição de Al no aumento da intensidade de emissão observada em ST dopado com íons terras-raras e obtiveram resultados muito satisfatórios com os íons Pr^{3+} e Tb^{3+} . A dependência do espectro FL com a temperatura, assim como o espectro de excitação abaixo de 110 K revelaram que a energia era transferida por portadores de carga fotoexcitados na matriz SrTiO_3 para centros FL. Essa transferência se mostrou muito mais eficiente para estes dois íons, sendo as emissões intensificadas por mais de 200 vezes nas amostras sintetizadas com 23% em mol de Al. O material investigado foi obtido pelo método convencional de reação no estado sólido.

Com isso, o interesse pelo entendimento do mecanismo fotoluminescente nestes materiais levou estudiosos a pesquisarem a influência desta e de outras impurezas afins, bem como de diferentes métodos de obtenção sobre esse fenômeno. Todos os compostos até então estudados apresentaram propriedades fotoluminescentes no estado cristalino, sendo a maioria em temperaturas criogênicas.

No início da década de 2000, Araújo e colaboradores [77] investigaram a implantação de Er em ST com o objetivo de identificar quais sítios do retículo do ST são ocupados por este íon. O estudo apresentou resultados de localização de sítios da rede, reconstrução de rede e propriedades luminescentes do referido sistema.

Em 2004, pesquisadores asiáticos obtiveram fósforo na forma de filme fino de SrTiO_3 :Pr,Ga, preparado pelo método de deposição de solução química (sol-gel). Os picos de excitação e emissão dos filmes mostraram valores semelhantes àqueles das amostras de pós preparados por reação no estado sólido. Em temperaturas superiores a 800°C , as características FL do material foram deterioradas [76].

A seguir, dentro do contexto abordado nesta parte introdutória, são descritos os objetivos deste trabalho.

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é investigar a estrutura e propriedades de pós amorfos e cristalinos de SrTiO_3 obtidos pelo método dos precursores poliméricos. Com este propósito amostras de ST puras e dopadas com samário, tratadas em diferentes temperaturas, foram analisadas por diferentes técnicas de caracterização, com ênfase especial para a emissão fotoluminescente observada à temperatura ambiente.

Nesse contexto, pretende-se, através dos resultados alcançados, estabelecer uma relação entre características determinantes da ordem-desordem estrutural no titanato de estrôncio puro e dopado, que levam o material a apresentar as propriedades observadas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta parte serão descritas as etapas envolvidas no processo de síntese dos pós de titanato de estrôncio não dopado e dopado com samário e as técnicas de caracterização empregadas para o alcance dos objetivos propostos neste estudo. Serão ressaltados detalhes da preparação das amostras pelo método dos precursores poliméricos bem como os reagentes utilizados.

As técnicas de caracterização foram utilizadas com o objetivo de investigar as modificações ocorridas no material desde o estágio precursor até atingir a forma cristalina, correlacionando-as às propriedades apresentadas pelos materiais.

3.1 Preparo dos pós

Inicialmente foi preparada uma solução de citrato de titânio e a partir desta obteve-se as resinas precursoras para obtenção dos pós de ST não dopado e dopado com samário. Na síntese, foi mantida uma razão molar de 3:1 (ácido cítrico:metais) para garantir a completa quelação dos metais e uma razão ácido cítrico/etilenoglicol igual a 60:40, em massa.

3.1.1 Preparo da solução de citrato de titânio

Primeiramente o ácido cítrico anidro foi dissolvido em água destilada aquecida a 60°C e, em seguida, mantendo a temperatura em torno de 80-90°C, foi adicionado lentamente o isopropóxido de titânio, sob constante agitação. Após a adição do volume total do isopropóxido, o sistema permaneceu nessa condição durante aproximadamente 24 horas até a solução de coloração levemente amarelada apresentar-se completamente límpida. Posteriormente essa solução foi filtrada e armazenada em frasco de vidro. Uma alíquota dessa solução (em triplicata) foi levada ao forno mufla a 950°C por 2 horas para determinar a concentração de Ti na solução e, em seguida, o pó resultante da queima foi caracterizado por difração de raios-X para verificar a presença da fase cristalina TiO_2 no material.

3.1.2 Preparo das resinas precursoras

As resinas precursoras contendo os cátions metálicos foram preparadas considerando a estequiometria $\text{Sr}_{1-3/2x}\text{Sm}_x\text{TiO}_3$, com x variando entre 0,00 e 0,05 em mol. A quantidade de Sr foi calculada de modo a manter a neutralidade de cargas no sistema.

Para obter as resinas, uma alíquota da solução de citrato de titânio foi aquecida (70-80°C) e mantida nessa condição sob agitação constante. Em seguida, para a adição do íon Sr^{2+} , preparou-se uma solução de citrato de estrôncio, dissolvendo-se o ácido cítrico em água destilada aquecida e adicionou-se lentamente o SrCO_3 , mantendo a razão molar 3:1 (ácido cítrico:metais). Para a completa dissolução do carbonato, foram adicionadas gotas de ácido nítrico, mantendo a solução sob aquecimento e agitação constante. Esta solução, límpida, foi então adicionada à solução de citrato de titânio. Em seguida, sobre esse sistema adicionou-se a massa de ácido cítrico necessária para compensar a posterior adição dos íons Sm^{3+} (Sm_2O_3). O óxido de samário foi previamente dissolvido em pequena quantidade de ácido nítrico concentrado. Desse modo, obteve-se um citrato metálico com todos os cátions de interesse quelados pela matriz orgânica.

Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol e a temperatura foi elevada até 100-110°C permanecendo assim durante aproximadamente duas horas para evaporar parte da água e promover as reações de poliesterificação no meio. Dessa forma, obteve-se uma resina polimérica transparente e de aspecto viscoso que foi submetida a uma pré-calcinação em forno mufla a 300°C durante 2 h para promover a pirólise de parte da matéria orgânica presente.

Um fluxograma geral da preparação das resinas encontra-se ilustrado na Figura 5. Todos os reagentes utilizados nas etapas de preparação descritas acima estão listados na Tabela 1, com as respectivas fórmulas, fornecedores e graus de pureza.

Tabela 1 – Reagentes utilizados no preparo das amostras

Reagente	Fórmula	Pureza (%)	Fornecedores
Ácido Cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synt
Isopropóxido de Titânio	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97	Alfa Aesar
Carbonato de Estrôncio	SrCO_3	99,9	Aldrich
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$	99,9	Synt
Óxido de Samário	Sm_2O_3	99,9	Aldrich

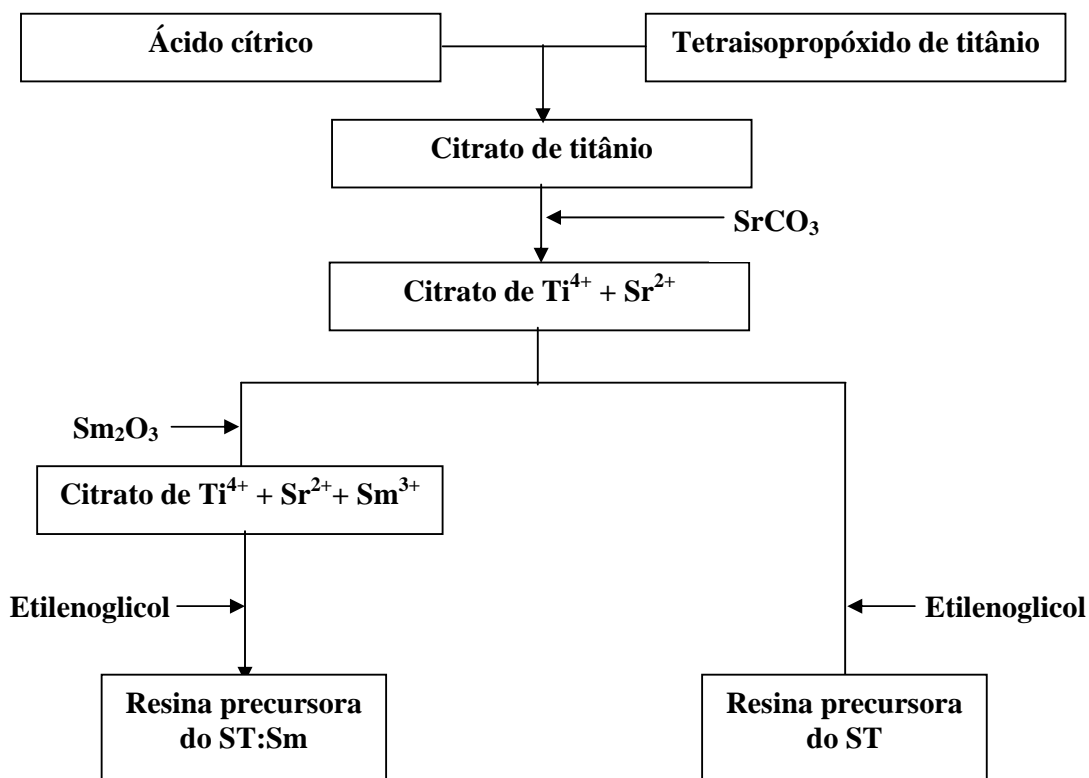


Figura 5 – Fluxograma para a preparação das resinas precursoras do SrTiO₃ não dopado (ST) e dopado com samário (ST:Sm) utilizando o método dos precursores poliméricos.

3.1.3 Obtenção dos pós/ etapas de calcinação

A pré-calcinação citada anteriormente expandiu a resina produzindo uma massa sólida leve denominada *puff* que constitui um material macroscopicamente frágil e reticulado, semelhante a uma espuma. Este *puff* foi desaglomerado em almofariz, resultando em um pó fino de cor preta, em virtude do considerável teor de matéria orgânica ainda presente. Vale ressaltar que a morfologia original desse *puff* determina a forma e o tamanho de partículas dos pós cerâmicos sintetizados pelo método dos precursores poliméricos, sendo preferíveis sistemas frágeis com elevada porosidade.

Este pó, a partir daqui denominado de precursor, foi utilizado na obtenção das amostras (pós) analisadas nesse trabalho. Antes, porém, de prosseguir, uma porção dessa resina sólida foi tratada a 700°C/2h para através da análise de difração de raios-X, verificar a ocorrência ou não da fase perovisquita (ST) desejada.

Para obter as amostras a partir dos referidos precursores, os mesmos foram submetidos a etapas de calcinação entre 420 e 750°C durante 2 horas (ou mais) em forno mufla, em

atmosfera de ar, com taxa de aquecimento controlada de 10°C/min, obtendo-se dessa forma amostras de pós de SrTiO₃ não dopado (ST) e dopado com 1 e 5 mol % de íon samário (Sm1 e Sm5, respectivamente). Na seqüência, cada amostra foi caracterizada pelas técnicas descritas a seguir.

3.2 Caracterização dos pós

3.2.1 Difractometria de raios-X

O método de difração de raios-x constitui uma poderosa ferramenta para identificação de fases de substâncias cristalinas no estado sólido. Todo sólido possui um único padrão de difração, definido pelos valores do espaçamento interplanar e pelas intensidades relativas dos picos. Dessa forma, mesmo em uma mistura de sólidos cristalinos cada fase produz um padrão de difração independente o que torna possível caracterizar esse sólido.

Para investigar a formação da fase SrTiO₃ e observar a evolução da cristalinidade no material sob a influência da temperatura e também dos dopantes foi utilizada a técnica de difratometria de raios-X nas amostras em forma de pós. As medidas foram realizadas em um difratômetro RIGAKU RINT 2000 com anodo rotatório de cobre ($\lambda_{k\alpha 1} = 1,5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{k\alpha 2} = 1,5444 \text{ \AA}$, $I_{k\alpha 2}/I_{k\alpha 1} = 0,5$) e monocromador curvo de grafite no feixe difratado. Foi utilizado um passo de 0,02°, no intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ e tempo de 0,3s por passo, fendas de divergência e espalhamento igual a 1 e de recepção igual a 0,3 mm. Nessas condições, foi feita uma varredura rápida para avaliar qualitativamente o material, identificando qual(is) a(s) fase(s) presente(s) na amostra. Para os refinamentos pelo método de Rietveld [78, 79], foi feita uma varredura longa, mais lenta, num intervalo de $20^\circ \leq 2\theta \leq 120^\circ$. A identificação de fases foi feita através de comparação com padrões difratométricos constantes de fichas do JCPDS – Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

3.2.2 Refinamento pelo método de Rietveld

A caracterização estrutural das fases presentes nas amostras cristalinas foi realizada através de refinamentos, pelo método de Rietveld [78], com dados de raios-X obtidos conforme descrito na seção 3.2.1. Os parâmetros do refinamento permitiram também determinar tamanhos médios de cristalitos e microdeformações de rede além de fornecer uma estimativa acerca da ocupação dos sítios da matriz pelos íons dopantes.

O método de Rietveld realiza um ajuste do padrão calculado de difração, refinando de

forma simultânea os parâmetros estruturais característicos da amostra sob investigação (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupações, FWHM). Este método permite refinar estruturas cristalinas, porém não as resolve, o que exige um modelo estrutural de partida para o refinamento (padrões difratométricos). Tal modelo deve estar suficientemente próximo do real para que o procedimento dos mínimos quadrados, através do qual se busca o ajuste, atinja um mínimo global.

Para verificar a qualidade do ajuste, alguns indicadores apresentados pelo método de Rietveld devem ser observados. Dentre eles, o RF^2 , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e DWd , são os mais comumente usados. As equações que determinam os valores desses índices são descritas abaixo:

$$RF^2 = \frac{\sum_h |Fo^2 - Fc^2|^2}{\sum_h Fo^2} \quad (1)$$

$$R_{wp} \text{ ou } R_{\text{ponderado de perfil}} = \frac{\sum_i w_i (y_i(o) - y_i(c))}{\sum_i w_i (y_i(o))^2} \quad (2)$$

onde F é o fator de estrutura da reflexão de índice $\mathbf{h} = (h,k,l)$ ao final dos ciclos de refinamento. Os termos y_i se referem às intensidades dos pontos e os índices (o) e (c) às intensidades observadas e calculadas, respectivamente. O peso w_i é dado pelo inverso da variância da respectiva observação ($1/y_i$). O numerador na equação 2 é a função minimização M . E por último,

$$R_{exp} \text{ ou } R_{\text{esperado}} = \left(\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_i (obs)^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (4)$$

sendo que N é o número de pontos medidos e P é o número de parâmetros refinados. χ^2 igual a 1 significa que o R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado (R_{exp}) para aqueles dados observados.

$$DWd = \frac{\sum_{i=2}^N (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N \Delta y_i^2} \quad (5)$$

A estatística d de Durbin-Watson (DWd) indica se há correlação serial entre os pontos do difratograma. Valores em um determinado intervalo indicam que não há correlação serial, Se DWd estiver abaixo dessa faixa de valores, os desvios padrão são subestimados e não representam a repetibilidade do experimento.

Para os refinamentos foi utilizado o programa GSAS [79] e a interface gráfica EXPGUI [80]. Para ajustar os perfis e a assimetria dos picos foi utilizada a função pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [79] e o modelo de Finger *et al* [81], respectivamente; para a anisotropia de microdeformação foi utilizado o modelo de Stephens [82].

3.2.3 Análise Térmica

As análises termogravimétrica (TG) e térmica diferencial (DTA) foram empregadas para se observar a decomposição térmica e mudanças na estrutura química dos precursores durante o processo de calcinação. Desse modo, visando obter informações acerca das alterações ocorridas durante o tratamento térmico dos precursores, pode-se também conhecer acerca da composição e estabilidade térmica das amostras e dos produtos intermediários e finais.

Os ensaios de TG e DTA foram feitos simultaneamente em uma termobalança SDT 2960 da TA Instruments, sob fluxo de ar sintético (50 mL/min), utilizando cerca de 10,0 mg de pó, cadinhos de alumina, referência alumina e razão de aquecimento igual a 10°C/min. Via de regra não se pode determinar *a priori* a razão de aquecimento ideal para uma dada amostra por isso costuma-se utilizar na prática 10°C/min para exames iniciais pois a experiência tem demonstrado ser esta a razão mais adequada para a maioria das reações térmicas estudadas por DTA [83]. Para a análise do ST puro, a temperatura do experimento variou desde a temperatura ambiente até 1000°C enquanto que para as amostras dopadas a temperatura máxima foi de 800°C.

3.2.4 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A radiação no infravermelho promove transições na molécula entre os níveis de energia rotacional e vibracional, a partir do menor estado de energia eletrônica. Através desta técnica, foram analisados os produtos da decomposição do poliéster, numa determinada faixa de temperatura, para acompanhar a formação das ligações metal-oxigênio do óxido ou de compostos intermediários como carbonatos.

Os espectros foram obtidos em espectrofotômetro Nicolet modelo Impact 400 na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr numa relação de 1:10 (amostra:KBr) em mistura sistemática feita em almofariz de ágata; em seguida as mesmas foram submetidas a uma pressão de 10000 $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ em prensa hidráulica (Carver Laboratory Press), tomando-se o cuidado de manter sempre as mesmas condições experimentais: quantidade de massa de amostra e de KBr, tempo de mistura, pressão e tempo de pressurização.

As medidas foram feitas diretamente, sem correções (função de ajuste de curva), sendo as frequências das bandas estimadas pela leitura das suas intensidades máximas. As atribuições dos modos vibracionais observados foram feitas por comparação com espectros já conhecidos.

3.2.5 Espectroscopia de absorção na região do UV-Vis

Esta técnica permite a determinação do *band gap* óptico de um material. Sólidos amorfos diferem dos sólidos cristalinos quanto à absorção de radiação na região do UV-Vis. Estes últimos apresentam uma transição direta, com um *gap* de energia bem definido; já nos materiais amorfos se observa uma transição não uniforme e um deslocamento da curva de absorção para valores de menor energia [84].

O coeficiente de absorção óptica ($\alpha = A/d$ onde A é a absorbância e d é o caminho óptico) está relacionado à energia de absorção no limiar da banda (E_g) por $\alpha = (h\nu - E_g)^{1/2}$. Assim a energia do *band gap*, E_g , pode ser determinada pela extrapolação da parte linear da curva de α^2 versus $h\nu$ (energia de excitação) até a intercepção do eixo das abscissas. O resultado no espectro UV-Vis é uma tabela para faixa de comprimentos de onda que normalmente varia de 200 a 800 nm, com valores de reflectância para pós [30].

Medindo cuidadosamente o dado de absorção perto da extremidade da banda, pode-se observar no local uma cauda, conhecida como cauda de Urbach, a qual é devida à presença de defeitos na estrutura do material [84].

As propriedades ópticas de semicondutores amorfos são caracterizadas pela presença dessa cauda na curva de absorção óptica, a qual cai exponencialmente em direção a uma região espectral que normalmente é transparente em sólidos cristalinos [84]. Essa cauda é atribuída à presença de estados eletrônicos localizados dentro da região do *gap*. Materiais com esta característica óptica podem apresentar propriedades tais como fotoluminescência, eletroluminescência e fotocondutividade.

Os espectros eletrônicos de absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos em espectrofotômetro UV-Vis-NIR modelo Cary 500 Scan (Varian) pela técnica de refletância difusa. O espectro do MgO foi utilizado como referência para todas as amostras e os dados de reflectância originais foram recalculados usando a teoria de Kubelka-Munk [86].

3.2.6 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) é uma técnica que fornece informações detalhadas sobre a superfície morfológica e a homogeneidade das partículas, possibilitando determinar o tamanho das mesmas nos pós. Amostras de ST e ST:Sm, calcinadas em 480°C e 750°C/2h foram utilizadas para este fim.

O preparo das amostras para análise envolveu previamente a dispersão dos pós em álcool etílico, com o auxílio de um ultra-som (ULTRASONIC CLEANER 1440D) durante 4 minutos. Em seguida, uma gota dessa suspensão foi depositada sobre uma rede de cobre, com aproximadamente 2 mm de diâmetro e recoberta com um filme de carbono amorfo de 20 nm de espessura. Após secar ao ar, a rede foi alocada no microscópio (PHILLIPS, CM 200) e a medida realizada com aceleração de voltagem da ordem de 200 Kv. Os aumentos praticados durante as medidas variaram dependendo da amostra.

3.2.7 Espectroscopia Raman

O espalhamento Raman da luz, um processo que ocorre em líquido, gases e sólidos, é descrito como uma interação inelástica entre a luz e um sistema quântico (átomo, molécula, cristal). Como resultado, a luz é espalhada a uma frequência diferente da incidente e o sistema passa para um nível de energia diferente (no caso, o vibracional). Assim, a espectroscopia Raman é um método de caracterização que mede as frequências de vibrações de rede de longos comprimentos de onda (fônons) [28], sendo apropriada para caracterizar a ordem estrutural a curta distância em um material.

Diferentemente da difração de raios-X, que fornece a determinação direta da estrutura cristalina, a espectroscopia Raman fornece informações úteis sobre impurezas, tamanho de grão, porosidade e simetria cristalina. Além disso, o espalhamento Raman é fortemente influenciado pela desordem e stress residual que podem causar variações nas frequências e tempos de vida dos fônons, levando ao alargamento de picos Raman [87].

Para as medidas de espalhamento Raman foi utilizado um espectrógrafo micro-Raman Renishaw modelo in-Via, de resolução espectral da ordem de 3 a 4 cm^{-1} , acoplado a um

microscópio óptico Leica (com lentes de 5x, 20x e 50x), detector CCD e rede de difração de 1800 linhas/mm. Os espectros foram obtidos com um *laser* em 633 nm, de potência da ordem de μW e resolução espacial (menor área de incidência do laser na amostra) da ordem de $1 \mu\text{m}^2$.

3.2.8 XANES

A espectroscopia de absorção de raios-X é largamente utilizada para fornecer informações sobre a coordenação ambiental do Ti em óxidos complexos. Particularmente a altura da pré-borda K tem sido relacionada à geometria do poliedro Ti-oxigênio, especialmente ao número de coordenação do Ti [88]. Dessa forma, por se tratar de uma região sensível à desordem ambiental em torno do átomo de Ti [89], a região XANES foi também investigada em nosso estudo.

Espectros de absorção na borda K do Ti (Ti-XANES) foram medidos utilizando o feixe de linha D04B-XAS1 no Laboratório Nacional de Luz Síncronon (LNLS) em Campinas/SP. Os materiais analisados foram depositados sobre uma membrana polimérica com poros de $0,2 \mu\text{m}$ e os espectros foram coletados entre 4910 e 5100 eV, usando um passo de energia de 0,5 eV. Com o anel do LNLS operando a 1,36 GeV e 100 – 160 mA, os espectros foram coletados para a borda da camada K do Ti, no modo de transmissão, usando um monocromador tipo *channel-cut* (Si₁₁₁). A calibração foi realizada entre cada espectro utilizando-se uma folha de titânio metálico. O TiO₂ (rutilo) foi utilizado como referência de titânio hexacoordenado (TiO₆). Para comparação entre amostras diferentes todos os espectros tiveram o *background* removido e foram normalizados.

Estas medidas foram realizadas pelo Prof. Dr. Valmor Mastelaro, do Instituto de Física da USP – Campus de São Carlos. Todos os espectros foram coletados à temperatura ambiente.

3.2.9 Fotoluminescência - Emissão fotoluminescente

A espectroscopia de luminescência fornece a caracterização elétrica de um material e é uma investigação seletiva e extremamente sensível de níveis eletrônicos discretos. Características do espectro de emissão podem ser usadas para identificar superfícies, interfaces e níveis de impurezas neste material.

Os espectros de emissão das amostras foram medidos em temperatura ambiente, utilizando dois diferentes comprimentos de onda de excitação: 350,7 nm e 488 nm.

O comprimento de onda de 350,7 nm foi obtido de um *laser* de íon kriptônio (Coherent Innova) com uma potência de saída de 200 mW. As medidas foram feitas utilizando um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27, com larguras de fendas de 200 μm e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um “lock-in” SR–530 controlado por um microcomputador. As medidas foram feitas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

O comprimento de onda de excitação de 488,0 nm foi obtido de um laser de íon argônio, com uma potência máxima de saída de 20 mW. Nestas medidas foi utilizado um monocromador duplo U1000 Jobin–Yvon acoplado a uma fotomultiplicadora de GaAs resfriada e um sistema de contagem de fótons convencional. As medidas foram realizadas no Departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos. Deconvoluções de bandas largas foram feitas utilizando o programa Origin, versão 7.5.

3.2.10 Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Esta técnica, aliada à luminescência, é importante para caracterizar mecanismos físicos como a presença de vacâncias de oxigênio monoionizadas no material. Os estudos de EPR foram feitos no Laboratório de Biofísica no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus de São Carlos. Os espectros obtidos foram gentilmente cedidos pelo Prof. Dr. Claudio Magon.

Nestas medidas foi utilizado um espectrômetro Bruker modelo Elexsys 580, operando na banda X (~9.5 GHz). Para as amostras dopadas foram adotadas as seguintes condições espectroscópicas: frequência de microondas igual a $9,765 \pm 0,015$ GHz, frequência de modulação igual a 100 kHz, campo central em 3495,0 G e varredura de 150,0 G. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente e o campo magnético foi calibrado com Cr^{3+} em $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$ ($g = 1,9797$). Para a mostra não dopada, foi usada frequência de microondas igual a $9,479 \pm 0,003$ GHz, campo central em 3380,0 G e as medidas foram feitas sem o padrão $\text{MgO}:\text{Cr}^{3+}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises efetuadas nas amostras de ST não dopadas e dopadas com íon samário. Um conjunto de amostras obtidos em condições semelhantes foi utilizado na maioria das caracterizações, mas em alguns casos apenas um número mais reduzido foi analisado. De qualquer forma, na medida do possível, a discussão foi conduzida tomando como base a matriz ST comparando-a com o ST:Sm a fim de verificar a influência deste dopante nas suas propriedades características.

4.1 Características dos pós

A solução de citrato de titânio preparada inicialmente e tratada a 950°C por duas horas, apresentou uma concentração de $3,148 \times 10^{-4}$ mol de titânio por grama de solução; o difratograma de raios-X correspondente a essa amostra revelou a presença da fase única rutilo (TiO_2) no material, tornando a solução adequada ao prosseguimento da síntese das amostras de interesse para este estudo.

As análises por DRX das resinas sólidas precursoras das amostras de ST não dopado e dopado com íon samário, tratadas a 700°C/2h, realizadas conforme as condições descritas no item 3.2.1, revelaram a presença da fase única perovisquita SrTiO_3 nos materiais. A observação da referida fase nas amostras foi feita por comparação com o padrão difratométrico constante da ficha PDF n° 35-734 do JCPDS, conforme ilustra a Figura 6.

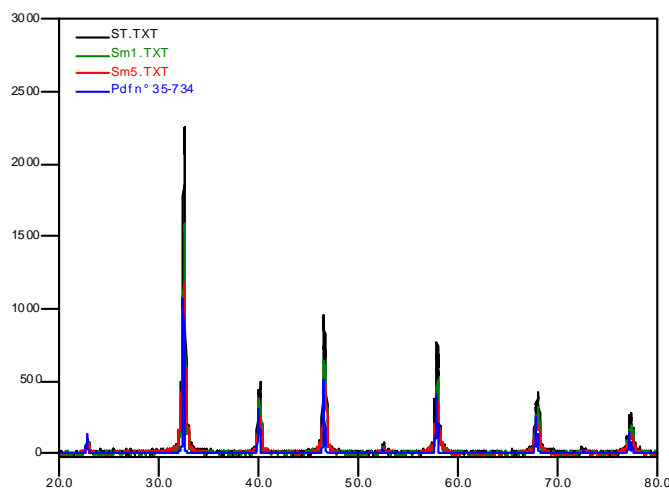


Figura 6 – Difratogramas de raios-x das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas a 700°C durante 2 horas comparados com a ficha PDF n°35-734 referente à matriz SrTiO_3 .

4.2 Análise Térmica

Para observar as alterações ocorridas durante a calcinação dos materiais a serem investigados, o comportamento térmico dos pós precursores do SrTiO₃ não dopado (ST) e dopado com samário - 1 mol% (Sm1) e 5 mol % (Sm5) - foi avaliado por intermédio das curvas TG/DTA ilustradas nas Figuras 7, 8 e 9, respectivamente. Estes ensaios foram obtidos a partir do *puff* que resultou da pirólise, a 300°C/2 h, da resina precursora das referidas amostras.

A curva termogravimétrica (TG) do ST, ilustrada na Figura 7, evidenciou quatro etapas de perda de massa durante o tratamento térmico do precursor desde a temperatura ambiente até o limite de 1000°C. A primeira perda ocorreu em baixa temperatura, na vizinhança dos 100°C, estando associada à remoção de água e de gases adsorvidos na superfície do material. A discreta queda na curva TG e a correspondente “barriga” endotérmica na curva DTA são característicos de perda de água em materiais não cristalinos, o que é o caso da referida amostra nessa condição térmica.

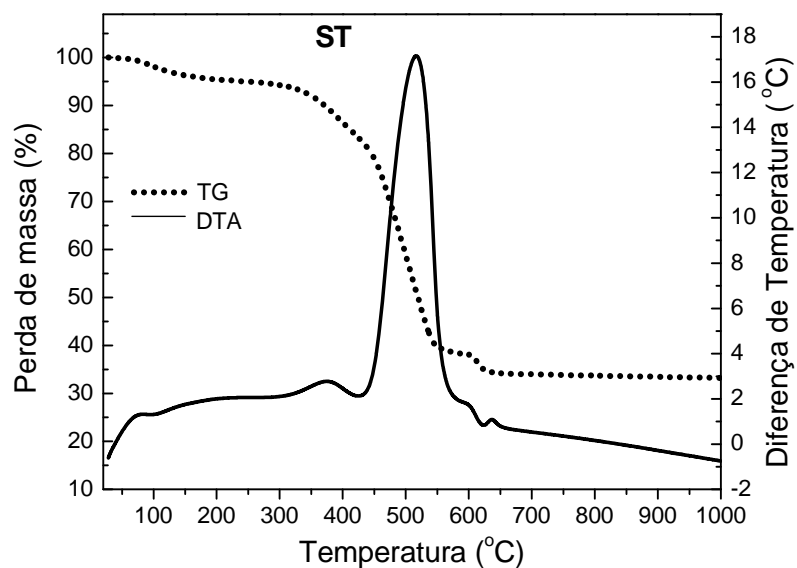


Figura 7 – Curvas TG/DTA do pó precursor de SrTiO₃ (ST) tratado a 300°C durante 2 horas.

Uma grande e progressiva perda de massa ocorreu entre aproximadamente 300 e 550°C em dois eventos, sendo decorrente da pirólise de grande parte dos compostos orgânicos presentes inicialmente e espécies formadas durante a reação de poliesterificação. Estes eventos, que correspondem a segunda e terceira perdas de massa, aparecem como picos exotérmicos na curva DTA, localizados entre aproximadamente 315 e 415°C (pouco intenso)

e entre 430 e 575°C (muito intenso), respectivamente. Em estudo conduzido por Tai e Lessing [52] uma resina contendo apenas ácido cítrico e etilenoglicol, na mesma proporção utilizada neste trabalho, foi completamente queimada num intervalo semelhante, conforme evidenciou a curva DTA para a referida amostra.

A separação da maior parte do material orgânico pôde ser constatada pela coloração branca das amostras calcinadas a partir de 500°C durante 2 horas. O pico exotérmico agudo indicou uma queima vigorosa da matéria orgânica na faixa de temperatura correspondente. É importante salientar que essa é uma etapa fundamental na síntese do material porque o calor adicional gerado por reações de oxidação durante a decomposição dessa matéria orgânica pode levar à formação de aglomerados parcialmente sinterizados no material, o que não é desejável. Para preservar a homogeneidade química, combustão exotérmica excessiva deve ser evitada [90].

Após a terceira etapa de perda de massa, formou-se um composto intermediário relativamente estável que só começou a se decompor em aproximadamente 580° quando se iniciou a última etapa de decomposição térmica do material. Esta consistiu da pirólise de matéria orgânica residual e pôde ser observada entre aproximadamente 580 e 610°C. Para este evento, na curva DTA, observou-se um pico endotérmico, em 607°C, associado a um pico exotérmico seqüencial em aproximadamente 636°C, o qual não está relacionado a nenhuma perda de massa na curva TG. Este último evento, portanto, foi atribuído à cristalização do material. O mecanismo de decomposição de pós precursores do SrTiO₃ obtidos via coprecipitação por Zorel *et al* [91] e via processo Pechini, por Cho *et al* [92] evidenciou um resultado semelhante.

Para a amostra Sm1 (Figura 8) a curva TG também apresentou quatro etapas de perda de massa, sendo bem semelhante àquela do ST não dopado, mas com uma discreta diminuição das temperaturas iniciais e finais das reações de decomposição da maior parte da matéria orgânica presente. Com relação à curva DTA, comparando com a curva da amostra ST (Figura 6), também se observou uma similaridade quanto ao aspecto geral da maioria dos picos, mas com uma diferença na forma do pico mais intenso, que se desdobrou em dois. Este mesmo aspecto foi observado em amostra de ST dopado com 4% de íon Nd³⁺, preparada pelo mesmo método e em condições semelhantes. Com uma dopagem menor (1 mol%) e maior (8 mol%), porém, o pico não se desdobrou da mesma forma como foi verificado para a amostra não dopada.

A antecipação das reações de pirólise citada anteriormente pode ser mais bem notada por intermédio desta curva DTA em que se observa o mesmo efeito para a pirólise dos

compostos orgânicos residuais (quarta etapa de perda de massa) indicando que a adição de 1 mol % de íon samário deve diminuir a estabilidade do polímero precursor, o que favorece a sua decomposição em temperaturas um pouco mais baixas com relação à amostra não dopada. Por intermédio do gráfico, observou-se que a cristalização desta amostra ocorreu em aproximadamente 625°C.

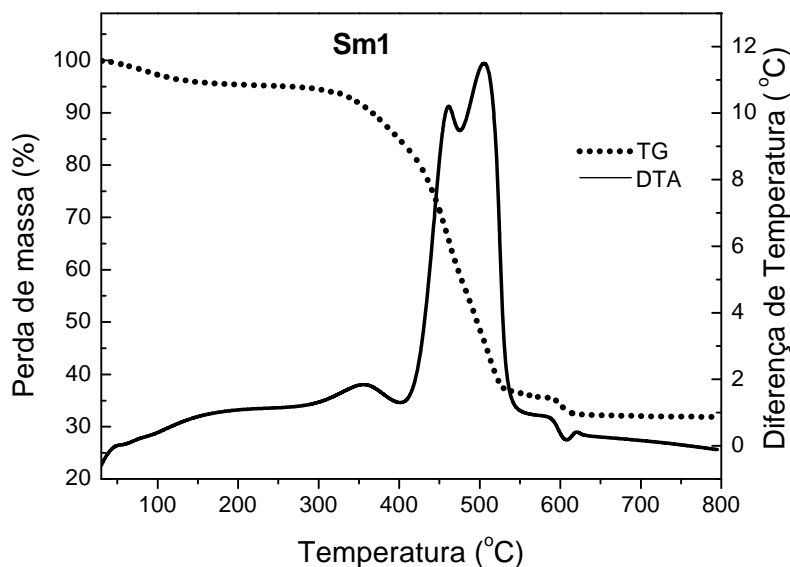


Figura 8 – Curvas TG/DTA do pó precursor de SrTiO₃ dopado com 1 mol % de íon samário (Sm1) tratado a 300°C durante 2 horas.

Com relação à amostra Sm5 (Figura 9), a maior quantidade de íon dopante provocou uma alteração mais significativa nas curvas TG e DTA, em comparação com a amostra ST, especialmente a partir da segunda etapa de perda de massa. Nesta etapa, observou-se uma queda mais acentuada na curva TG e um pico DTA correspondente mais intenso. A curva TG foi deslocada para maiores temperaturas e com isso não se observou a espécie intermediária estável entre a terceira e a quarta etapas de perda de massa, apresentada pela amostras anteriores. Nesse caso, a quarta etapa na curva TG apareceu como um prolongamento discreto da etapa antecedente e o pico maior exotérmico na curva DTA, também deslocado para a direita, tornou-se mais alargado, pois se associou ao pico endotérmico subsequente que é mais bem notado nas curvas das demais amostras.

Além disso, este pico não apresentou a divisão notada para o Sm1, mas tem uma forma assimétrica com um “ombro” correspondente. Também a sua forma mais alargada sugeriu uma ignição mais suave em comparação com a amostra não dopada. Já o pico referente à cristalização da referida amostra foi notado em 635°C, temperatura próxima

àquelas observadas para as outras amostras, o que é esperado em se tratando de um evento que ocorre sem perda de massa.

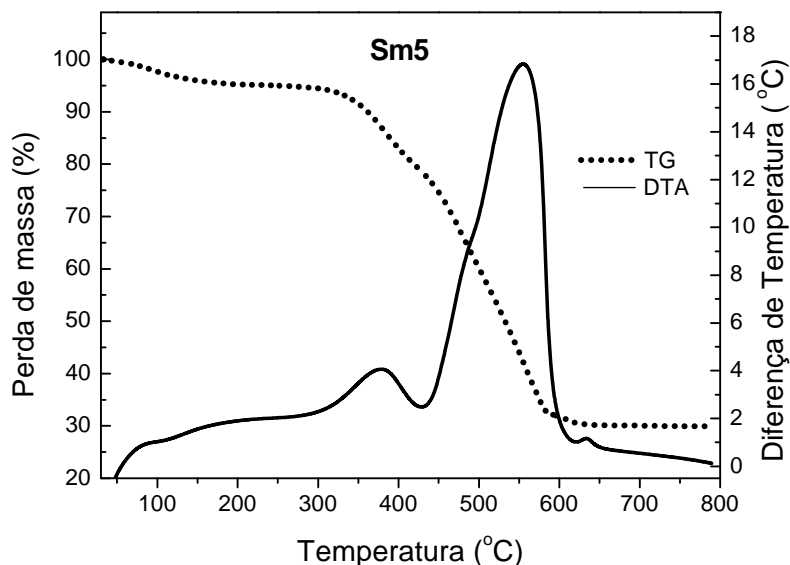


Figura 9 – Curvas TG/DTA do pó precursor de SrTiO_3 dopado com 5 mol % de íon samário (Sm5), tratado a 300°C durante 2 horas.

Portanto, observou-se pelos resultados acima que a inserção de 1 e 5 mol de íon samário na rede perovisquita do ST leva a alterações significativas e distintas durante o processo de calcinação dos precursores. A diminuição ou o aumento das temperaturas nas quais as reações de decomposição iniciam e terminam bem como alterações na área e na forma dos picos DTA podem estar relacionadas, respectivamente, a diferenças nos tamanhos das partículas das amostras e variações de entalpia ou na cinética das reações [83]. As caracterizações seguintes poderão complementar estes resultados.

4.3 DRX

Todas as amostras obtidas foram avaliadas por essa técnica para investigar a formação da fase SrTiO_3 e observar a evolução da cristalinidade no material sob a influência da temperatura e também do dopante samário. Informações qualitativas sobre a pureza da fase também puderam ser obtidas pela identificação de fases cristalinas presentes, por intermédio desta medida.

Padrões de difração de raios-X representativos dos pós precursores das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinados em diferentes temperaturas, em ar, durante 2 horas estão ilustrados na

Figura 10.

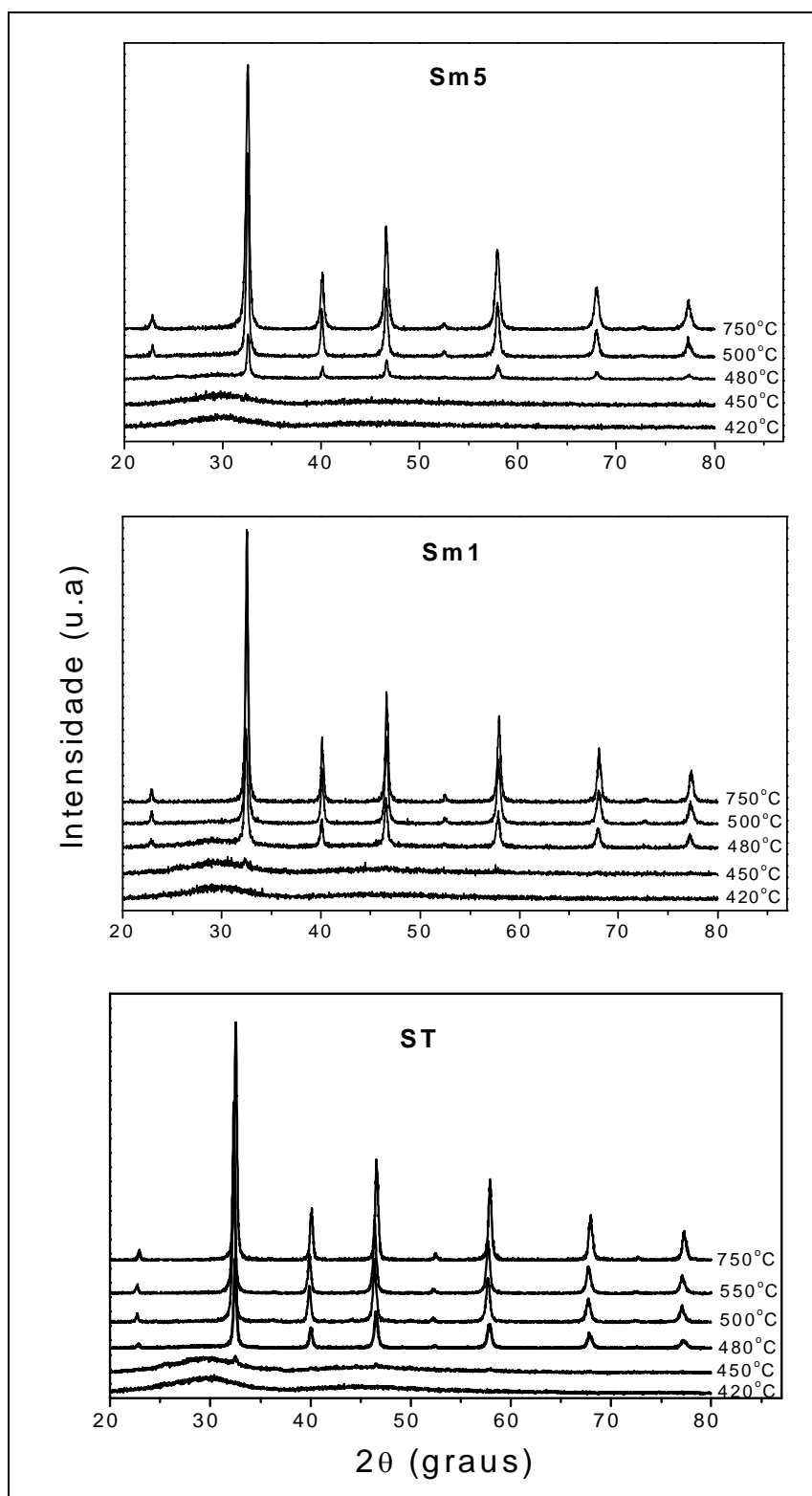


Figura 10 – Padrões de difração de raios-X das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas entre 420 e 750°C durante 2 horas.

Para os três materiais, os difratogramas dos precursores tratados em 420°C e em 450°C apresentaram um perfil típico de material desordenado, com duas bandas alargadas situadas em aproximadamente $2\theta = 30^\circ$ (mais intensa) e $2\theta = 45^\circ$.

Em 450°C, para as amostras ST e Sm1 notou-se um discreto pico em aproximadamente $2\theta = 32,48^\circ$, mas somente para as amostras tratadas a 480°C apareceram os picos da fase perovisquita SrTiO_3 , ainda com baixas intensidades. Apesar disso, um padrão característico de material amorfo ainda prevaleceu nos difratogramas destas amostras o qual pôde ser observado na região de baixo ângulo dos difratogramas.

Observando-se as curvas DTA das Figuras 7-9 nota-se que em 480°C as reações de decomposição da maior parte do material orgânico estão em pleno progresso, então o calor fornecido pelas reações deve promover aquecimento muito intenso em parte das amostras, o que justifica o aparecimento dos picos nos difratogramas de raios-X.

O processo de cristalização das amostras continuou com o aumento da temperatura de calcinação. Na amostra tratada a 500°C todos os picos do SrTiO_3 cristalino foram observados nos difratogramas. Com a elevação da temperatura para 750°C, a intensidade dos picos aumentou revelando uma maior cristalinidade para estas amostras. A Figura 11 ilustra os difratogramas das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratadas em 500 e 750°C.

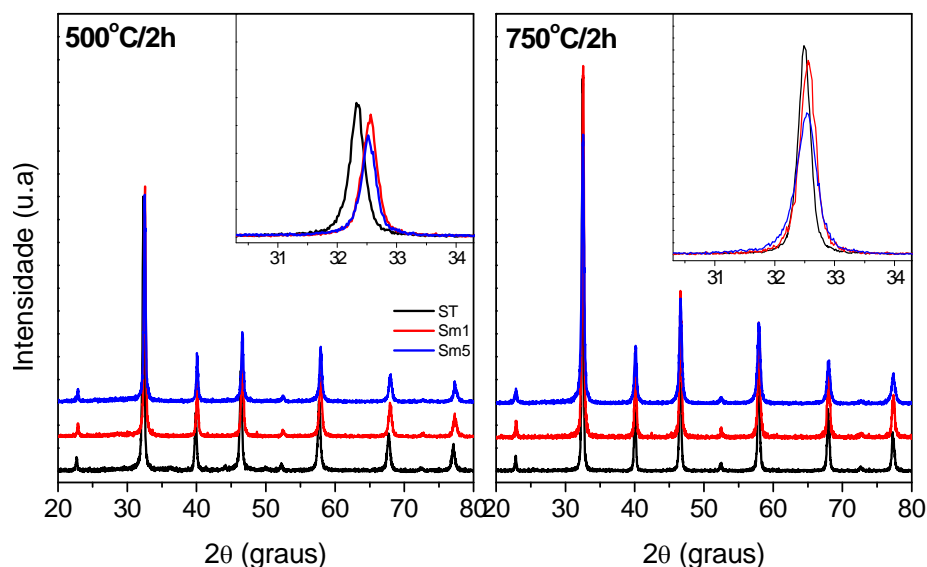


Figura 11 – Difratogramas de raios-X dos pós precursores das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 500°C e 750°C, durante 2 horas.

No gráfico da Fig. 11, a observação do pico mais intenso da fase ST (*inset*) revelou um

deslocamento considerável à direita para as amostras dopadas, tratadas a 500°C, além de um discreto alargamento. Para as amostras calcinadas em 750°C e, portanto, mais ordenadas à longa distância, as posições dos picos foram mais coincidentes, a largura diminuiu e a intensidade aumentou, revelando uma maior cristalinidade nestas amostras.

O deslocamento de picos de difração de raios-X para ângulos mais baixos ou mais altos pode estar relacionado à alteração na cela unitária do padrão (matriz), provocada pela inserção de dopante na rede, mas também pode ocorrer devido o deslocamento da amostra no porta-amostra do difratômetro. Para mais altos ângulos, o deslocamento também indica que as separações dos planos dos retículos vizinhos, ao longo da direção de crescimento, são menores do que aquelas no *bulk*. É o que ocorre em materiais nanocristalinos. Intensidade e largura de picos refletem ou a cristalinidade ou o tamanho do cristal [23]. Em baixo ângulo, o alargamento é causado pelo tamanho do cristalito, sendo que quanto mais larga é a reflexão do pico, menor é o nanocristal.

Uma comparação entre as posições e larguras a meia altura do pico mais intenso (0 0 1) da fase SrTiO₃ para cada amostra da Figura 11 se encontra na Tabela 2. A análise das estruturas pelo método de Rietveld deverá fornecer informações mais completas acerca das observações feitas aqui.

Tabela 2 – Posição e largura a meia altura (FWHM) do pico (1 1 0) dos pós de ST, Sm1 e Sm5 tratados a 750°C por 2 horas.

	500°C/2h		750°C/2h	
	Posição (°)	FWHM (°/2θ)	Posição (°)	FWHM (°/2θ)
ST	32,32	0,36	32,48	0,24
Sm1	32,56	0,38	32,56	0,30
Sm5	32,52	0,40	32,53	0,38

4.3.1 Análise da estabilidade dos pós processados

Este foi um estudo superficial, realizado após observar os resultados das análises de absorção na região do infravermelho e espalhamento Raman, que evidenciaram a presença da

fase carbonato nas amostras de ST cristalinas. Com isso, as mesmas amostras de SrTiO₃ não dopadas, calcinadas a 500°C e 750°C durante 2 h foram novamente analisadas por DRX em virtude do aparecimento de picos relativos à fase carbonato nessas técnicas de caracterização. O resultado, ilustrado na Figura 12, revelou então a presença de fase secundária identificada como SrCO₃ (Ficha PDF n° 5-418 do ICDD) nas duas amostras.

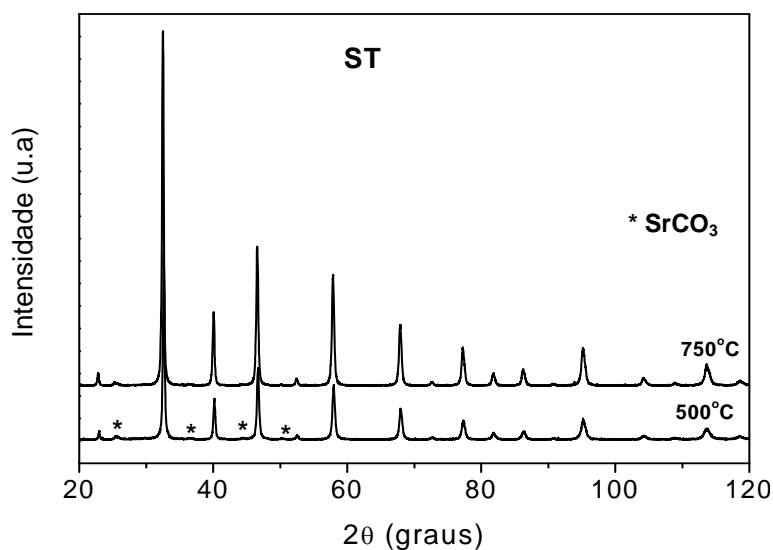


Figura 12 – Difratogramas de raios-X das amostras de ST tratadas a 500°C e 750°C, durante 2 horas.

Para avaliar melhor este fato, amostras de ST calcinadas a 500°C e 750°C/2h foram novamente obtidas a partir do mesmo precursor e analisadas por DRX. Uma medida imediata foi realizada após a obtenção e resfriamento das amostras, num modo de varredura longa ($20^\circ < 2\theta < 120^\circ$) e repetida em períodos regulares com o objetivo de investigar a estabilidade do material.

As repetições, feitas num modo de varredura rápida, foram realizadas num intervalo de 2θ entre 20° e 37° a fim de observar o pico mais intenso da fase SrCO₃, localizado em $2\theta \cong 25,2^\circ$. Os resultados estão ilustrados na Figura 13.

As amostras analisadas logo após os respectivos tratamentos térmicos novamente não apresentaram a fase carbonato, conforme pode ser observado na figura acima. Entretanto, uma segunda análise da amostra calcinada a 500°C, realizada num intervalo de aproximadamente 30 dias, já apontou indícios da presença desta fase. A partir de então, nas análises seguintes repetidas periodicamente, observou-se uma discreta elevação do pico característico da fase SrCO₃, localizado em $2\theta \cong 25,2^\circ$, dentro do período de sete meses após a realização da primeira análise.

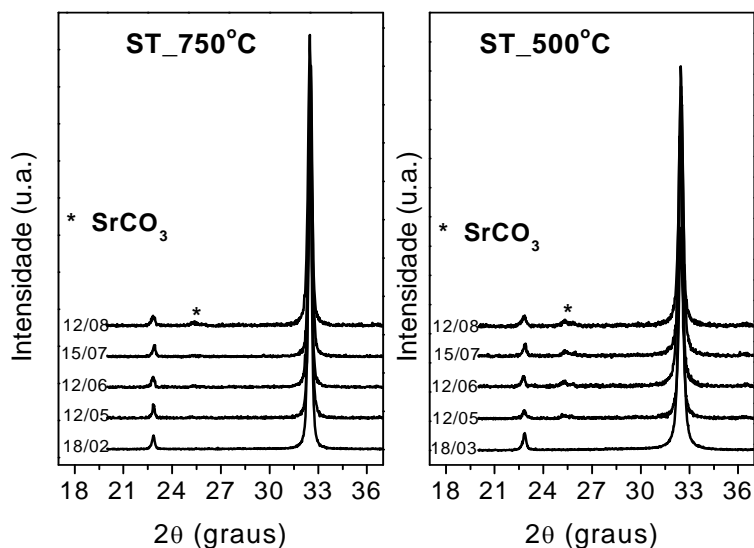


Figura 13 – Difratomogramas de raios-X de amostras de ST tratadas a 500°C e 750°C/2 h obtidos em intervalos de tempo regulares.

Isto leva a supor que tal carbonato pode ter sido incorporado à amostra pela interação com o CO₂ do ar ambiente uma vez que, propositalmente, nenhum cuidado específico foi tomado no sentido de isolar a amostra do ambiente atmosférico, seja durante a estocagem ou realização da análise.

Para a amostra calcinada a 750°C/2h, as repetições regulares das medidas de DRX, feitas num período de 6 meses, também revelaram indício da presença de carbonato no material, porém o pico correspondente à referida fase apresentou intensidade mais baixa com relação à amostra calcinada a 500°C.

No intervalo de aproximadamente sete meses a partir da obtenção do primeiro difratograma das amostras, foi realizada outra medida, num modo de varredura longa, a fim de quantificar a fase carbonato presente nos materiais. O refinamento dessas amostras pelo método de Rietveld revelou a presença de 2,0 % e 1,1 % de SrCO₃ nas amostras calcinadas em 500°C e 750°C, respectivamente, o que está de acordo com o que foi evidenciado nos espectros de Infravermelho e Raman. Tal evidência, revelada através deste estudo superficial configura um forte indício de que o contato deste material com o ar ambiente seja a causa da presença de carbonato nas amostras testadas.

A presença de carbonato em pós de ST obtidos por diferentes rotas, foi verificada em amostras submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico, tais como, 575°C [92], 700°C [93,94], 800°C [95] e 1000°C [96], apenas citando alguns trabalhos.

4.4 Refinamento pelo Método de Rietveld

A determinação dos parâmetros de rede, bem como a quantificação das fases cristalinas presentes nos materiais foram realizadas por intermédio de refinamentos estruturais pelo método de Rietveld.

Os refinamentos foram realizados a partir dos difratogramas das amostras ST, Sm1 e Sm5, calcinadas a 750°C/2h, num modo de varredura lenta, conforme descrito no item 3.2.1. Os difratogramas ajustados, depois de finalizados os refinamentos, se encontram nas Figuras 14 a 16 e os resultados quantitativos desses refinamentos se encontram na Tabela 3.

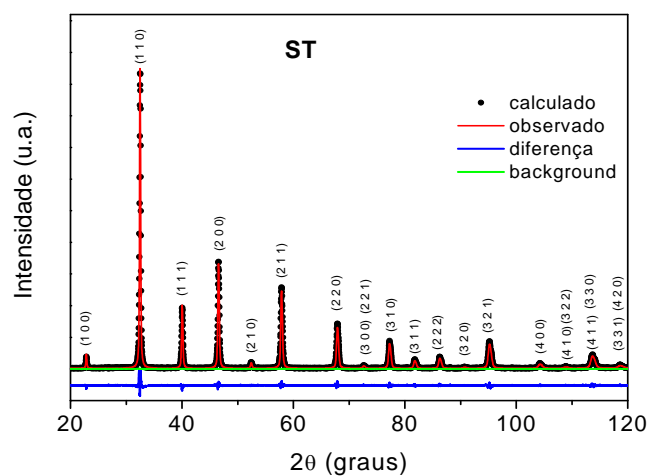


Figura 14 – Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra ST tratada a 750°C, durante 2 horas.

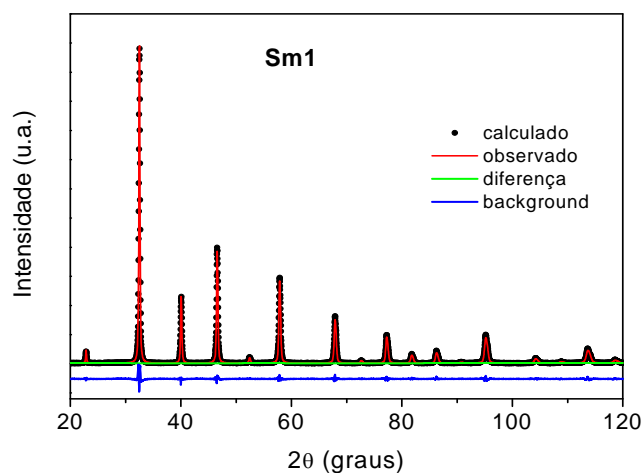


Figura 15 – Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sm1 tratada a 750°C, durante 2 horas.

As reflexões de Bragg correspondentes a cada pico estão assinaladas na Figura 13, mas correspondem também aos mesmos picos apresentados pelas amostras Sm1 e Sm5 (Figuras 15 e 16).

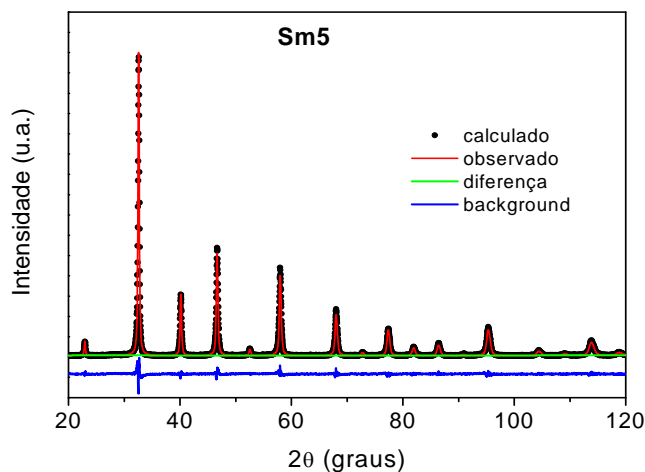


Figura 16 – Gráfico do refinamento pelo método de Rietveld para a amostra Sm5 tratada a 750°C, durante 2 horas.

Tabela 3 – Resultados quantitativos dos refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para pós de SrTiO₃ não dopado e dopados com samário obtidos pelo método dos precursores poliméricos após tratamento térmico a 750°C/2h.

Amostra	Parâmetros de rede (Å)	Índices do refinamento	Sítio/Ocupação do dopante
ST	a = 3,90728 (2)	Rwp = 11,02 % Rexp = 7,55 % R(F ²) = 3,6 % $\chi^2 = 1,6$ DWd* = 1,452	
Sm1	a = 3,90848 (6)	Rwp = 8,60 % Rexp = 5,89 % R(F ²) = 3,0 % $\chi^2 = 1,7$ DWd* = 1,223	Ti (100%)
Sm5	a = 3,90710(7)	Rwp = 10,47 % Rexp = 7,63 % R(F ²) = 3,7 % $\chi^2 = 2,1$ DWd* = 1,046	Sr (75 %) Ti (25 %)

(*) ST: 1,923 < DWd < 2,073 ; Sm1: 1,9263 < DWd < 2,074 ; Sm5: 1,928 < DWd < 2,072

Titanato de estrôncio cristaliza com um retículo cúbico do tipo perovisquita, tendo uma molécula de SrTiO_3 por cela unitária. O valor dos parâmetros de rede medido em temperatura ambiente pela radiação k_α do Cu por difração de raios-X é de 3,9053 Å (monocristal de ST), mas esse valor às vezes difere um pouco em amostras obtidas por diferentes métodos [5]. As análises de Rietveld dos padrões de difração medidos confirmaram a pureza de fase nas amostras, e nenhuma orientação preferencial de cristallitos.

Um parâmetro de rede cúbico $a = 3,90728$ Å foi fornecido para o material não dopado. Este valor é próximo àquele da estrutura SrTiO_3 ideal e a pequena diferença pode ser resultante de tensões residuais ou discreto desvio de estequiometria [97].

Como era de se esperar, a adição de íon dopante provocou variações nos parâmetros de rede da cela unitária cúbica do ST. A adição de pequena quantidade de íon Sm^{3+} (1 mol%) provocou um aumento no valor de a com relação à matriz não dopada, enquanto que uma maior quantidade (5 mol%) levou a uma discreta retração desse valor. Nesse caso, a expansão do retículo deve ser compensada pela presença de vacâncias de oxigênio, o que resultou no decréscimo do parâmetro de cela unitária do ST [5].

Refinamentos feitos repetidas vezes para identificar, na matriz, a localização do íon Sm em concentração de 1 mol%, levou a supor que o mesmo entra apenas em sítios de íons Ti^{4+} no retículo cristalino do ST. Entretanto, pelo comportamento observado durante os refinamentos desta amostra, não se pode afirmar que esse resultado é conclusivo, sendo necessário para isso, um estudo mais detalhado utilizando outras técnicas de caracterização, como EXAFS, por exemplo. Já na concentração de 5 mol % de íon Sm^{3+} o resultado apontou para a substituição tanto do Ti^{4+} quanto do Sr^{2+} com um percentual de cerca de 25 % e 75 % em cada sítio, respectivamente.

Embora alguns trabalhos [74,98,99] considerem o raio iônico como fator preponderante para justificar a localização do íon terra-rara em matrizes perovisquitas ATiO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) levando a crer que o mesmo substitui, invariavelmente, íons A^{2+} , outros autores (citados a seguir) concluíram que sítios Ti^{4+} também podem ser ocupados por esses íons.

Makishima e colaboradores [100] investigando a luminescência de Sm^{3+} em BaTiO_3 verificaram que o espectro consistia de duas séries de linhas espectrais que foram atribuídas à presença do Sm^{3+} em sítios Ti^{4+} e em sítios Ba^{2+} no titanato de bário. Araújo e colaboradores [77] demonstraram que átomos de Er ocuparam ambos os sítios do Sr^{2+} e do Ti^{4+} em SrTiO_3 sendo que a substituição deste último foi preferida para uma baixa dosagem de implantação do dopante.

Mais recentemente, Ohnuma e colaboradores [101] investigaram os sítios ocupados por Sm em BaTiO₃, utilizando o método de Rietveld e análise por EXAFS. O fato do raio iônico do Sm³⁺ em sítios de coordenação 12 (1,24 Å) e 6 (0,958 Å) localizar-se numa região quase intermediária entre aqueles dos íons Ba²⁺ (1,61 Å) e Ti⁴⁺ (0,605 Å) levaram os autores a considerarem que este íon pode ser introduzidos em ambos os sítios (A e B) do titanato de bário. As análises de EXAFS e Rietveld utilizando dados de raios-X de radiação síncrotron comprovaram esta afirmativa. No mesmo estudo, os parâmetros de redes de quatro tipos de amostras dopadas foram monitorados e o aumento observado foi associado à substituição de Ti por cátions maiores; da mesma forma, a diminuição dos parâmetros foi associada à substituição de Ba por íons menores.

Segundo Makishima e colaboradores [100], a compensação de carga elétrica adicional associada à substituição de um íon terra-rara trivalente em um sítio divalente poderia ocorrer tanto à distância, preservando um ambiente de campo cristalino essencialmente cúbico, como em um sítio reticular próximo o que poderia produzir um campo cristalino de baixa simetria axial. Para Stokowski e Shawlow [102], a substituição de Ti⁴⁺ em SrTiO₃ por um íon trivalente introduz um defeito de carga no retículo que pode ser compensado por uma vacância de oxigênio em um sítio próximo ou distante.

Assim, a localização do Sm³⁺ nos dois sítios distintos do ST deve gerar um efeito compensatório de expansão/retração do retículo, o que justifica a diminuição do valor do parâmetro de rede *a* para a amostra Sm5 com relação à amostra não dopada.

Os índices de refinamentos predizem a confiabilidade dos resultados da análise pelo método de Rietveld. Na Tabela 3, acima, são apresentados os índices Rwp (perfil ponderado), Rexp (perfil esperado), RF² (índice de Bragg) e χ^2 (qualidade de ajuste – *goodness of fit*). Para avaliar a qualidade do refinamento, os índices RF² e χ^2 são os mais comumente analisados. Uma boa qualidade do ajuste é observada para valores de χ^2 próximos à unidade.

Os refinamentos apresentaram índices considerados satisfatórios; todas as amostras apresentaram a fase SrTiO₃ bem definida nesta temperatura de tratamento térmico. Os índices de Bragg (RF²) encontrados são baixos, o que nos dá uma indicação de pouca desordem a longo alcance para os materiais calcinados a 750°C durante 2 horas.

Nestas condições, cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito das amostras, de acordo com a metodologia descrita por Von Dreele [79] resultaram nos valores apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Cálculos de microdeformação e tamanho de cristalito para pós de ST Sm1 e Sm5 tratados a 750°C por 2 horas, taxa de aquecimento de 10°C/min; p_{par} é o tamanho de cristalito na direção paralela ao eixo cristalográfico c , e p_{per} é o tamanho de cristalito na direção perpendicular ao eixo c .

Amostra	Microdeformação ($\Delta d/d$) ($\times 10^2$) (%) planos (hkl)	Tamanho de cristalito (nm)
ST	(1,0,0) = 0,21 (1,1,1) = 0,22 (1,1,0) = 0,23	$p_{\text{par}} = 55,6$ $p_{\text{per}} = 58,6$
Sm1	(1,0,0) = 0,34 (1,1,1) = 0,28 (1,1,0) = 0,26	$p_{\text{par}} = 53,3$ $p_{\text{per}} = 72,0$
Sm5	(1,0,0) = 0,30 (1,1,1) = 0,30 (1,1,0) = 0,30	$p_{\text{par}} = 35,3$ $p_{\text{per}} = 35,9$

Os resultados da análise de microdeformação para as três amostras indicaram que, em geral, elas são isotrópicas, o que é próprio do SrTiO₃. Entretanto para a amostra Sm1, observou-se um certo grau de anisotropia não observada para a amostra Sm5. Isto pode estar relacionado à presença de 100 % do Sm³⁺ em sítio do íon Ti⁴⁺ na amostra Sm1, conforme apontou o resultado do refinamento pelo método de Rietveld, mas também há outro fator a ser observado, descrito a seguir.

Num estudo do composto luminescente LaNbTiO₆ dopado com Eu³⁺, realizado por Ma e colaboradores [103] os resultados levaram os autores a supor que quando uma pequena quantidade de íons Eu³⁺ (tal como 1 mol%) é inserida na matriz, eles podem ocupar sítios do La²⁺ randomicamente se localizando em um ambiente desordenado.

Neste caso, o dopante se orienta em um sítio “poluído” com diferentes quantidades e tipos de íons, de modo que diminui a simetria ao redor dele. Já com uma maior quantidade de dopante (tal com 12 mol%), um maior número de íons Eu³⁺ pode se distribuir homogeneamente e possuir condições atômicas semelhantes na rede cristalina, o que é favorável para minimizar a distorção e melhorar a simetria da estrutura. Então, os autores chegaram à conclusão que a simetria local LaNbTiO₆:Eu³⁺ aumenta quando a concentração do dopante é elevada.

Portanto, os dados de microdeformação verificados neste estudo, aliados aos valores do parâmetro de rede a , observados para as amostras dopadas, podem estar relacionados a este comportamento observado para o Sm³⁺ em SrTiO₃, tendo em vista as semelhanças entre os

dois sistemas considerados. Também os valores de tamanho de cristalito para a amostra Sm1 revelaram um crescimento considerável da cela unitária na direção perpendicular comparado com os valores observados para a amostra não dopada. Isto pode estar associado ao aumento da desordem específica que deve ser provocada por um ou outro fator comentado anteriormente. Para esclarecer melhor este resultado seria necessário realizar uma medida mais específica nestas amostras.

Já a amostra Sm5, apresentou um tamanho de cristalito consideravelmente menor o que está de acordo com a maior largura do pico mais intenso, observada para esta amostra no difratograma de raios-X ilustrado na Figura 11 e nos respectivos valores constantes da Tabela 2. Da mesma forma, a curva DTA da Figura 9 revelou que a decomposição da maior parte do material orgânico nesta amostra ocorre em uma faixa de temperatura mais extensa e, portanto de uma forma mais lenta, menos vigorosa, quando comparado com as outras duas amostras (Figuras 7 e 8). A ignição dessa forma diminui a vigorosa calcinação dos cristalitos que, portanto, crescem de forma mais lenta do que nas amostras Sm1 e ST.

4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Por intermédio dos espectros de absorção na região do infravermelho, foram analisados os produtos da decomposição do poliéster em determinada faixa de temperatura, para acompanhar a formação das ligações metal-oxigênio do óxido ou de compostos intermediários como carbonatos.

A Figura 17 ilustra os espectros obtidos na região do infravermelho para amostras do pó precursor do ST calcinadas em diferentes temperaturas durante 2 horas.

Todas as amostras apresentaram uma banda larga em 3424 cm^{-1} que é uma região em que aparecem bandas de deformação de água [104]. Ao mesmo tempo, bandas nesta localização também caracterizam sítios ativos na superfície do material, com os quais as moléculas de água adsorvidas fisicamente são unidas por ligações de hidrogênio fracas [105]. Nesse caso, a banda é considerada incomum tanto para óxidos binários como para ternários, mas tem sido observada em monocristais [106] e pós nanocristalinos de ST [96,107].

Segundo Baikov e Shalkova [108] impurezas de hidrogênio podem penetrar muitas estruturas perovisquitas como H^+ ligado a um oxigênio do retículo na forma de um grupo OH. E estes prótons podem compensar o defeito de carga devido ou a centros reduzidos Ti^{3+} (ou dopantes trivalentes) ou a vacâncias de cátions em amostras não-estequiométricas.

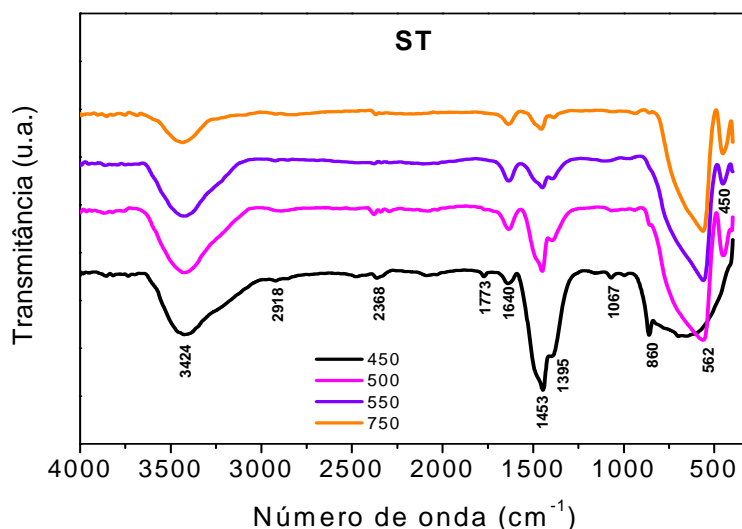


Figura 17 – Espectros de absorção na região do infravermelho para amostras de ST calcinadas em 450°C, 500°C, 550°C e 750°C durante duas horas.

A banda em 2918 cm^{-1} corresponde a vibrações de grupos CH-CH_2 e aparece apenas nas amostras calcinadas em temperaturas mais baixas. Isso evidencia que o complexo orgânico não foi completamente removido mesmo para a amostra calcinada a 500°C, que pelos resultados de DRX já apresenta ordem a longa distância (Figura 10).

A banda em 2368 cm^{-1} é atribuída à deformação O-H em ácido livre e foi também observada em uma mistura citrato de Ba-Ti, sendo própria de espécies $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7$ [90]. O pico em 1773 está relacionado ao estiramento C=O referente a éster formado na esterificação de ácido cítrico e etilenoglicol [92]. Apenas na amostra calcinada em 450°C este pico é visível, confirmando a presença de matéria orgânica nesta temperatura.

As bandas em 1453 cm^{-1} (mais intensa) e 1067 e 856 cm^{-1} (menos intensas) são características de grupos carbonatos [109]. Com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, essas bandas diminuem acentuadamente, permanecendo apenas aquela mais intensa nas amostras tratadas acima de 550°C. Pelos resultados de DRX não foi verificada a presença da fase SrCO_3 nestas amostras, mas a sua presença pode estar relacionada à presença de grupos hidroxilas na superfície que podem atuar como centros absorvedores para moléculas de O_2 , CO_2 e CO [110]. A absorção em 1395 cm^{-1} é uma evidência de oxigênio molecular absorvido.

Da mesma forma, pós de ST obtidos por método de combustão exibiram espécies carbonato em espectros infravermelho, embora os difratogramas de raios-X exibissem apenas

os picos da fase principal ST [96]. A banda em 1640 cm^{-1} é atribuída a vibrações de deformação de moléculas de água absorvidas fisicamente.

A partir da temperatura de 500°C , observa-se na extremidade direita dos espectros a definição de duas bandas abaixo de 650 cm^{-1} que são relacionadas ao estiramento metal-oxigênio em titanatos (estiramento Ti-O em que os cátions Ti^{4+} são coordenados octaetricamente) [90,109]. Este resultado está de acordo com o observado nos difratogramas de raios-X para estas amostras (Figura 10), que evidenciaram o início de formação da fase SrTiO_3 para temperaturas de calcinação a partir de 450°C .

Espectros das amostras dopadas com íon samário, calcinadas em 500°C e 750°C , foram também obtidos e estão ilustrados na Figura 18.

Com a adição do dopante, os espectros apresentaram aspecto semelhante ao da matriz não dopada e, portanto, as mesmas atribuições feitas anteriormente são válidas também para as amostras dopadas. Os picos relativos ao íon carbonato estão presentes em ambas as amostras, mas principalmente naquelas calcinadas em 500°C . Nessa condição, o pico do carbonato é mais intenso na amostra Sm5. Para as amostras calcinadas em 750°C , observou-se uma diminuição do pico do carbonato nas amostras dopadas, com relação à amostra ST.

Esta avaliação, semelhantemente àquela para a matriz ST difere do resultado de DRX (Figura 11) com relação à presença de carbonato, uma vez que nos difratogramas não foram observados picos relativos à presença dessa fase nas referidas amostras.

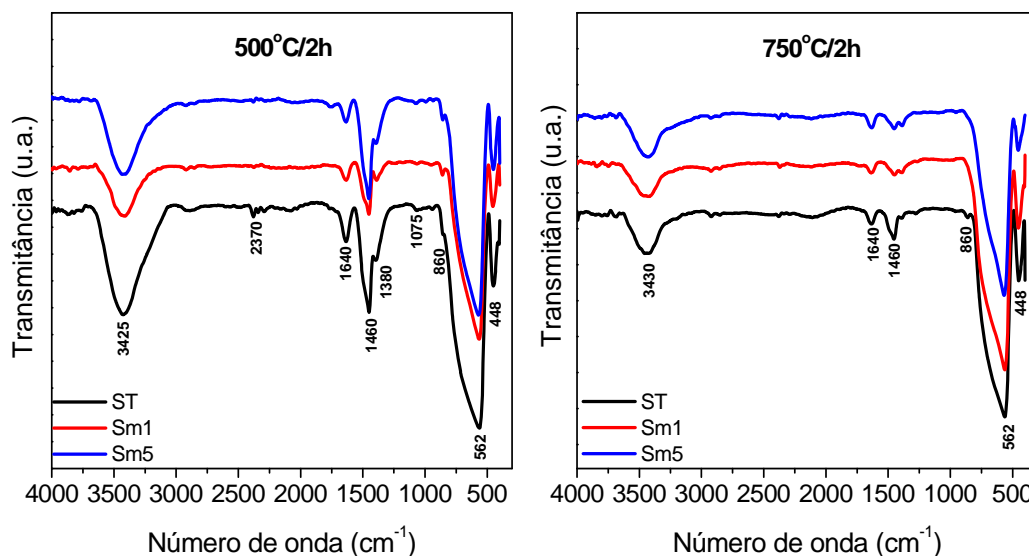


Figura 18 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as amostras ST, Sm1 e Sm5, calcinadas a 500°C e 750°C durante duas horas.

4.6 Espectroscopia Raman

Para investigar acerca da simetria cristalina nos materiais e também da dinâmica de átomos e moléculas, além de complementar os resultados obtidos por intermédio da absorção na região do infravermelho, algumas amostras foram submetidas a análise por espectroscopia Raman. A Figura 19 ilustra os espectros Raman das amostras de SrTiO₃ tratadas a 500°C e 750°C durante duas horas.

Os espectros apresentaram diversas linhas, sendo notável a largura incomum das mesmas que mais se assemelham a bandas largas. Tal aspecto é semelhante ao espalhamento Raman comumente verificado em cristais [28,111], filmes finos [112] e cerâmicas de ST [113], em que o caráter de segunda-ordem domina o espectro em temperatura ambiente.

Em princípio, cristais com estrutura perovisquita cúbica, como é o caso do SrTiO₃ à temperatura ambiente, deveriam exibir apenas um espectro Raman de segunda ordem, pois o espectro de primeira ordem é simetricamente proibido. De fato, a maioria das frequências observadas em nosso trabalho é atribuída a modos de segunda ordem, em concordância com diversos trabalhos da literatura. Entretanto, modos Raman de primeira ordem foram detectados em amostras de ST por alguns autores e também nos espectros acima.

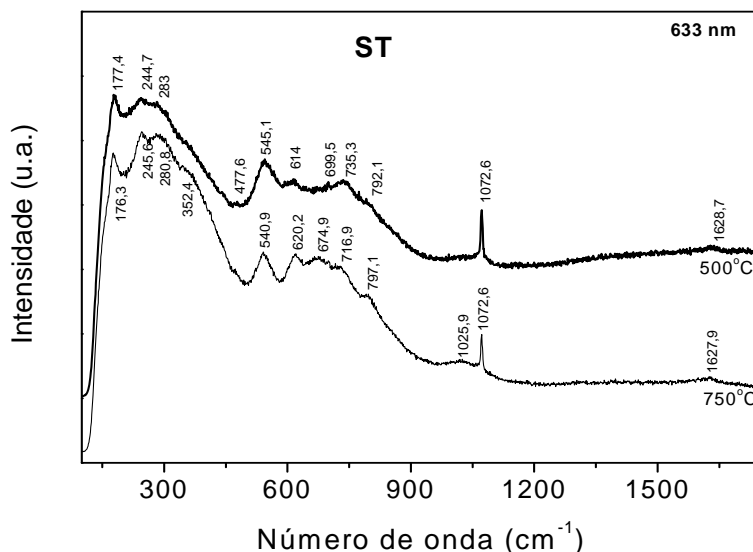


Figura 19 – Espectros Raman para amostras de ST calcinadas a 500°C e 750°C durante duas horas.

A presença destes modos de primeira ordem em cristais de ST foi atribuída à quebra da simetria central na sua estrutura, em função da concentração de impurezas e/ou defeitos

internos relativos ao titânio, estrôncio e, principalmente, ao oxigênio durante o crescimento do cristal. Exemplo disso são as distorções estruturais causadas por microdeformações e vacâncias de oxigênio que levam ao relaxamento das regras de seleção Raman permitindo que ocorra o espalhamento de primeira ordem [28, 37, 97, 109]. Para Rimai e Parsons [114] uma distribuição mais ou menos aleatória de defeitos que pressionem a rede pode diminuir a simetria de um número suficientemente grande de celas unitárias, causando assim uma apreciável atividade de primeira ordem.

Na Tabela 5, estão listados alguns desses resultados bem como o resultado do nosso trabalho observado para a amostra calcinada a 750°C/2h.

Tabela 5 - Freqüências Raman observadas em amostras de SrTiO₃, à temperatura ambiente. Os resultados obtidos em nosso trabalho são referentes à amostra calcinada em 750°C durante 2 horas. Todos os números estão em cm⁻¹.

[111] 1961	[38] 1968	[28] 1980	[107] 1996	[97] 2001	[112] 2004	[115] 2008	Este trabalho
90 ± 5	81	76	–	88	92	–	–
–	–	–	148	–	–	–	–
–	–	178	178	175	–	168	176
257 ± 7	251	246	240	–	245	238	246
	308	305	–	–	307	285	281
335 ± 6	369	360	–	–	–	335	352
441 ± 10	–	–	470	–	489	475	–
–	–	550	550	546	–	536	541
620 ± 1	629	620	623	623	609	617	620
–	684	670	–	669	–	667	674
726 ± 13	727	720	720	–	–	722	717
–	–	–	–	797	795	795	797
1048 ± 4	1038	1020	–	–	1044	–	1026
–	–	–	1070	–	–	–	1073
–	1325	1290	–	–	–	–	–
–	1618	1615	–	–	–	–	1627

Os modos Raman de 1ª ordem TO₁ (em 117 cm⁻¹), TO₂ (em 194 cm⁻¹), TO₃ (em 328 cm⁻¹), TO₄ (em 544 cm⁻¹), LO₂ (em 473 cm⁻¹) e LO₄ (em 807 cm⁻¹) foram observados em cristais de ST por Nilsen *et al* [38], mas apenas em baixas temperaturas. Em nosso trabalho,

as bandas observadas em 176 cm^{-1} , 541 cm^{-1} e 797 cm^{-1} , embora com pequenas diferenças nas frequências, podem ser atribuídas aos modos de primeira ordem TO_2 , TO_4 e LO_4 como também o fizeram outros autores que observaram bandas semelhantes à temperatura ambiente [28,97,115]. Particularmente o modo TO_2 tem sido observado em cerâmicas ST dopadas, filmes finos e em outro paraelétrico quântico, o KTaO_3 . Sua origem é normalmente atribuída ao efeito de interferência do modo polar com flutuações de polarização em micro-regiões polares [97,112].

Logo, o aparecimento destes modos sugere a presença de defeitos estruturais nas amostras analisadas neste trabalho, mesmo no material cristalino calcinado em mais elevada temperatura.

Observações de estrutura fina de absorção de raios-X estendida (EXAFS) feitas por Nozawa e Iwazumi [116] em amostras de SrTiO_3 cristalino, entre 15 e 300 K, revelaram que em elevadas temperaturas ocorrem variações na sua estrutura cristalina em função de vibrações locais de átomos de Ti. Isto levaria a um colapso da simetria de inversão do ST porque a vibração térmica aleatória do átomo de Ti afeta os orbitais moleculares e_g e t_{2g} e, portanto, a sua valência efetiva. Em recente investigação feita por Mochizuki e colaboradores [44], em cristais de SrTiO_3 preparados pelo método de Verneuil, fortes evidências da presença de Ti^{3+} associado a vacâncias de oxigênio levaram os autores a concluir que este era um dos defeitos mais frequentes na estrutura do cristal.

A presença do pico Raman estreito na frequência em torno de 1070 cm^{-1} , atribuído à deformação fora de plano do íon carbonato, confirma a presença de traços de SrCO_3 na amostra, conforme foi verificado também por espectroscopia na região do infravermelho. Este fato descarta a presença apenas superficial do carbonato nas amostras e evidencia a presença de grupos OH^- no retículo dos materiais, conforme observado em trabalho de Baikov e Shalkova [108]. Para a amostra calcinada em 500°C , observou-se que a intensidade desse pico foi consideravelmente maior do que para a amostra calcinada em 750°C . Amores e colaboradores [107] também observaram a presença deste pico no espectro Raman de pós de ST obtidos via coprecipitação convencional, calcinados em 773K e 973K.

Com relação às amostras de ST dopadas com Sm, os espectros Raman estão ilustrados nas Figura 20.

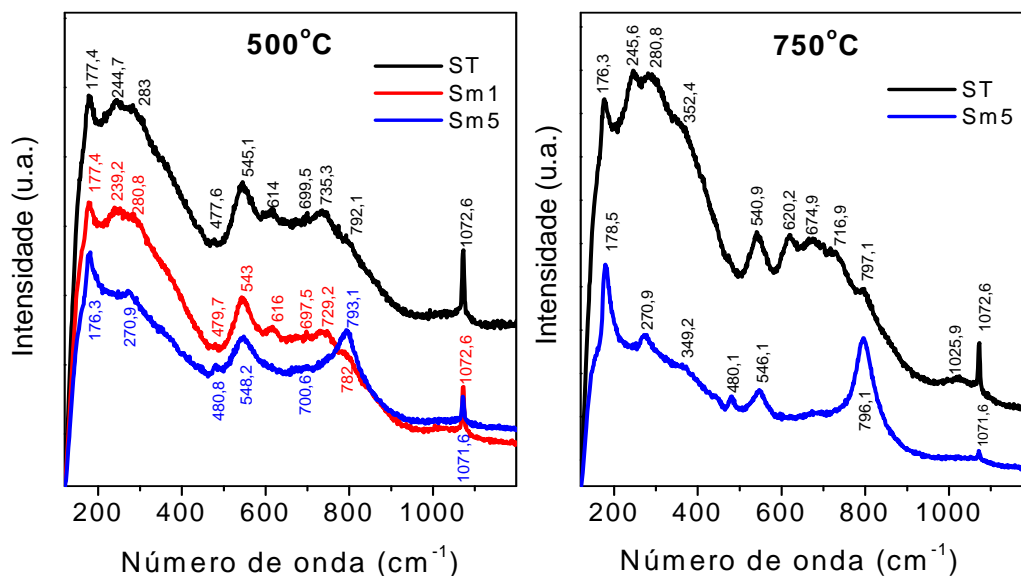


Figura 20 – Espectros Raman para as amostras ST, Sm1 e Sm5, calcinadas a 500°C e ST e Sm5 calcinadas a 750°C durante duas horas.

De um modo geral, o aspecto destes espectros sinaliza para uma maior cristalinidade das amostras dopadas com relação à matriz ST, tratadas nas mesmas condições de temperatura e tempo.

A inserção de 1 mol% de Sm provocou apenas um discreto deslocamento dos picos observados no espectro do ST, mas para a amostra Sm5 nota-se também a supressão e/ou alargamento de picos e um pronunciado crescimento das bandas em torno de 175 cm^{-1} e 797 cm^{-1} que constituem modos Raman de primeira ordem. Segundo WU e colaboradores [115], a redução de tamanho de partículas num material provoca um aumento significativo na intensidade relativa dos modos de primeira-ordem e um decréscimo nos de segunda-ordem. Esse efeito pode ser verificado no espectro da amostra Sm5, comparado com o da amostra ST calcinadas a 750°C e está de acordo com os tamanhos de cristalito verificados para estas amostras, constantes da Tabela 4.

Além disso, esse resultado aponta também para uma deformação específica na estrutura dos octaedros de TiO_6 que compõem a cela unitária do ST, uma vez que o pico em 178 cm^{-1} corresponde a um modo de vibração normal do ST onde ocorre uma vibração dos íons titânio contra o octaedro de oxigênios [28]. E, no caso das amostras dopadas, a ocupação deste sítio do Ti^{4+} pelo íon Sm^{3+} trivalente deve produzir um efeito adicional de compensação de carga levando a alterações nas valências efetivas dos íons Ti localizados em sítios próximos. Isso levaria a um maior colapso na simetria de inversão do ST o que justificaria

também o aumento na intensidade de picos Raman de primeira ordem observado para a amostra Sm5.

As variações nas frequências e tempos de vida dos fônons podem ser influenciadas pela desordem e *stress* residual, mas também levam ao alargamento de picos Raman e, portanto esse efeito observado nos espectros das amostras dopadas pode estar relacionado à diminuição dos tamanhos de partículas nessas amostras. O pico em torno de 1070 cm^{-1} , correspondente a carbonatos, também está presente nos espectros das amostras dopadas, sendo a intensidade deste pico consideravelmente menor do que o observado nas amostras puras.

4.7 XANES

A absorção de raios-X na borda K do titânio tem demonstrado ser muito sensível à ordem local em torno do átomo de titânio [117]. Observações experimentais feitas por Farges e colaboradores [89] sugerem que a região XANES é altamente sensível à desordem no ambiente local do Ti à curta e média distância. Em particular, a parte de pré-borda do espectro depende fortemente do deslocamento da posição central do átomo de Ti com relação ao octaedro de oxigênios [118-120]. Em função disso, as amostras de SrTiO_3 amorfo e cristalino foram também caracterizadas usando XANES. Nesse caso, porém, foram obtidos apenas os espectros das amostras não dopadas.

A Figura 21 ilustra o espectro XANES na borda de absorção K do Ti das amostras de SrTiO_3 calcinadas na faixa de temperatura entre 420 e 750°C durante 2 horas. Espectros semelhantes foram observados para o ST e outros materiais perovisquitos em diversos trabalhos [89,117, 121,122].

Baseado nos formatos de pré e pós-borda, o espectro XANES na borda K do Ti pode ser dividido em dois grupos: o primeiro com três picos de baixa intensidade na região entre aproximadamente 4965 e 4977 eV e o segundo com um único pico intenso em energia mais alta. Três regiões distintas, denominadas A, B e C, compõem a parte pré-borda do espectro e podem ser observadas na Figura 21.

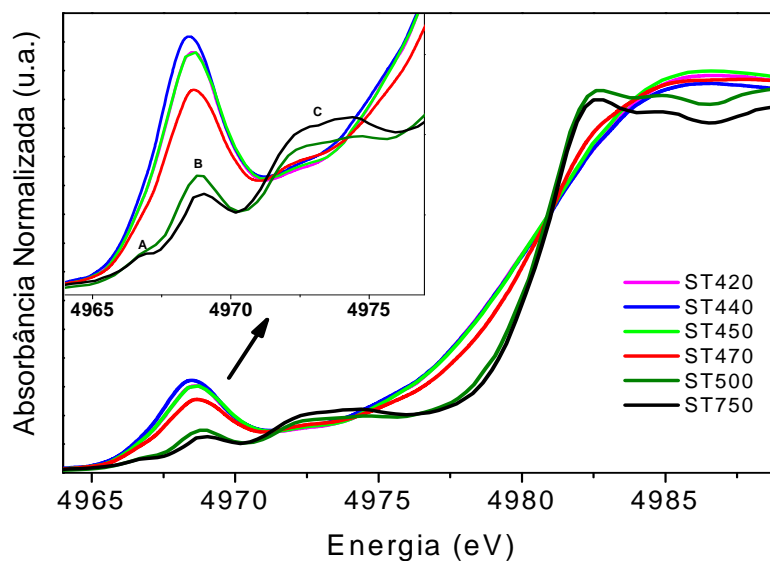


Figura 21 – Espectro XANES na borda de absorção K do Ti para as amostras de ST calcinadas entre 420 e 750°C durante 2 horas. Em destaque, a parte pré-borda dos espectros.

Embora a origem das contribuições individuais desta estrutura pré-borda para óxidos de Ti ainda esteja sob discussão, análises empíricas têm se revelado bastante úteis para dar informações sobre geometria de coordenação, valência catiônica e ordem à média distância nestes óxidos [89,116,117,123]. Estas análises são baseadas na correlação existente entre altura normalizada e posições dos picos de energia com o número de coordenação do Ti.

Com base na literatura, o pico A resulta de excitação quadripolar de elétron $1s$ para o orbital t_{2g} do átomo de Ti; o pico B resulta de excitação de elétron $1s$ para orbitais e_g do mesmo octaedro contendo contribuições quadripolar e dipolar, em função da mistura de orbitais $p-d$. Esta mistura de orbitais só ocorre em ambientes sem centro de simetria. Portanto, em função do grau de mistura depender das distâncias Ti-Ti, as intensidades dos picos são afetadas pela estrutura a média distância da amostra [123]. E, finalmente, a região denominada C é atribuída à transição de elétron $1s$ do Ti para orbital $3d$ desocupado originado de orbital molecular e_g de poliedro $[\text{TiO}_6]$ vizinho aos átomos de Ti absorvedores, os quais são fracamente afetados pelo potencial núcleo-buraco [118].

Assim, a intensidade e a posição do pico B tem sido relacionada à ordem em torno dos átomos de Ti. Logo, analisando os espectros da Figura 21, a diferença marcante nas intensidades deste pico, para as amostras calcinadas entre 420-470°C e para aquelas calcinadas em 500 e 750°C sugere que houve uma mudança na coordenação do átomo de Ti nestes dois grupos de amostras, provocada pelo aumento da temperatura de calcinação. Da mesma forma, o discreto deslocamento deste pico para maiores energias à medida que

aumenta a temperatura de tratamento das amostras, também indica essa mudança.

O decréscimo na intensidade do pico B, à medida que aumenta a temperatura de calcinação da amostra, indica que o átomo de Ti não estava localizado exatamente no centro do octaedro de oxigênios. E, como o ST não é ferroelétrico à temperatura ambiente, este realinhamento ocorre de forma desordenada [120]. Este resultado concorda com os resultados de Raman e reforça a evidência da presença de defeitos relativos ao titânio e ao oxigênio na estrutura do ST cristalino, os quais devem ter induzido o aparecimento de modos de primeira ordem nos espectros Raman do ST.

Segundo Ravel e Stern [119], a forte dependência de polarização deste pico é consistente com o deslocamento do átomo de Ti de um centro de simetria ao longo dos eixos *c*. Os autores verificaram ainda que a relação de dependência da área sob este pico com a temperatura e polarização é consistente com a presença de um componente ordem-desordem na dinâmica deste sistema. Ademais, a estrutura pós-borda mais alargada para as amostras calcinadas entre 420 e 470°C é consistente com a perda de periodicidade a média distância na região ao redor do átomo de Ti, conforme foi observado por Farges e colaboradores [89].

Estudos teóricos recentes bem como resultados de XANES em diferentes compostos de titânio apontam a coexistência de dois tipos de ambiente para o Ti antes de ser atingida uma ordem local completa, onde ele aparece hexacoordenado em estruturas TiO_6 (octaedral), pentacoordenado em estruturas TiO_5 (piramidal de base quadrada) [89,124,125] e formando *clusters* TiO_5 - TiO_6 [42,117,121,122]. Cálculos utilizando os primeiros princípios, revelaram que esta desordem leva a uma polarização local e um gradiente de carga na estrutura titanato. Nesse caso, vacâncias de oxigênio completam a estrutura, compensando o defeito de carga no retículo.

A elevada intensidade do pico B nas amostras tratadas entre 420 e 480°C, portanto, indica uma maior distorção do octaedro TiO_6 com relação às amostras tratadas em 500°C e 750°C. Logo, a diminuição nessa intensidade, à medida que aumenta a temperatura de tratamento térmico das amostras, indica um decréscimo da quantidade de espécies TiO_5 à medida que o material se torna mais cristalino. Em particular, observa-se que a intensidade deste pico decresce muito rapidamente quando a amostra é calcinada em 500°C, indicando que a quantidade de TiO_5 é drasticamente reduzida nesta temperatura.

Assim, os espectros das amostras calcinadas em 500°C e 750°C revelaram que a estrutura local em torno do átomo de Ti é característica da predominância de unidades TiO_6 em amostras de SrTiO_3 cristalino. Por outro lado, os espectros dos materiais obtidos em temperaturas abaixo de 500°C, são característicos da presença de espécies TiO_5 - TiO_6 na

estrutura dos mesmos. O resultado concorda com as medidas de DRX onde se verifica o estabelecimento de ordem estrutural a longa distância nos materiais a partir desta temperatura de calcinação e também com os resultados de Raman discutidos anteriormente.

4.8 Espectroscopia na região do UV-Vis

A partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis é possível obter o valor do *band gap* dos materiais e prever a presença de estados intermediários neste intervalo de energia, os quais são fundamentais para a existência do processo de emissão FL em materiais desordenados.

O SrTiO₃ cristalino tem um gap indireto e um gap direto em uma faixa de energia que varia entre 3,2 e 3,5 eV [23,29,30,39]. Cálculos realizados por Kahn e Leyendecker [29], usando o Método de Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO) mostraram que o *band gap* do ST é indireto e que a banda de valência completa deriva dos orbitais *2p* do oxigênio e a banda de condução vazia, dos orbitais *3d* do titânio; logo, a borda de absorção observada para este material deve-se a uma transição de transferência de carga O²⁻→Ti⁴⁺ e o *gap* é atribuído à separação energética entre os referidos níveis .

Os espectros de absorção na região do UV-Vis para as amostras de ST calcinadas entre 450 e 750°C estão ilustrados na Figura 22. À direita, a figura ilustra os valores do *band gap* de energia calculados para cada temperatura de tratamento térmico. Os dados de reflectância originais foram convertidos usando a teoria de Kubelka–Munk.

Todos os espectros apresentaram uma borda de absorção na região entre aproximadamente 2,8 – 4,0 eV.

Nos espectros das amostras calcinadas em temperaturas abaixo de 500°C observou-se uma transição não uniforme e um deslocamento da curva de absorção para valores de menor energia, formando uma cauda. Essa cauda, na região de fraca absorção, é conhecida como cauda de Urbach e reflete desordem no material.

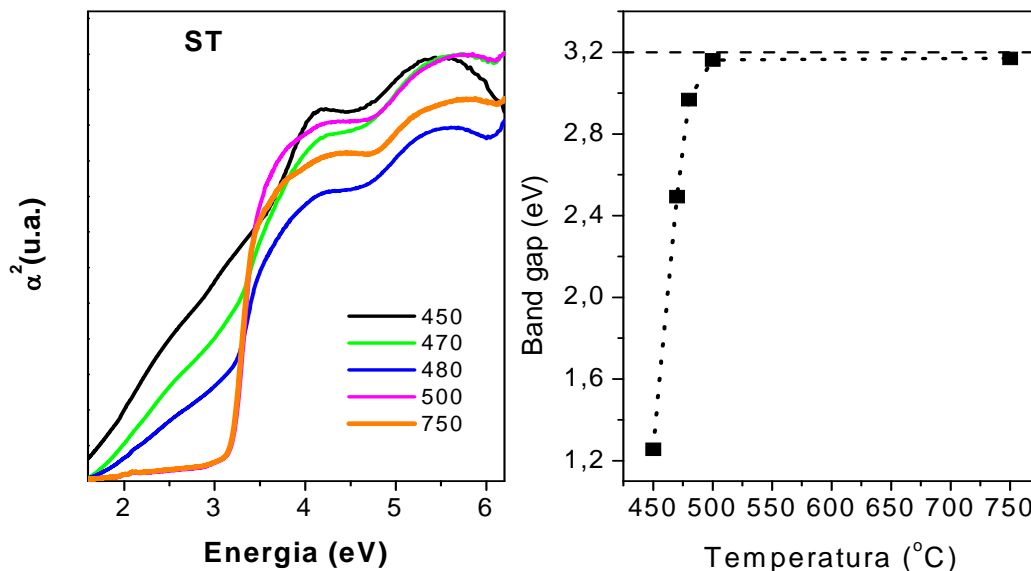


Figura 22 – Espectro UV-Vis para as amostras de ST calcinadas entre 450 e 750°C durante 2 horas e valores do *gap* em cada temperatura de calcinação.

Estudos conduzidos por Wood e Tauc [84] em semicondutores amorfos revelaram que este perfil de decaimento tipo exponencial, formando caudas nas bordas das bandas, (parte inferior da curva) varia para diferentes compostos e corresponde à absorção induzida por defeitos (vacância de oxigênios, defeitos no retículo, impurezas e/ou distorções em ligações) estando associado a estados energéticos localizados no *band gap*. Estes estados energéticos intermediários podem se localizar em níveis rasos ou profundos no *band gap*, possibilitando diferentes transições eletrônicas no material. No caso de compostos cristalinos a desordem pode ser induzida pela temperatura, por impurezas ou estados de superfície. Segundo De Haart, Devries e Blasse [126] esta absorção observada em diferentes compostos contendo o grupo titanato, se origina de centros TiO_6 defeituosos.

A cauda observada nas amostras desordenadas, portanto, pode ser um indício de que os *clusters* complexos - espécies TiO_5 associadas a vacâncias de oxigênio - criaram níveis eletrônicos localizados no *band gap* proibido destes materiais. Esse resultado está de acordo com o que foi verificado para estas amostras por intermédio de espalhamento Raman e XANES que apontaram para a existência de defeitos envolvendo a ligação Ti-O nestes materiais.

Observando os espectros das amostras calcinadas em 500 e 750°C verificou-se que a inclinação das bordas de absorção é quase vertical, caracterizando uma transição interbanda, que ocorre em materiais cristalinos. O perfil de transição observado, com discreta inclinação

na parte inferior das curvas, aliado ao valor do *gap* igual a 3,17 eV, indica a possibilidade da presença de defeitos na estrutura do material cristalino o que está de acordo com os resultados observados anteriormente.

Os valores dos *gaps* ópticos calculados para as amostras calcinadas em 450°C, 470°C, 480°C, 500°C e 750°C foram, respectivamente, 1,26 eV, 2,49 eV, 2,97 eV, 3,16 eV e 3,17 eV. O aumento no valor desse parâmetro com a elevação da temperatura de calcinação está de acordo com outros resultados reportados na literatura para diferentes titanatos [62]. Isto indica um aumento na ordenação do material, já observado por intermédio dos resultados anteriores, e a conseqüente redução de estados eletrônicos localizados, associados à desordem estrutural. Os *gaps* das amostras calcinadas em 500°C e 750°C estão próximos àqueles reportados por diversos autores para o ST cristalino, ou seja, 3,2 eV .

As Figuras 23 e 24 ilustram as curvas de absorção ópticas das amostras Sm1 e Sm5, respectivamente, e, na Tabela 6, estão discriminados os valores de *gap* das amostras dopadas e não dopada, calculados para cada temperatura de calcinação.

Um aspecto a ser destacado nos espectros das duas Figuras (23 e 24) é a presença de um pico de absorção em ~ 405 nm que corresponde a uma região de alta absorção do samário [12, 99], indicando a presença do Sm^{3+} nos referidos materiais.

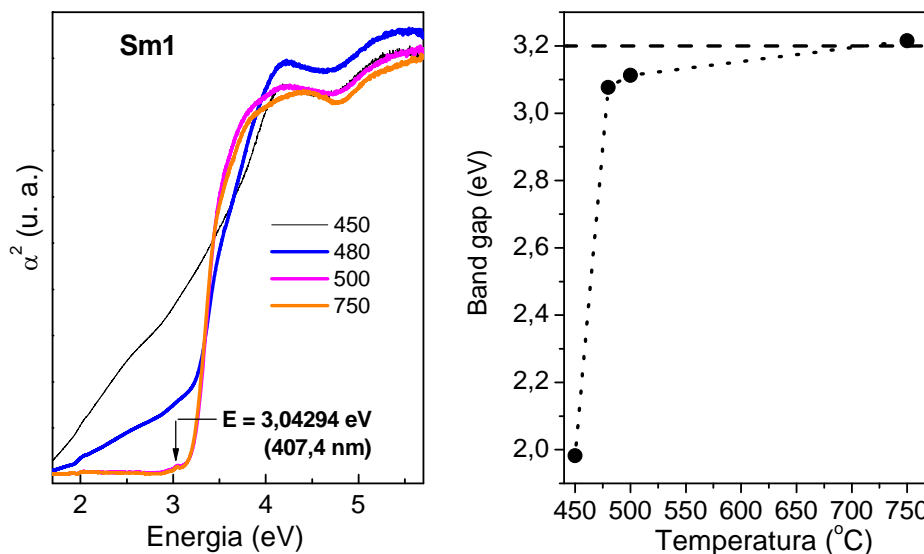


Figura 23– Espectro UV-Vis para amostras Sm1 calcinadas em 450, 480, 500 e 750°C durante 2 horas e valores do *gap* em cada temperatura de calcinação.

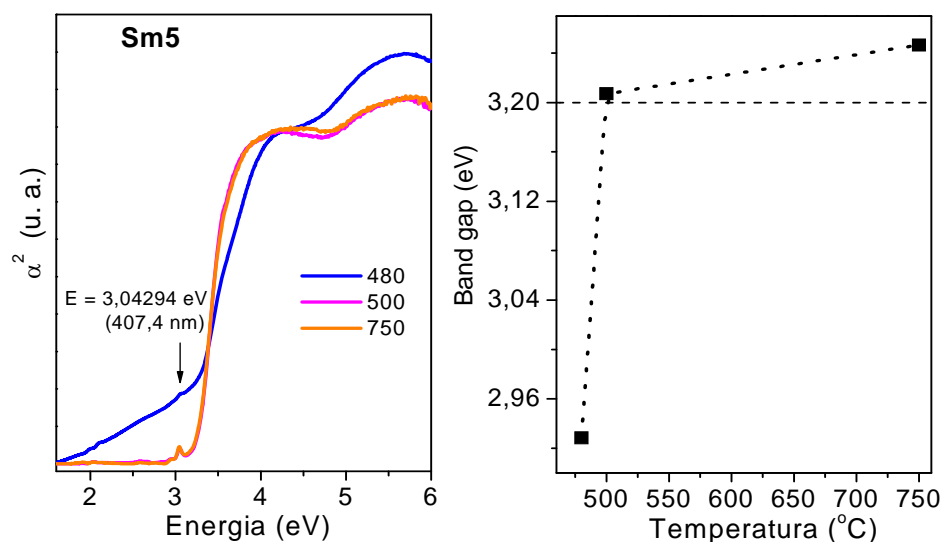


Figura 24 – Espectro UV-Vis para amostras Sm5 calcinadas em 480, 500 e 750°C durante 2 horas e valores do *gap* em cada temperatura de calcinação.

De um modo geral, o comportamento observado em ambos os materiais dopados é muito semelhante àquele da matriz ST. Vale observar, porém, que as amostras dopadas calcinadas em 500 e 750°C apresentam uma transição bem uniforme, sem qualquer cauda nos espectros de absorção. Também, com relação aos valores de *gaps* calculados para cada amostra dopada, discriminados na Tabela 6, observou-se que os mesmos são maiores quando comparados com as amostras não dopadas, termicamente tratadas nas mesmas condições de tratamento térmico.

Este fato sugere que a presença do íon Sm^{3+} na rede do ST leva a um aumento na sua cristalinidade, o que está de acordo com o que foi observado, também nos espectros Raman da Figura 20.

Tabela 6 - Valores de *gap* óptico (em eV) calculados, a partir dos espectros ilustrados nas Figuras 21 e 22, para as amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas em 480, 500 e 750°C durante 2 horas.

Amostras	480°C	500°C	750°C
ST	2,97	3,16	3,17
Sm1	3,08	3,21	3,22
Sm5	3,09	3,22	3,26

O gráfico conjunto das amostras ST, Sm1 e Sm5 (Figura 25) calcinadas nestas temperaturas confirma isso, ao mesmo tempo em que revela de forma mais clara as regiões de absorção do íon Sm^{3+} nas duas amostras dopadas.

Sabe-se que para partículas nanométricas, o *band gap* aumenta com a diminuição do tamanho de partículas [23]. Portanto, além do aspecto discutido no parágrafo anterior, o valor mais elevado de energia do *gap*, especialmente para a amostra Sm5 calcinada em 750°C , deve estar relacionado também ao efeito de menor tamanho de partícula desta amostra, conforme observado pelos resultados de DRX e refinamento pelo método de Rietveld.

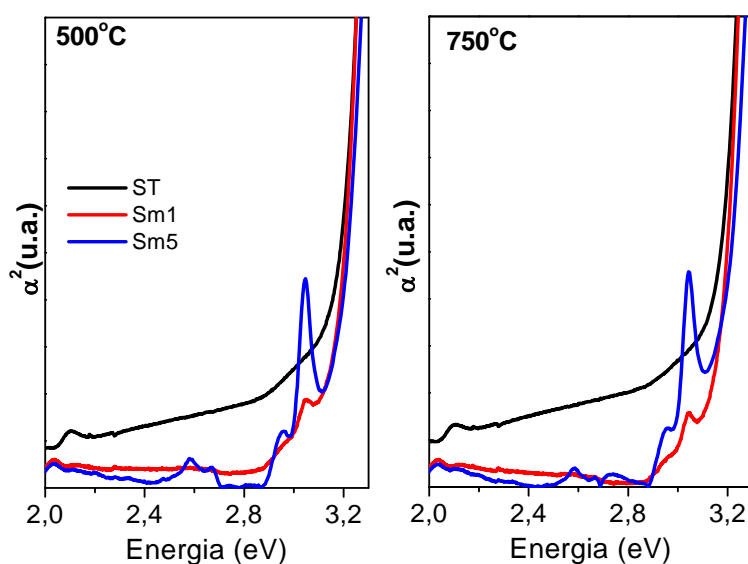


Figura 25 – Espectro UV-Vis para amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas em 500°C e 750°C durante 2 horas.

4.9 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de micrografia eletrônica de transmissão (MET) e padrões de difração foram feitas com o objetivo de verificar a morfologia e a cristalinidade nos materiais e para comparar os tamanhos de partículas com os valores estimados a partir de dados do refinamento pelo método de Rietveld. Amostras dos pós de ST puro e dopado, tratadas a 480°C e 750°C durante 2 horas, foram analisadas neste ensaio. Para a amostra Sm5 calcinada em 750°C , foi obtida também uma imagem de alta resolução a fim de observar a sua estrutura superficial.

A Figura 26 ilustra as micrografias e respectivos padrões de difração das amostras ST, Sm1 e Sm5 calcinadas em 480°C durante 2 horas. São apresentadas duas imagens de cada uma das referidas amostras para melhor visualizar a heterogeneidade, própria da transição desordem-ordem, predominante nesta temperatura. Pelas imagens 1 e 2, correspondentes à amostra ST, são notórios o padrão de material amorfo (1) e a presença de cristais (2) confirmada pelo padrão de difração (2a); nesta imagem, os diversos círculos concêntricos com pontos brilhantes confirmam a presença de policristais nesta amostra.

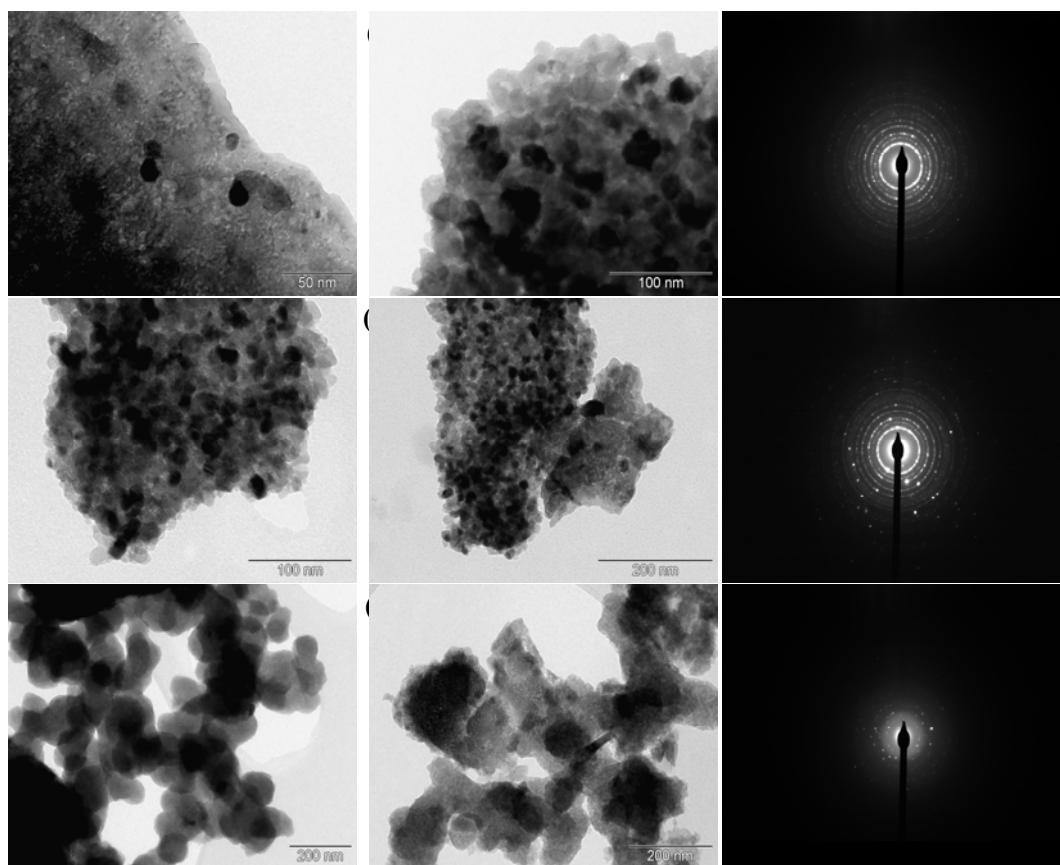


Figura 26 – Micrografias eletrônicas das amostras ST (imagens 1 e 2), Sm1 (imagens 3 e 4) e Sm5 (imagens 5 e 6), calcinadas em 480°C durante 2 horas e respectivos padrões de difração (2a, 4a e 6a).

Analogamente, as imagens da amostra Sm1 (3 e 4) revelaram a presença de muitos policristais e uma pequena parte amorfa que pode ser visualizada na imagem 4; a difração de elétrons para esta amostra (4a) revelou, além dos policristais, um padrão próprio de monocristais. Nesta temperatura, a amostra Sm5 apresentou algumas partículas bem definidas (5) e outras não (6) conforme ilustra o padrão de difração de elétrons (6a) obtido a partir da

imagem 6. Nesse padrão (6a) se observa diversos pontos brilhantes espaçados, envoltos por um círculo opaco que caracteriza uma estrutura amorfa.

Comparando as três amostras acima se pode afirmar que suas estruturas se apresentam, ao mesmo tempo, desordenadas e ordenadas, mas com relação à cristalinidade não se pode inferir o grau correspondente a cada uma delas, uma vez que as diferentes regiões observadas (amorfa e cristalina) produzem diferentes padrões de difração.

As micrografias e respectivos padrões de difração das mesmas amostras (ST, Sm1 e Sm5) calcinadas em 750°C durante 2 horas são apresentadas na Figura 27.

Observa-se pelas imagens que, nesta temperatura, os materiais apresentam partículas mais bem definidas, com uma distribuição de tamanhos menos heterogênea. As partículas apresentam uma forma mais ou menos regular tendendo a um formato hexagonal. Observa-se também nas imagens partículas aglomeradas. Vale destacar, porém, o padrão de difração quase perfeito da amostra ST (7a), obtido a partir da imagem 7, o qual é característico de um monocristal (formado quando vários policristais juntos se orientam numa mesma direção fazendo com que diminua a energia do sistema). Entretanto, uma difração feita em outra região dessa amostra, mais aglomerada, revelou um padrão próprio de policristais, da mesma forma que foi verificado para as amostras Sm1 (8a) e Sm5 (9a).

Através das imagens 7, 8 e 9 determinaram-se também os tamanhos médios de partícula das amostras ST, Sm1 e Sm5, pela contagem direta de um total de aproximadamente trinta partículas/contagem. Os tamanhos médios obtidos foram iguais a 50 nm, 45 nm, 30 nm para as referidas amostras, nesta ordem, o que revela um decréscimo do tamanho da partícula com o aumento da concentração do dopante na rede cristalina do ST. Esse resultado confirma a mesma tendência geral observada nos resultados de cálculo de tamanho de cristalito, constantes da Tabela 2. A síntese efetuada, portanto, resultou em pós de SrTiO₃ de dimensões nanométricas.

Em tais partículas, com áreas superficiais relativamente elevadas resultantes do pequeno tamanho de partículas, o efeito da elevada energia da superfície produz uma maior aglomeração que fica evidente, em especial na amostra Sm5, conforme se pode ver na imagem 9 da figura 27. Uma imagem de alta resolução feita neste material (imagem 9b) revelou que a superfície destas partículas apresenta-se amorfa. Baseado nisto, embora esta imagem não tenha sido feita para as amostras ST e Sm1, podemos supor que o mesmo efeito deve ser verificado em suas superfícies.

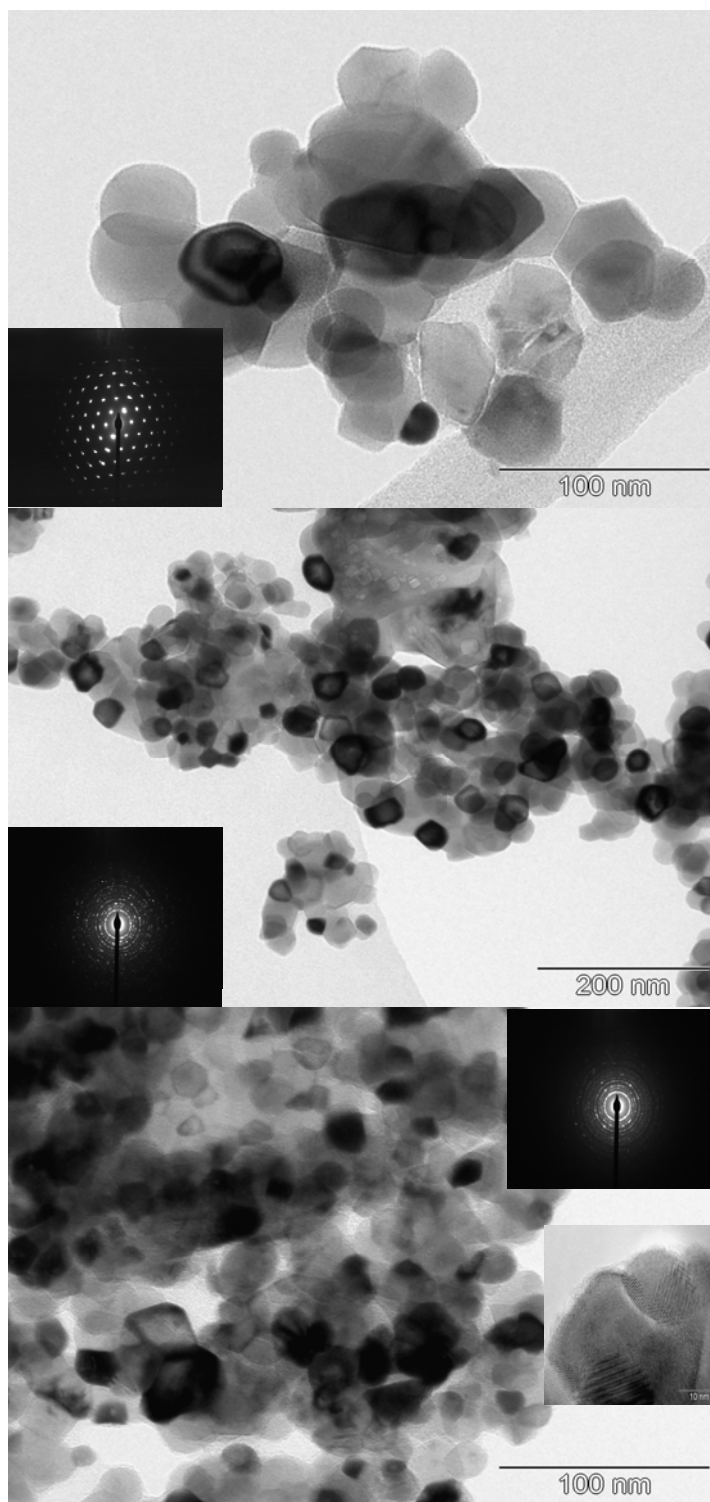


Figura 27 – Micrografias eletrônicas das amostras ST (imagem 7), Sm1 (imagem 8) e Sm5 (imagem 9), calcinadas em 750°C durante 2 horas e respectivos padrões de difração (7a, 8a e 9a); 9b corresponde a uma imagem de alta resolução obtida para a amostra Sm5.

4.10 Fotoluminescência – Emissão fotoluminescente

A Figura 28 ilustra os espectros de emissão FL das amostras de ST calcinadas entre 420°C e 750°C durante 2 h, sob excitação em 350,7 nm. À direita, a figura ilustra os referidos espectros com as intensidades normalizadas.

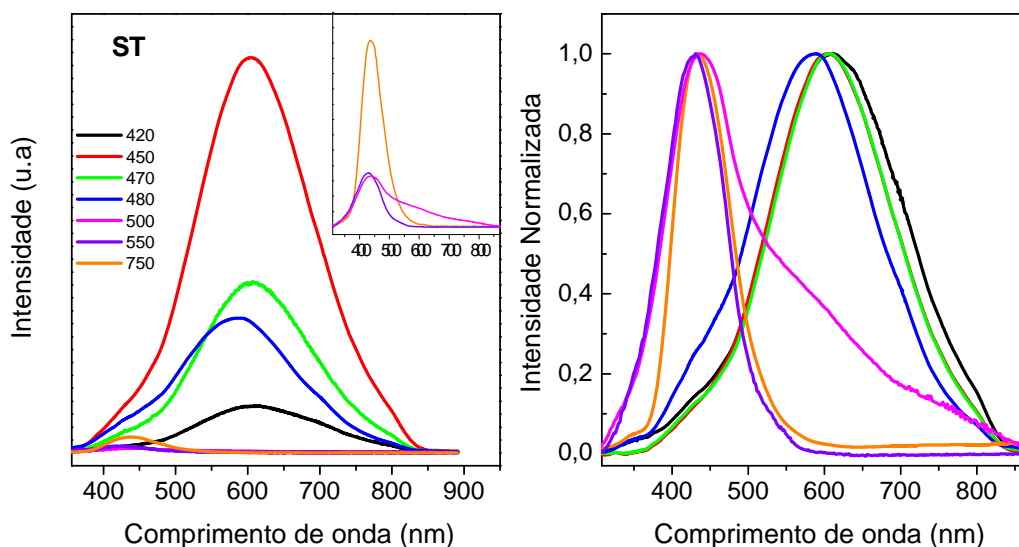


Figura 28 – Espectro de emissão FL dos pós de ST tratados entre 420 e 750°C durante 2 horas, $\lambda_{exc} = 350,7$ nm. À direita os referidos espectros são ilustrados com as intensidades normalizadas.

As amostras tratadas em 420, 450, 470 e 480°C apresentaram uma banda larga de emissão FL cobrindo grande parte do espectro visível, com máximos nas regiões do vermelho e do verde. Esta banda é semelhante àquela observada, à temperatura ambiente, em amostras de ST por diversos autores [41,42,61,127] sendo típica de processos multifônons, ou seja, de um sistema cuja relaxação ocorre em várias etapas com a participação de numerosos estados dentro do *gap* do material.

Tal comportamento está relacionado à desordem estrutural dos materiais e indica a presença de níveis eletrônicos adicionais no *band gap* proibido do ST, conforme revelaram também os resultados de UV-Vis apresentados anteriormente.

Nesse grupo de amostras, a intensidade FL da referida banda aumentou atingindo um máximo para a amostra tratada a 450°C e a partir desta temperatura começou a decrescer significativamente. Ao mesmo tempo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, observou-se um deslocamento das bandas para a região de maior energia no espectro.

Também foi notório que o material calcinado em 420°C, com elevado grau de desordem estrutural (ver Fig. 10), apresentou baixa emissão fotoluminescente e esta fotoluminescência praticamente desapareceu para o material calcinado em 500°C, com elevado grau de ordenação. Ao mesmo tempo, nesta temperatura começou a surgir outra banda, centrada em aproximadamente 430 nm, que persistiu e aumentou de intensidade com a elevação da temperatura de tratamento térmico. Este resultado revela que as duas emissões são distintas. A primeira se manifestou no material com considerável grau de desordem estrutural, enquanto que a segunda no material com elevada cristalinidade.

Para compreender melhor a propriedade fotoluminescente e sua dependência da ordem-desordem estrutural nos materiais analisados, as curvas de emissão da Figura 28 foram decompostas em três gaussianas nas regiões azul, verde-laranja e vermelho do espectro. Nos referidos ajustes foram usadas gaussianas nas posições de 450 nm, 580 nm e 675 nm, para o grupo de amostras calcinadas entre 420 e 480°C e nas posições 430 nm, 540 nm e 695 nm, para o grupo de amostras calcinadas entre 500 e 750°C (Figura 29).

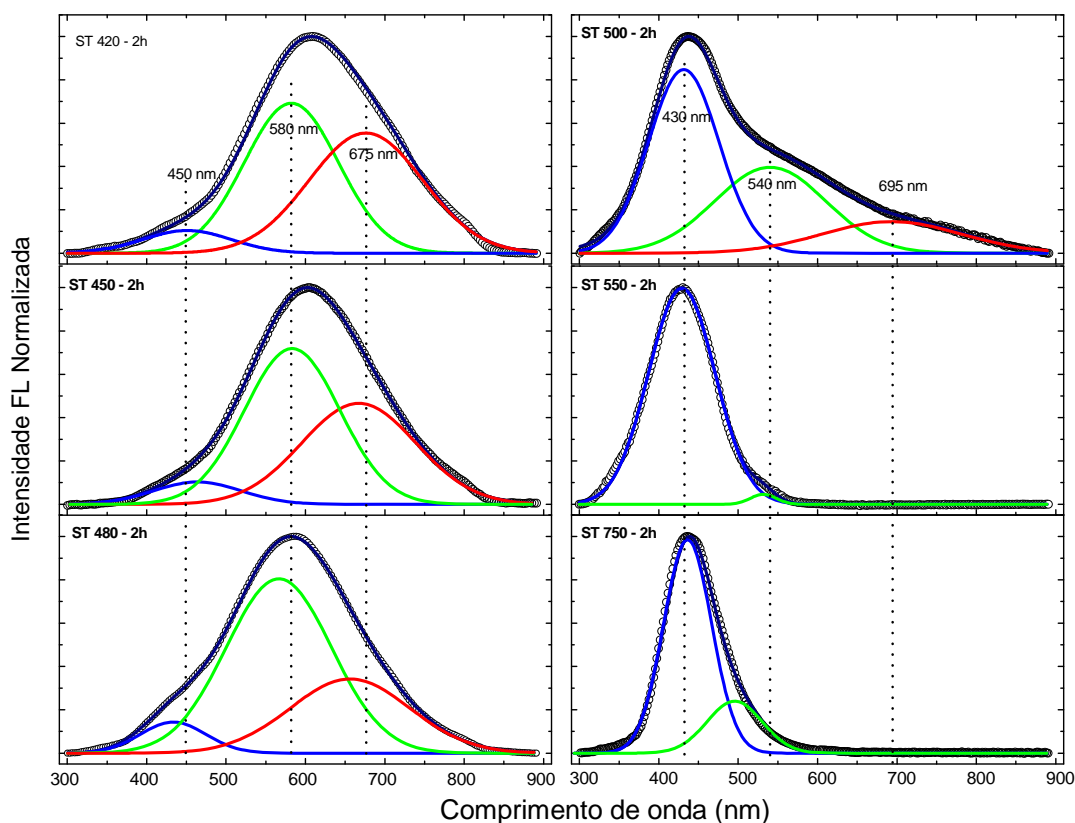


Figura 29 – Espectros de emissão fotoluminescente para pós de ST calcinados entre 420-750°C durante 2 horas. As decomposições foram feitas usando bandas gaussianas para as regiões no azul, verde-laranja e vermelho indicadas.

As cores das bandas se referem às regiões em que o máximo de intensidade FL de cada componente aparece. Essas posições foram mantidas porque a mudança estrutural não é tão brusca em cada grupo citado e assim a estrutura de níveis deve ser semelhante nas referidas amostras. De 480 para 500°C, entretanto, a mudança é mais evidente favorecendo níveis na região do azul (430nm) e o desaparecimento dos níveis na região do vermelho. Cada banda nos espectros da Figura 29 representa um tipo diferente de transição eletrônica que corresponde a um arranjo estrutural específico no material.

No primeiro grupo de amostras, aquelas calcinadas entre 420 e 480°C, observou-se que os picos vermelhos decresceram enquanto que os azuis aumentaram com a elevação da temperatura de tratamento térmico. E, no segundo grupo (amostras calcinadas entre 500 e 750°C), prevaleceu a emissão no azul, uma vez que emissões no vermelho estão associadas à desordem estrutural e emissões no azul à ordem estrutural. Esse efeito pôde ser mais bem observado analisando a Figura 30 que apresenta a variação da intensidade relativa de cada banda com a variação da temperatura de calcinação das amostras.

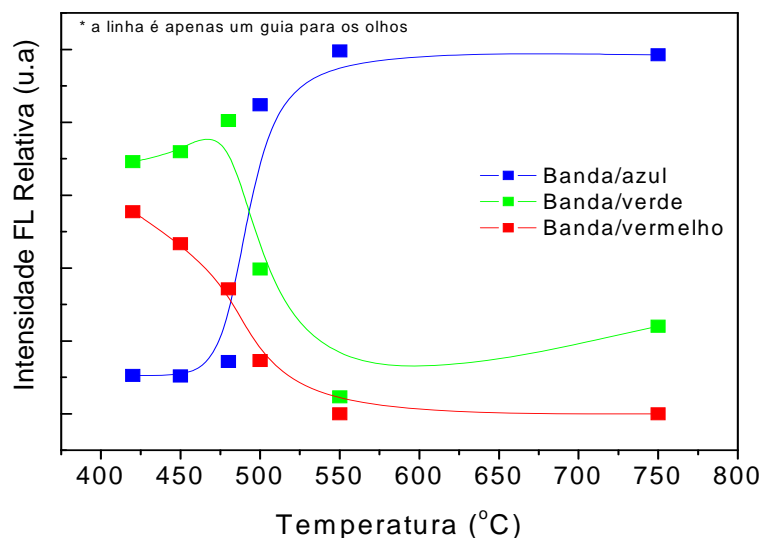


Figura 30 – Evolução das intensidades das bandas gaussianas dos pós de ST calcinados entre 420-750°C durante 2 horas, centradas nas regiões do azul, verde e vermelho do espectro de luz.

Sabe-se que o átomo de titânio é o formador da rede na estrutura do ST e tende a formar um octaedro com seis átomos de oxigênio (TiO_6), entretanto, antes de alcançar essa configuração ideal observou-se que ele está presente no material, também, em unidades TiO_5 , conforme já citado anteriormente. Além disso, sabe-se que diferentes concentrações destas espécies determinam diferentes arranjos na estrutura do material que, por sua vez, são determinantes para a emissão FL observada em materiais desordenados.

Quando existem espécies TiO_5 e TiO_6 , existem também vacâncias de oxigênio e estas vacâncias podem ocorrer em três diferentes estados de cargas nos titanatos, formando *clusters* complexos com as espécies TiO_5 , ou seja, o estado $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_0^x]$, o qual tem dois elétrons emparelhados e é neutro com relação ao retículo; o estado mono-ionizado $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_0^*]$ que tem um elétron desemparelhado; e o estado $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_0^{**}]$, o qual não aprisionou elétrons e é duplamente ionizado (com duas cargas positivas) com relação ao retículo. Evidências experimentais e teóricas da existência dessas vacâncias têm sido observadas em diversos trabalhos realizados pelo grupo de pesquisas do LIEC [128-130]. Estes *clusters* complexos geram estados localizados rasos e profundos no *band gap* do material e uma distribuição de cargas não homogênea na cela permitindo que ocorra o processo de recombinação radiativa.

A respeito dessas vacâncias, estudos de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) revelaram que aquelas mono-ionizadas são responsáveis pela fotoluminescência verde observada em amostras de ZnO [131]. No estudo, os autores observaram ainda que mudanças no ambiente atômicos destes centros são acompanhadas por mudanças no comprimento de onda da emissão. Para determinação dessas vacâncias, os experimentos de EPR foram conduzidos com iluminação da cavidade do espectrômetro para excitação do material *in situ*, e conseqüentemente, observação das vacâncias mono-ionizadas. Mas, tais vacâncias não foram observadas na ausência de irradiação de luz, ou seja, sem a excitação. Isso está de acordo com a maioria dos modelos de FL existentes na literatura que afirmam que os níveis intermediários populados no *gap* são criados somente após a excitação eletrônica do material [6,60,132].

Desde os anos 90, o LIEC vem realizando trabalhos que demonstram que os materiais desordenados estruturalmente apresentam as condições favoráveis para exibir emissão FL. Diversas publicações do grupo relacionam a emissão FL com evidências experimentais e teóricas da perturbação em torno do átomo formador da rede em materiais desordenados. Mais recentemente, o grupo tem proposto que essa emissão FL é afetada não apenas pela desordem estrutural em torno do formador, mas também do modificador da rede. Em um dos primeiros trabalhos [133], os autores destacaram a importância desempenhada pelo átomo de Ca na emissão visível apresentada pelo CaTiO_3 desordenado. Mais recentemente, evidências teóricas e experimentais sinalizaram a presença deste elemento em espécies tipo CaO_{11} além de CaO_{12} , as quais foram correlacionadas à FL observada neste material desordenado [121].

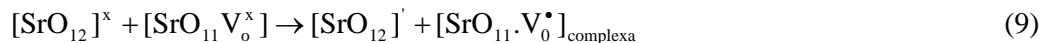
Para o ST, os estados complexos paramagnéticos $[\text{TiO}_5 \text{V}_0^*]$ e $[\text{SrO}_{11} \text{V}_0^*]$ foram evidenciados por intermédio de medidas de EPR e XANES em um trabalho que comparou os

dados experimentais com dados teóricos obtidos através de cálculos mecânico-quântico. Através de modelos apropriados, os defeitos estruturais dos pós desordenados foram interpretados em termos de diagramas de banda, densidade de estados e cargas eletrônicas por Longo e colaboradores [43]. No estudo, uma super-cela 1x1x2 foi usada para representar o ST cristalino ordenado e três modelos foram construídos para simular desordens tipo: a) deslocamento do formador da rede, Ti; b) deslocamento do modificador da rede, Sr e c) deslocamento simultâneo no formador e modificador, Ti/Sr. Os modelos usados na simulação foram consistentes com os dados experimentais e relacionaram a fotoluminescência nos pós de ST desordenados aos estados paramagnéticos complexos citados acima.

A partir desses resultados observados em diferentes materiais, o grupo está propondo um modelo para explicar esta emissão FL, baseado em eventos anteriores ao processo de excitação. A proposta do modelo, denominado “Modelo de Banda Larga” está fundamentada nestes resultados experimentais e teóricos e será apresentada, a seguir, considerando os resultados obtidos com o SrTiO₃, estudado neste trabalho.

4.10.1 Modelo de Banda Larga

Segundo o modelo proposto, os materiais estruturalmente desordenados apresentam estados intermediários no *band gap* que possuem um único elétron aprisionado. A existência de vacâncias complexas [TiO₅V₀^z] ou [SrO₁₁V₀^z] (onde z representa 0, 1 ou 2 cargas positivas) nestes materiais favorece a presença dos referidos estados, uma vez que existem oxigênios diferentes no material e as vacâncias resultantes são, portanto, ligeiramente diferentes também [134]. A proposta do modelo é que antes da excitação são criados um buraco no receptor e um elétron no doador conforme as seguintes equações, onde é utilizada a notação de Kröger-Vink [135]:



em que $[\text{TiO}_6]'$ ou $[\text{SrO}_{12}]'$ podem atuar como doadores de elétrons D' , $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^\bullet]$ ou $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^\bullet]$, como doadores/receptores, podendo aprisionar elétrons e/ou buracos e $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^{\bullet\bullet}]$ ou $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^{\bullet\bullet}]$ atuam como receptores de elétrons, D'' . E, finalmente, estados rasos e profundos no *band gap* (gerados por estes *clusters* complexos) e a distribuição não homogênea de cargas na cela permite que elétrons sejam aprisionados levando à recombinação elétron-buraco de éxcitons localizados [43].

Isso sugere que a condição oxigênio – vacância – elétron aprisionado na banda de valência é um pré-requisito necessário para que ocorra a transição do elétron até a banda de condução. Ou seja, os trabalhos têm demonstrado que estes *clusters* complexos, os quais já existem no estado fundamental, facilitam a emissão levando à fotoluminescência observada. Sendo assim, entende-se que as combinações expressas por intermédio das equações acima estão diretamente relacionadas à propriedade FL observada em titanatos e materiais correlatos. O modelo esquemático representado na Figura 31 ilustra, de maneira geral, os eventos envolvidos nesse processo, usando como exemplo o SrTiO_3 .

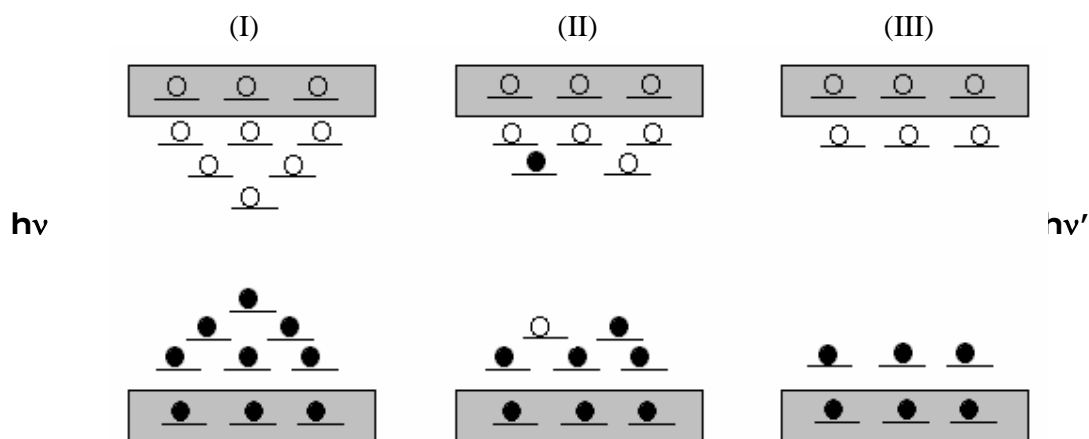


Figura 31 - Modelo de Banda Larga representando o mecanismo proposto para a fotoluminescência observada no ST, em que o principal evento ocorre antes da excitação do material. As setas representam: () a excitação-formação de STE e () a recombinação elétron/buraco após excitação.

Baseado nesta proposição entende-se que a presença dos *clusters* complexos $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^\bullet]$ provoca no retículo do ST uma maior distorção reticular localizada, a qual pode criar novos níveis de energia dentro do *band gap*. Assim, uma maior quantidade destas espécies na rede do ST leva à criação de estados profundos no *gap*, os quais são responsáveis pela banda larga de emissão FL nas regiões do laranja-vermelho do espectro.

Um aumento na temperatura de tratamento térmico leva a uma maior organização do retículo do ST e, conseqüentemente um maior equilíbrio entre estas espécies e espécies $[\text{TiO}_6]$. Assim, verifica-se um deslocamento da banda de emissão para regiões de maior energia do espectro (verde-amarelo). Quando o retículo atinge um elevado grau de organização, apenas espécies $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{SrO}_{12}]$ compõem o sistema, mas pequenas distorções presentes nestas estruturas levam à permanência dos estados localizados próximos às bandas de condução e de valência, os quais favorecem as emissões mais energéticas observadas (violeta-azul).

Na amostra tratada a 420°C , portanto, a baixa emissão fotoluminescente observada no material desordenado está relacionada à elevada concentração dos *clusters* complexos $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^\bullet]$ com relação às espécies $[\text{TiO}_6]$ e $[\text{SrO}_{12}]$, justificando a expressiva contribuição da componente vermelho no espectro da Figura 29. Com o aumento da temperatura de tratamento para 450°C , um maior equilíbrio entre estas espécies (ordem-desordem estrutural) e a presença simultânea de pares e'/h determinam a máxima emissão observada nessa região do espectro (Figura 28).

Com o aumento da ordem estrutural dos pós tratados em 480°C e a conseqüente redução dos *clusters* complexos $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^\bullet]$ no retículo, ocorre também a redução de estados eletrônicos localizados mais profundamente no *gap* e a intensidade FL desta banda decresce consideravelmente. Este efeito pode ser observado nos espectros fotoluminescentes pelo deslocamento da banda de emissão (Figura 28) e o conseqüente aumento da participação da componente verde no espectro de emissão desta amostra (Figuras 29 e 30).

4.10.2 Amostras calcinadas entre 500 e 750°C

Com a elevação da temperatura para 500°C , aumenta também a ordem estrutural do sistema de acordo com as seguintes equações: $[\text{TiO}_5 \cdot \text{V}_o^{\bullet\bullet}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow [\text{TiO}_6]$ e $[\text{SrO}_{11} \cdot \text{V}_o^{\bullet\bullet}] + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow [\text{SrO}_{12}]$ e a banda larga de emissão observada anteriormente é praticamente extinta, mas uma banda na região violeta-azul do espectro visível se torna proeminente. O aumento da temperatura de tratamento térmico, portanto, leva à permanência apenas dos estados intermediários no *gap* que estejam próximos às bandas de condução e de valência, e com isso são favorecidas as transições mais energéticas. A observação conjunta dessas duas bandas de emissão distintas revela a cristalinidade da amostra calcinada a 500°C , já observada através de DRX (Figura 10), mas aliada a algum grau de desordem estrutural. Esta observação

corroborar com resultados verificados anteriormente. Para as amostras calcinadas em 500°C e 750°C a banda azul prevalece nos espectros e aumenta de intensidade na maior temperatura.

Recentemente, conforme já citado anteriormente, Mochizuki e colaboradores [44] observaram uma banda semelhante em ST irradiado com um laser de 325 nm em ambiente evacuado e os resultados do estudo sugeriram que esta luminescência resulta de algum tipo de recombinação elétron-buraco assistida por defeitos no cristal e fônons. Eles ponderaram que o cristal de ST ideal não exibe diretamente qualquer emissão intrínseca, mas quando defeitos que criam níveis rasos são introduzidos na superfície do cristal um processo FL se torna possível. Os autores discutiram qualitativamente esta emissão de dois pontos de vista diferentes, não excluindo a possibilidade de outras explicações. Os resultados não foram definitivos, mas defeitos estruturais de superfície foram considerados importantes nesta emissão observada.

Também em 2005, conforme já citado anteriormente, Kan e colaboradores [6] observaram a mesma FL em monocristais de ST irradiado com um feixe de Ar^+ , ou seja, deficientes de oxigênio e concluíram que camadas dopadas com elétrons são importantes neste processo radiativo. Seguindo esse raciocínio, o autor, em outro trabalho [69], observou a referida emissão de luz azul em monocristais dopados com La^{3+} ou Nb^{5+} sob excitação com um *laser* de He-Cd (325 nm) o que corroborou com as observações do trabalho anterior. Nenhuma emissão azul, entretanto, foi observada para a amostra de SrTiO_3 não dopada.

O resultado observado em nosso trabalho, portanto, apresenta o diferencial de revelar esta emissão em uma amostra cristalina de pó de ST não dopado, obtida pelo método dos precursores poliméricos em uma temperatura de calcinação relativamente baixa. Conforme os resultados e discussões anteriores, as evidências apontam para a eliminação de defeitos no octaedro TiO_6 , à medida que aumenta a temperatura de calcinação da amostra, mas essa supressão não é total e como decorrência há a possibilidade de distorções, também, no dodecaedro SrO_{12} . Assim sendo, vacâncias de oxigênio ($\text{V}_\text{o}^{\bullet\bullet}$) que se formam na estrutura do ST ordenado para compensar tais defeitos internos, podem fornecer elétrons extras no *band gap*, localizando-se próximos à banda de valência e, buracos, próximos à banda de condução (e' e h rasos) dando origem à luz azul emitida.

Estudos mais detalhados acerca dessas vacâncias de oxigênio complexas, anteriormente descritas, são necessários para averiguar se elas exercem alguma influência na emissão de luz azul observada em pós de ST cristalinos. Embora haja um consenso na literatura quanto à participação de vacâncias de oxigênio no processo luminescente que ocorre

em titanatos e outros óxidos, a forma como estas vacâncias se distribuem na estrutura do material levando a distintas bandas de emissão ainda não está completamente elucidada.

Além disso, sabe-se que os materiais nanoestruturados apresentam propriedades ópticas diferentes daquelas apresentadas pelo material microestruturado. O pequeno tamanho de partícula resulta em áreas superficiais relativamente elevadas, conforme já mencionado anteriormente, então as propriedades de estado eletrônico são fortemente influenciadas pelo grande número de estados superficiais intrínsecos e centros de defeitos próprios desses materiais [55]. Também, uma vez que os estados superficiais são coordenados de forma incompleta, há muito mais vacâncias neles do que no *bulk* do material e, além disso, os efeitos de limite espacial e desordem de estruturas limítrofes favorecem grandemente a formação de éxcitons aumentando a concentração dos mesmos nestes estados. Conforme já citado anteriormente, Zhang *et al* [66] investigaram a emissão fotoluminescente do ST nanocristalino (tamanhos de partículas entre 26 e 120 nm) obtido pelo método sol-gel e observaram uma banda centrada em 470 nm que atingiu a máxima intensidade na temperatura de tratamento igual a 700°C. Para os autores, vacâncias de oxigênio e tamanhos de partículas determinaram a concentração de éxcitons auto-aprisionados, cooperativamente. Assim, não se pode descartar que este efeito também contribua para a emissão azul observada nos referidos pós de ST nanocristalinos obtidos neste trabalho.

4.10.3 Amostras dopadas com samário

Os espectros de emissão do ST dopado com 1 e 5 mol% de Sm^{3+} , registrados sob excitação em 350,7 nm, à temperatura ambiente, estão ilustrados na Figura 32.

Da literatura, sabe-se que o íon samário trivalente emite intensamente numa faixa entre 500 e 750 nm em diversas matrizes [100]. A luminescência é devida às transições entre níveis de energia associados à configuração $4f^5$, ou seja, $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$).

Para as amostras calcinadas entre 420 e 480°C observaram-se nos espectros, bandas finas próprias das transições intraconfiguracionais do Sm^{3+} conjuntamente com a banda larga de emissão do ST observada em amostras com desordem estrutural. Para as amostras tratadas em 500°C e 750°C, prevaleceram as emissões características do dopante, mas a outra banda de emissão própria do ST cristalino também pôde ser observada ainda que discretamente.

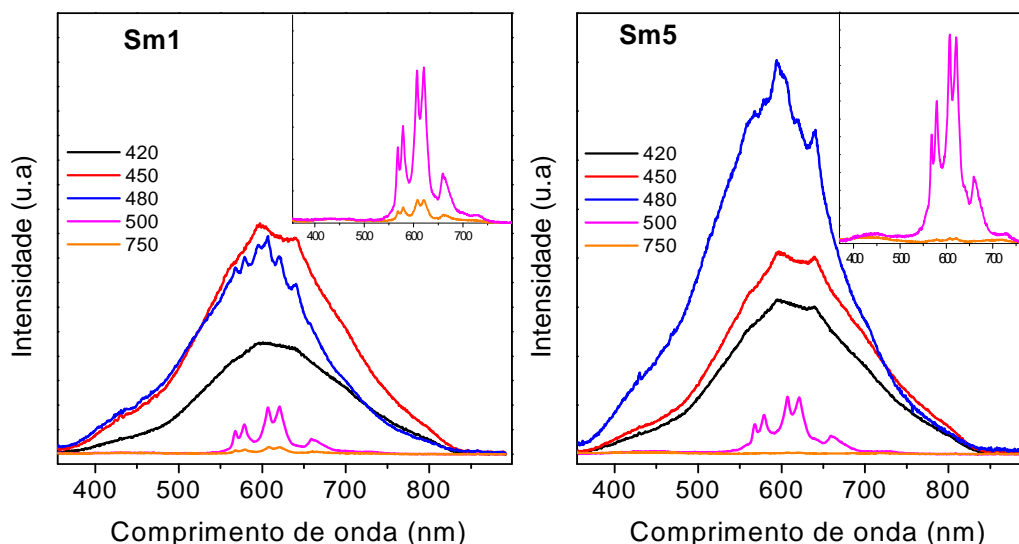


Figura 32 – Espectro de emissão FL das amostras Sm1 e Sm5 tratadas entre 420°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.

Assim sendo, três fenômenos fotoluminescentes diferentes puderam ser observados nos espectros da Figura 32: as emissões próprias da desordem e ordem estrutural do ST e a FL intrínseca do Sm^{3+} num campo cristalino ordenado. Com relação às amostras não-cristalinas, uma comparação com os espectros da amostra não dopada, revelou um comportamento similar ao ST para amostra Sm1 e um comportamento mais diferenciado para a amostra Sm5, que pode ser mais bem percebido por intermédio da Figura 33.

Os três grupos de espectros, nesta figura, foram obtidos no mesmo dia e com quantidade de amostra semelhante; por isso foram obtidos numa mesma escala o que permite avaliar, ao menos qualitativamente, a intensidade de emissão fotoluminescente observada para as amostras dopadas e não dopada. Essa avaliação, porém, objetiva apenas avaliar defeitos presentes na estrutura da matriz ST que levam à manifestação, maior ou menor, dessa propriedade nos materiais desordenados e ordenados.

O titânio é o formador da rede cristalina e, idealmente, tende a ligar-se a seis átomos de oxigênio. No entanto, conforme já mencionado anteriormente, antes de alcançar essa configuração ideal, existem na estrutura do ST uma mistura de *clusters* TiO_x ($x = 5$ e 6) e SrO_y ($y = 11$ e 12), associados a vacâncias de oxigênio. Sendo assim, a possibilidade de inserção de íons Sm^{3+} em sítios do Ti e do Sr leva também à possibilidade de formação de espécies SmO_x ($x = 5$ e 6) e SmO_y ($y = 11$ e 12) que também deverão exercer influência na propriedade FL do material uma vez que aumentarão a fração populacional e a densidade de

estados participantes do processo FL.

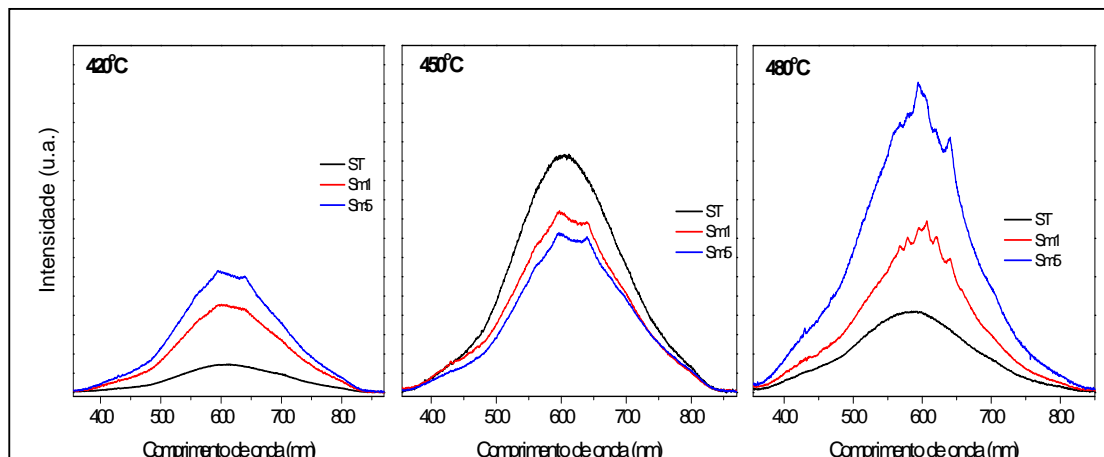


Figura 33 – Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 420°C, 450°C e 480°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.

Em 480°C, com o aumento da ordenação e a maior quantidade de íons Sm^{3+} na amostra Sm5 observou-se um aumento na intensidade de emissão desta banda, contrariamente ao que ocorre com a amostra não dopada cuja emissão, nessa temperatura, diminui em intensidade. Isto reforça o que foi observado nas análises de espectroscopia Raman e UV-Vis, apontando para uma maior cristalinidade das amostras dopadas que, nessa condição estrutural, apresentam também a emissão que é própria dos íons Sm^{3+} , o que resultaria na maior intensidade de emissão verificada. Para as amostras calcinadas até esta temperatura, a desordem estrutural estabelecida faz com prevaleça a emissão da matriz.

Com relação às amostras cristalinas, tratadas a 500°C e 750°C, uma comparação entre as amostras ST, Sm1 e Sm5 é ilustrada na Figura 34. Como se pode observar, o espectro de emissão das amostras $ST:Sm^{3+}$, além dos picos característicos do dopante, mostrou ainda uma discreta banda larga centrada em aproximadamente 450 nm devido a emissão do titanato.

O espectro de excitação de uma amostra semelhante dopada com 1 mol % de Sm^{3+} calcinada em 550°C foi registrado fixando-se o comprimento de onda de emissão em 575 nm (figura não mostrada). Três picos principais foram observados no espectro sendo que dois deles (em 407 nm e em 479 nm) puderam ser associados ao íon Sm^{3+} conforme também o fizeram Kodaira *et al* [12] e De La Rosa *et al* [11] e o terceiro (uma banda larga numa faixa de comprimento de onda menor) foi associado ao ST.

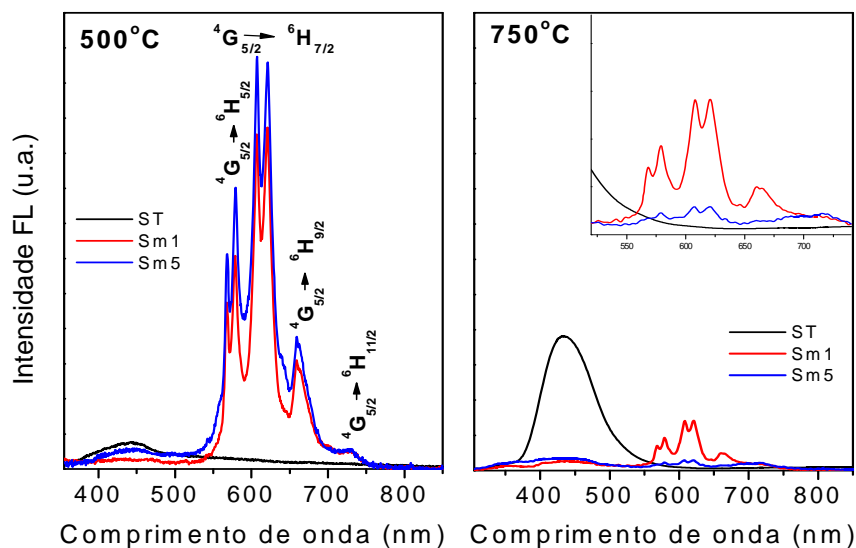


Figura 34 – Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 500°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{exc} = 350,7$ nm.

Portanto, considerando que haja absorção em 350,7 nm pela matriz e pelo dopante, as emissões de transições no íon Sm^{3+} observadas podem ser devidas também à excitação do mesmo por energia transferida da matriz. Ou seja, absorvendo a energia fornecida, a matriz emite e/ou transfere sua energia de excitação para íons Sm^{3+} que por sua vez a emitem em diferentes comprimentos de onda [11]. Sabe-se que para isso ocorrer as espécies envolvidas devem ter níveis excitados de energia aproximadamente iguais e também devem estar próximas o suficiente para uma probabilidade de transferência apreciável [136,137].

Como à medida que o ST se torna mais ordenado, observa-se apenas a emissão de banda larga em torno de 430 nm que é uma região de absorção do íon Sm^{3+} , então há uma considerável sobreposição espectral destas duas bandas e, portanto uma transferência de energia radiativa pode também ocorrer: energia do centro excitado do ST decai radiativamente, mas é reabsorvida pelo íon dopante, o que faz com que a emissão da matriz seja reduzida, prevalecendo a emissão própria do dopante [136].

As bandas finas nos espectros da Figura 34 são atribuídas à transição proibida de elétrons em níveis $4f^5$ do íon Sm^{3+} ; as estruturas observadas correspondem a divisões dos níveis eletrônicos devido ao efeito Stark causado pelo campo elétrico ao redor dos íons da matriz. Logo, as divisões destas linhas dependem do campo cristalino local da matriz cristalina na qual o íon dopante está inserido. Portanto, a análise destas estruturas pode ser usada como um traço pra investigar a natureza da matriz em que está inserido o íon terra-rara

[100]. No caso do íon Sm^{3+} , as bandas observadas são resultantes de transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ (onde $J = 5/2, 7/2, 9/2$ e $11/2$) as quais se dividem em um número máximo de $J + 1/2$ componentes indicando, nesta condição, que o íon ocupa um sítio de baixa simetria axial [12,100]. Os sinais emitidos mostraram picos em 568, 579, 607, 621, 641, 659 e 708 nm correspondentes às transições ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ e ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$.

A intensidade destas bandas foi maior para as amostras tratadas a 500°C onde a elevada concentração de dopante na amostra Sm5 levou a uma maior intensidade de emissão desta amostra com relação à amostra Sm1. Em 750°C , porém, a referida emissão é praticamente extinta, especialmente para a amostra Sm5. Tal efeito deve estar relacionando à supressão de emissão por temperatura e por concentração que favorece o processo de transferência de energia não radiativa devido às interações íon-íon. Além disso, o efeito de redução na eficiência quântica também tem sido observado quando o tamanho de partícula do material é reduzido e atribuído a *quenching* por defeitos de superfície [138].

Sabendo que diferentes energias de excitação irão investigar diferentes regiões da amostra, uma vez que esta energia seleciona o estado fotoexcitado inicial e governa a profundidade de penetração da luz incidente, espectros FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 foram também obtidos após excitação com um laser de íon argônio (488,0 nm) e encontram-se nas Figuras 35 e 36, abaixo.

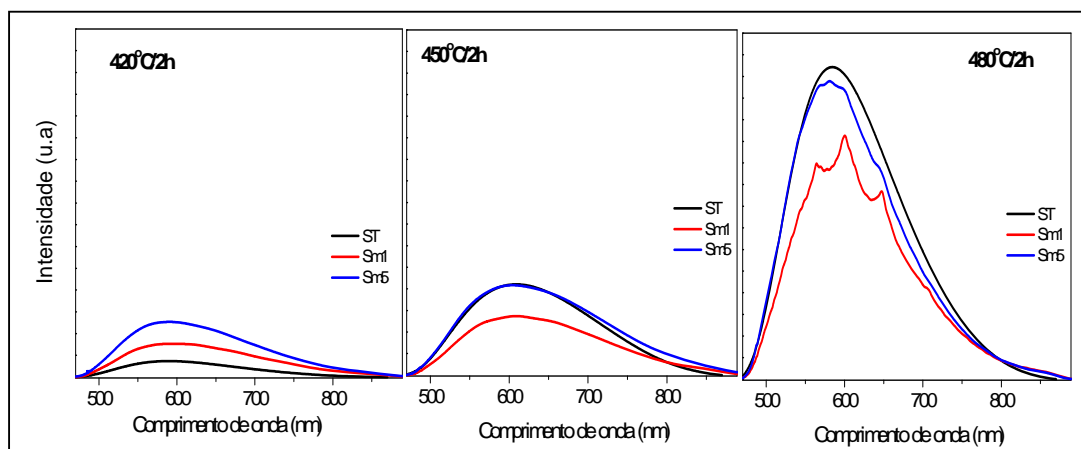


Figura 35 – Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 420°C , 450°C e 480°C durante 2 horas. $\lambda_{\text{exc}} = 488,0$ nm.

Comparando os espectros da Figura 35 com aqueles da Figura 33, obtidos sob excitação com luz de maior energia, observou-se que há diferenças significantes, especialmente para as amostras calcinadas em 450 e 480°C . Em 450°C nenhum pico

correspondente à emissão de Sm^{3+} pôde ser observado nos espectros das amostras Sm1 e Sm5 como o foram nas mesmas amostras excitadas com luz de maior energia e as formas dos picos se assemelham com aquela da amostra não dopada; em 480°C, aparecem picos discretos na banda alargada, mas também os espectros das três amostras são bem semelhantes.

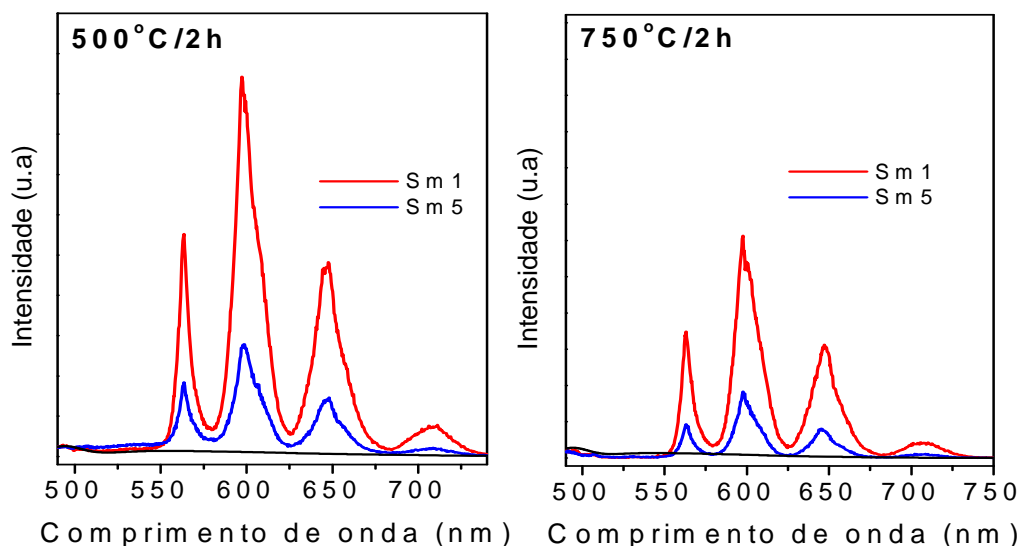


Figura 36 – Comparação entre os espectros de emissão FL das amostras ST, Sm1 e Sm5 tratados a 500°C e 750°C durante 2 horas. $\lambda_{\text{exc}} = 488,0 \text{ nm}$.

Observando agora o aspecto dos picos de emissão das amostras cristalinas na Figura 36 e comparando com aqueles observados na Figura 34, nota-se que utilizando uma maior energia de excitação algumas estruturas finas (desdobramentos) são observadas no primeiro caso enquanto que picos únicos, mais alargados, compõem o espectro de emissão sob excitação em menor energia.

Sabe-se que quanto maior o número de divisões observadas no espectro eletrônico de íons terras-raras, menor é a simetria local ao redor destes íons. Mas picos alargados também podem ser indicativos de ambiente com defeitos. Desse modo, sabendo que em semicondutores *band-gap* indireto, luz de energia superior ao *gap* penetra mais profundamente a estrutura do material, sendo pouco absorvida na superfície [69], os espectros das Figuras 33 e 34 revelam centros emissores localizados no bulk dos materiais, em um ambiente cristalino de simetria distorcida, conforme observado também nos resultados anteriores.

Da mesma forma, usando o mesmo raciocínio, os espectros obtidos sob excitação com

luz de menor energia (488 nm) apontam para centros localizados na superfície dos materiais, onde há uma considerável quantidade de defeitos determinantes para os aspectos das bandas de emissão verificados nas Figuras 35 e 36. Picos de emissão alargados foram também observados em espectros de $\text{BaTiO}_3:\text{Eu}^{3+}$ nanocristalino obtido pelo método sol-gel, indicando a ocorrência de diversos mecanismos de compensação de carga nos sistema [138].

Da literatura, sabe-se que a presença de defeitos inerentes influencia profundamente muitas propriedades eletrônicas e fotoinduzidas de um material com estrutura desordenada e ainda, que a fotoluminescência é uma das propriedades que fornece informações simultâneas sobre defeitos em níveis rasos e profundos e estados no *gap* em muitos destes materiais [139].

Baseado em estudos anteriores [140,141], a contribuição para a luminescência em estruturas desordenadas tem sido atribuída a defeitos aleatórios e não aleatórios carregados D^+ (D°) e/ou D^- (D'). De acordo com esta proposta, o centro aleatório D' forma um nível raso próximo à banda de valência de onde é possível capturar um buraco e, da mesma forma, o centro aleatório D° forma um nível raso próximo à banda de condução de onde ele pode capturar um elétron. Ao contrário, no caso de D^+ e D^- não-aleatório, ocorre uma maior distorção reticular local, a qual pode modificar sua energia de modo significativo e, portanto, é esperado que estes se localizem em estados profundos no *gap*. Essa idéia geral tem se mantido até hoje [66], entretanto a correlação precisa entre as transições fotoluminescentes e os defeitos presentes no material desordenado não tem sido inequívoca e como resultado, detalhes do processo luminescente nestes materiais ainda precisam ser mais bem compreendidos [140,142].

A adaptação desse modelo com a recente observação de *clusters* envolvendo espécies TiO_5 e TiO_6 em óxidos perovisquitais desordenados, tem sido objeto de estudo pelo mesmo grupo de pesquisadores já citado o que poderá levar a um maior entendimento sobre quais condições podem favorecer a um aumento efetivo na intensidade de emissão fotoluminescente desses materiais.

4.11 EPR

Espectroscopia de ressonância paramagnética nuclear é uma excelente ferramenta para identificar e monitorar espécies que possuem elétrons desemparelhados, portanto é adequada para identificar a presença de vacâncias de oxigênio mono-ionizadas. Também é uma técnica que possibilita a identificação de titânio trivalente na estrutura. Dessa forma, medidas de EPR foram também realizadas em amostras de ST, com e sem o dopante Sm.

Os espectros de pós das amostras Sm1 e Sm5, calcinados entre 480°C e 750°C, estão ilustrados nas Figuras 37 e 38, respectivamente.

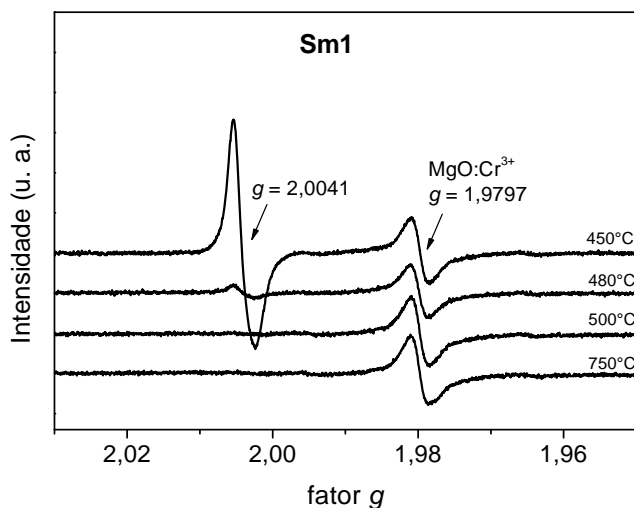


Figura 37 – Espectros de EPR dos pós de Sm1 calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.

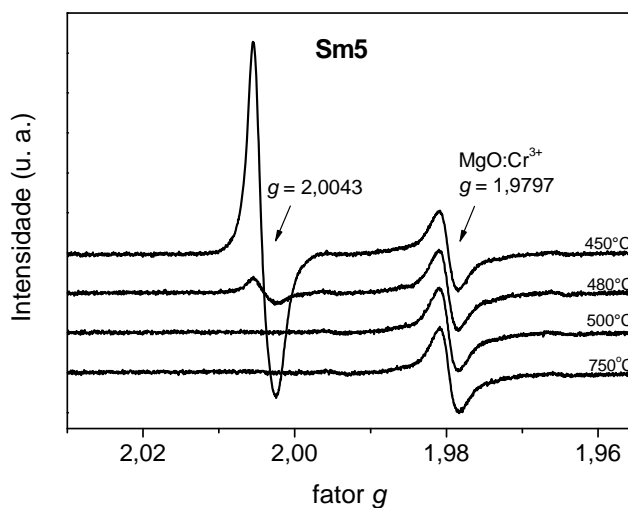


Figura 38 – Espectros de EPR dos pós de Sm5 calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.

Os resultados revelaram um sinal em $g \cong 2,0040$ para as amostras tratadas em 450°C e em 480°C o qual tem sido associado a vacâncias de oxigênio mono-ionizadas [143-145]. Este sinal bastante intenso nas amostras calcinadas em 450°C diminuiu acentuadamente nas amostras tratadas a 480°C, quando o grau de ordenação é maior e desapareceu nas amostras tratadas a 500°C e 750°C com elevada cristalinidade. Com isso, observou-se nos espectros que estruturas semelhantes, relacionadas a vacâncias de oxigênio, estão presentes na estrutura

desordenada do ST e que o aumento da cristalinidade suprime tais centros.

Este resultado reforça, portanto, a existência dos *clusters* associados a vacâncias de oxigênio mono-ionizadas, que têm sido evidenciados também em estudos teóricos de diversos óxidos perovisquitas e cuja presença está ligada à banda larga de emissão fotoluminescente observada para as amostras calcinadas entre 420 e 480°C.

Para o ST, como os estados intermediários estão ligados à presença de clusters TiO_5 – TiO_6 e SrO_{11} – SrO_{12} é esperado que os materiais com desordem estrutural apresentem os estados monoionizados $[\text{TiO}_5\text{V}_0^\bullet]$ e $[\text{SrO}_{11}\text{V}_0^\bullet]$. No caso das amostras dopadas, conforme já mencionado anteriormente, com a possibilidade de ocupação dos sítios do Ti e do Sr pelo Sm^{3+} , é também possível que existam os estados $[\text{SmO}_5\text{V}_0^\bullet]$ e $[\text{SmO}_{11}\text{V}_0^\bullet]$ o que aumentaria a quantidade de vacâncias deste tipo na estrutura dos materiais com uma maior quantidade de dopante. Os espectros das Figuras 37 e 38 também confirmam essa tendência conforme se pode verificar pelas maiores intensidades dos picos correspondentes à amostra Sm5.

Vale ressaltar que, embora qualitativos, estes resultados permitem estimar semiquantitativamente as referidas vacâncias uma vez que as medidas foram realizadas no mesmo dia e nas mesmas condições experimentais, inclusive com relação às massas das amostras.

Os espectros de EPR para as amostras não dopadas, obtidas nas mesmas condições da amostras dopadas analisadas anteriormente, estão ilustrados na Figura 39.

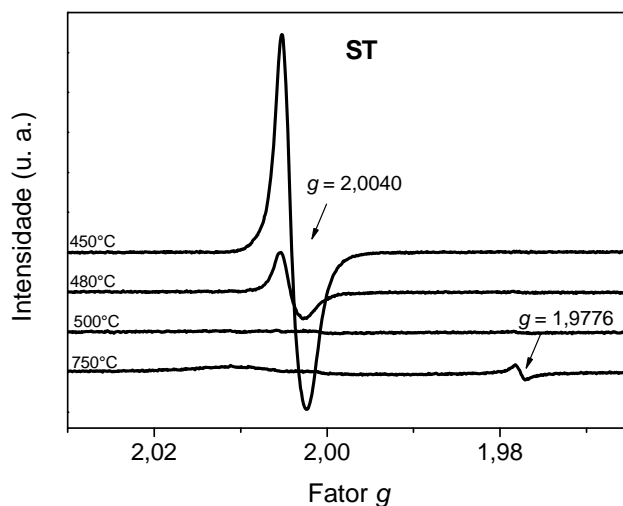


Figura 39 – Espectros de EPR dos pós de ST calcinados em 450, 480, 500 e 750°C/2 h.

O mesmo sinal em torno de $g = 2,0040$ foi observado para as amostras não dopadas, com elevada desordem estrutural, mas com relação às amostras cristalinas um outro sinal em $g = 1,9776$ apareceu no espectro da amostra calcinada em $750^{\circ}\text{C}/2$ h. Este sinal é atribuído a espécies Ti^{3+} [145,146] o que reforça os resultados de Raman e fotoluminescência da existência de imperfeições na estrutura cristalina do ST. Ti^{3+} associado a vacâncias de oxigênio complexas é um dos possíveis defeitos em ST cristalino, citado por alguns autores [44].

No espectro da amostra ST calcinada em 750°C , observou-se ainda um discreto “ombro” na região do campo próximo aonde se observa o sinal atribuído às vacâncias de oxigênio mono-ionizadas. Com isso, esta amostra foi novamente submetida a análises, porém em temperaturas criogênicas variando de 15 a 90K e os espectros revelaram um sinal complexo nesta região que poderá elucidar mais detalhadamente os defeitos inerentes à estrutura cristalina do ST. Mas isto demandaria um tempo maior de investigação, e por isso não será possível incluir os resultados neste estudo. Espécies Ti^{3+} associadas, portanto, localizadas abaixo da banda de condução em níveis rasos no *gap*, devem ter participação na fotoluminescência azul observada, à temperatura ambiente, nos pós de ST tratados a $750^{\circ}\text{C}/2$ h.

5 CONCLUSÕES

A síntese de pós de titanato de estrôncio não dopados ou dopados com íons Sm^{3+} , utilizando o método dos precursores poliméricos, resultou em materiais nanométricos, os quais puderam ser obtidos na forma cristalina em temperaturas ao redor de 500°C num tempo de calcinação de 2 horas.

A análise inicial por DXR revelou a presença da fase única SrTiO_3 nos materiais puros e dopados; carbonato de estrôncio foi formado com o envelhecimento da amostra, indicando uma instabilidade nos mesmos.

A inserção de Sm^{3+} em pequena quantidade (1 mol%) provocou um aumento da cela unitária do ST e em maior quantidade (5 mol%), causa uma discreta redução.

Cálculos de microdeformação indicaram que os materiais são isotrópicos, mas com um discreto desvio para a amostra Sm1. A ocupação do sítio do Ti pelo Sm, na rede do ST, é uma provável causa desse comportamento observado apenas nesta amostra. Cálculos de tamanhos de cristalito, corroborados por MET, revelaram uma diminuição de tamanhos na seqüência ST, Sm1, Sm5 evidenciando a ação do samário na inibição do crescimento das partículas.

As amostras dopadas apresentaram maior cristalinidade do que as não dopadas.

Duas bandas de emissão fotoluminescentes distintas foram observadas nos espectros das amostras de ST à temperatura ambiente sendo uma característica da estrutura desordenada do material e a outra própria do material cristalino com defeitos. Com a inserção do dopante, picos característicos de íons Sm^{3+} também foram observados em conjunto com as duas bandas associadas ao ST.

A desordem observada nos materiais foi relacionada à presença de espécies TiO_5 e SrO_{11} associadas a vacâncias de oxigênio monoionizadas. Tais espécies são responsáveis pela emissão vermelho-verde observada nos materiais amorfos.

Defeitos na rede cristalina foram relacionados com a mudança na densidade eletrônica em torno de átomos de titânio, o que levou à emissão de luz azul observada.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Estudar mais detalhadamente a fotoluminescência apresentada pelo titanato de estrôncio cristalino, na forma de pós de tamanhos nanométricos; investigar a presença de vacâncias de oxigênio monoionizadas na estrutura destas amostras, bem como a relação entre estas espécies e a emissão de luz azul observada à temperatura ambiente.
- b) Realizar um estudo da estabilidade dos pós de ST obtidos pelo método dos precursores poliméricos e,
- c) Obter heteroestruturas contendo ST e outros óxidos e testar em aplicações correntes.

REFERÊNCIAS

- 1 KUDO, A. Development of photocatalyst materials for water splitting. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 2, p. 197-202, 2006.
- 2 KATO, H.; KUDO, A. Visible-light-response and photocatalytic activities of TiO₂ and SrTiO₃ photocatalysts codoped with antimony and chromium. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 19, p. 5029-5034, 2002.
- 3 BURNSIDE, S. et al. Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: Increasing photovoltage through flatband potential engineering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 43, p. 9328-9332, 1999.
- 4 PODUS, L. P.; TARASENKO, L. M.; ALI, A. A. Determination of the unit-cell parameter of a SrTiO₃ crystal. **Inorganic Materials**, v. 24, n. 1, p. 78-80, 1988.
- 5 KULAGIN, N. A. et al. Spectra and radiation stability of SrTiO₃ single-crystals activated with 3d and 4f ions. **Optika I Spektroskopiya**, v. 50, n. 5, p. 888-892, 1981.
- 6 KAN, D. S. et al. Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 816-819, 2005.
- 7 SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- 8 RAO, C. N. R. Chemical synthesis of solid inorganic materials. **Materials Science and Engineering B - Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 18, n. 1, p. 1-21, 1993.
- 9 TISSUE, B. M.; BIHARI, B. Lanthanide luminescence as a probe of nanocrystalline materials. **Journal of Fluorescence**, v. 8, n. 4, p. 289-294, 1998.
- 10 DE LA ROSA-CRUZ, E. et al. Evidence of non-radiative energy transfer from the host to the active ions in monoclinic ZrO₂:Sm³⁺. **Journal of Physics D - Applied Physics**, v. 34, n. 14, p. L83-L86, 2001.
- 11 GONG, X. et al. Photoluminescence and upconversion optical properties of the CaS:Sm³⁺ nanocrystallites. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 20, p. 2875-2877, 1998.
- 12 KODAIRA, C. A. et al. Photoluminescence behavior of the Sm³⁺ and Tb³⁺ ions doped into the Gd₂(WO₄)₃ matrix prepared by the Pechini and ceramic methods. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 6, p. 890-896, 2004.
- 13 GRABNER, L. Photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review**, v. 177, n. 3, p. 1315-1323, 1969.
- 14 OKAMOTO, S.; KOBAYASHI, H.; YAMAMOTO, H. Effects of Al addition on photoluminescence properties in rare-earth ion-doped SrTiO₃. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 6, p. 2389-2393, 2000.

- 15 JONA, G.; SHIRANE, J. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, 1993. 402 p.
- 16 WHITE, W. B. Basic sciences of advanced ceramics. In: SÕMIA, S. (Ed.). **Handbook of advanced ceramics: processing and applications**. Amsterdam: Elsevier, 2003. v. 1, 1400 p.
- 17 WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid state chemistry: synthesis, structure and properties of selected oxides and sulfides**. New York: Chapman & Hall, 1993. 245 p.
- 18 COCKROFT, N. J.; WRIGHT, J. C. Local-charge and distant-charge compensation of Eu^{3+} ions in defect centers of SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 45, n. 17, p. 9642-9655, 1992.
- 19 KLIE, R. F. et al. Observation of oxygen vacancy ordering and segregation in Perovskite oxides. **Ultramicroscopy**, v. 86, n. 3-4, p. 289-302, 2001.
- 20 MULLER, D. A. et al. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO_3 . **Nature**, v. 430, n. 7000, p. 657-661, 2004.
- 21 OHTOMO, A.; HWANG, H. Y. A high-mobility electron gas at the $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterointerface. **Nature**, v. 427, n. 6973, p. 423-426, 2004.
- 22 YAMAMOTO, H.; OKAMOTO, S.; KOBAYASHI, H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications. **Journal of Luminescence**, v. 100, n. 1-4, p. 325-332, 2002.
- 23 CHANGLONG, J.; LIANG, J.; QIAN, Y. Solution route to semiconducting nanomaterials. In: TJONG, S. C (Ed.). **Nanocrystalline materials: their synthesis-structure-property relationships and applications**. Hong Kong: Elsevier, 2006. Cap. 1, p. 1-24.
- 24 SAGHI-SZABO, G.; COHEN, R. E.; KRAKAUER, H. First-principles study of piezoelectricity in PbTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 80, n. 19, p. 4321-4324, 1998.
- 25 FAUGHNAN, B. W. Photochromism in transition-metal-doped SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 4, n. 10, p. 3623-3636, 1971.
- 26 RAVEAU, B. The perovskite history: more than 60 years of research from the discovery of ferroelectricity to colossal magnetoresistance via high T-C superconductivity - Preface. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 35, n. 2-4, p. 171-173, 2007.
- 27 HASHIMOTO, S.; POLSEN, F. W.; MOGENSEN, M. Conductivity of SrTiO_3 based oxides in the reducing atmosphere at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, p. 232-236, 2007.
- 28 GALZERANI, J. C. **Estudo das transições de fase dos cristais de SrTiO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ por espalhamento Raman e espectroscopia no infravermelho**. 1980. 228 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1980.
- 29 KAHN, A. H.; LEYENDEC, A. J. Electronic energy bands in strontium titanate. **Physical Review A - General Physics**, v. 135, n. 5A, p. A1321-A1325, 1964.

- 30 CAPIZZI, M.; FROVA, A. Optical gap of strontium titanate (deviation from Urbach tail behavior). **Physical Review Letters**, v. 25, n. 18, p. 1298-1302, 1970.
- 31 SIHVONEN, Y. T. Photoluminescence photocurrent and phase-transition correlations in SrTiO₃. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 11, p. 4431-4435, 1967.
- 32 KNOTT, L. J.; COCKROFT, N. J.; WRIGHT, J. C. Site-selective spectroscopy of erbium-doped SrTiO₃, Sr₂TiO₄, and Sr₃Ti₂O₇. **Physical Review B**, v. 51, n. 9, p. 5649-5658, 1995.
- 33 AGUIRRE-TOSTADO, F. S. et al. Displacive phase transition in SrTiO₃ thin films grown on Si(001). **Journal of Vacuum Science and Technology A**, v. 22, n. 4, p. 1356-1360, 2004.
- 34 JOURDAN, M.; BLÜMER, N.; ADRIAN, H. Superconductivity of SrTiO_{3-δ}. **European Physical Journal B**, v. 33, p. 25-30, 2003.
- 35 FREDERIKSE, H. P. R.; THURBER, W. R.; HOSLER, W. R. Electronic transport in strontium titanate. **Physical Review A - General Physics**, v. 134, n. 2A, p. A442-A445, 1964.
- 36 WEBER, M. J.; SCHAUFEL, R. F. Vibronic spectrum of Eu³⁺ in strontium titanate. **Physical Review**, v. 138, n. 5A, p. A1544-A1551, 1965.
- 37 FLEURY, P. A.; WORLOCK, J. M. Electric-field-induced Raman scattering in SrTiO₃ and KTaO₃. **Physical Review**, v. 174, n. 2, p. 613-623, 1968.
- 38 NILSEN, W. G.; SKINNER, J. G. Raman spectrum of strontium titanate. **Journal of Chemical Physics**, v. 48, n. 5, p. 2240-2248, 1968.
- 39 REDFIELD, D.; BURKE, W. J. Fundamental absorption-edge of SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 6, n. 8, p. 3104-3109, 1972.
- 40 PINHEIRO, C. D. et al. The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO₃. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v. 77, n. 1, p. 81-85, 2003.
- 41 HASHIMOTO, S.; POULSEN, F. W.; MOGENSEN, M. Conductivity of SmO₃ based oxides in the reducing atmosphere at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1-2, p. 232-236, 2007.
- 42 ORHAN, E. et al. Combined experimental and theoretical study to understand the photoluminescence of Sr_{1-x}TiO_{3-x}. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 26, p. 9221-9227, 2004.
- 43 LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 1-11, 2008.
- 44 MOCHIZUKI, S.; FUJISHIRO, F.; MINAMI, S. Photoluminescence and reversible photo-induced spectral change of SrTiO₃. **Journal of Physics - Condensed Matter**, v. 17, p. 923-948, 2005.

- 45 HU, Y. et al. A new form of nanosized SrTiO₃ material for near-human-body temperature oxygen sensing applications. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 30, p. 11214-11218, 2004.
- 46 LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 68, n. 5, p. 1002-1007, 1989.
- 47 RHINE, W. E. ; BOWEN, H. K. An overview of chemical and physical routes to advanced ceramic powders. **Ceramics International**, v. 17, n. 3, p. 143-152, 1991.
- 48 CHAPUT, F.; BOILOT, J. P.; BEAUGER, A. Alkoxide hydroxide route to synthesize BaTiO₃-based powders. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 4, p. 942-948, 1990.
- 49 WOLD, A.; DWIGHT, K. Synthesis of oxides containing transition-metals. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 88, n. 1, p. 229-238, 1990.
- 50 SPRAGUE ELECTRIC COMPANY (United States). M. P. Pechini. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same form a capacitor**. US 3330697, 26 Aug. 1963, 11 July 1967.
- 51 BUDD, K. D.; PAYNE, D. A. Preparation of strontium titanate ceramics and internal boundary layer capacitors by Pechini method. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v. 32, p. 239-244, 1984.
- 52 TAI, L. W.; LESSING, P. A. Modified resin intermediate processing of perovskite powders . Part 1. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 502-510, 1992.
- 53 ZANETTI, M. S. **Filmes finos de SrTiO₃ obtidos através de precursores poliméricos**. 1997. 111 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
- 54 BLASSE, G; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994. 232 p.
- 55 GFROERER, T. H. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. In: MEYER, R. A. (Ed.). **Encyclopedia of analytical chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2000. p. 9209-9231.
- 56 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 10, p. 1046-1048, 1990.
- 57 KITTEL, C. **Introdução a física do estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. 573 p.
- 58 HUFNAGEL, T. C. Amorphous materials - finding order in disorder. **Nature Materials**, v. 3, n. 10, p. 666-667, 2004.

- 59 FIGUEIREDO, A. T. de. **Influência da ordem-desordem estrutural na fotoluminescência do CaTiO₃**. 2007. 95 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 60 LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium-titanate. **Physical Review B**, v. 33, n. 12, p. 8649-8656, 1986.
- 61 ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v. 70, n. 1, p. 93-96, 2000.
- 62 PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.
- 63 PIZANI, P. S. et al. Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 2, p. 253-255, 2002.
- 64 SOLEDADE, L. E. B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ - the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v. 75, n. 5, p. 629-632, 2002.
- 65 ORHAN, E. et al. Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 12, p. 2337-2340, 2005.
- 66 ZHANG, W. F. et al. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO₃. **Journal of Physics - Condensed Matter**, v. 11, n. 29, p. 5655-5660, 1999.
- 67 IHRIG, H.; HENGST, J. H. T.; KLERK, M. Conductivity-dependent cathodoluminescence in BaTiO₃, SrTiO₃ and TiO₂. **Zeitschrift Fur Physik B - Condensed Matter**, v. 40, n. 4, p. 301-306, 1981.
- 68 BLASSE, G. On the luminescence of SrTiO₃ and related titanates. **Materials Research Bulletin**, v. 18, n. 5, p. 525-528, 1983.
- 69 KAN, D. et al. Blue luminescence from electron-doped SrTiO₃. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 19, p. 1-3, 2006.
- 70 HWANG, H. Y. Perovskites: oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 803-804, 2005.
- 71 YAMAMOTO, H.; MAKISHIMA, S.; SHIONOYA, S. Vibronic structure in luminescence spectra of rare earth ions in SrTiO₃, BaTiO₃ and other perovskites. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 23, n. 6, p. 1321-1332, 1967.
- 72 RAMOS, S. M. M. et al. Thermal evolution and diffusion of Eu-implanted SrTiO₃. **Thin Solid Films**, v. 259, n. 1, p. 113-117, 1995.

- 73 KNOTT, L.; WRIGHT, J. C. Defect chemistry of rare earth doped strontium titanate. **Journal of Luminescence**, v. 60-61, p. 227-229, 1994.
- 74 OKAMOTO, S.; KOBAYASHI, H.; YAMAMOTO, H. Enhancement of characteristic red emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al addition. **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 10, p. 5594-5597, 1999.
- 75 KANG, Y. C. et al. Direct synthesis of strontium titanate phosphor particles with high luminescence by flame spray pyrolysis. **Materials Research Bulletin**, v. 37, n. 2, p. 263-269, 2002.
- 76 KIM, J. S. et al. Luminescence characteristics of SrTiO₃:Pr,Ga phosphor synthesized by sol-gel process. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 2029-2031, 2004.
- 77 ARAUJO, J. P. et al. Erbium implantation in strontium titanate. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B - Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 191, p. 317-322, 2002.
- 78 RIETVELD, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, part 2, p. 65-71, 1969.
- 79 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2004. 231 p. (Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748).
- 80 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, p. 210-221, 2001.
- 81 FINGER, L. W.; COX, D. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. **Journal of Applied Crystallography**, v. 27, part 6, p. 892-900, 1994.
- 82 STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, part 2, p. 281-289, 1999.
- 83 IONASHIRO, M. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial. São Paulo: Giz, 2005. v. 1, 80 p.
- 84 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- 85 ABDULLAH, K. M. et al. Semiconductor nanocrystalline – polymer composites. In: TJONG, S. C. **Nanocrystalline materials**: their synthesis-structure-property relationships and applications. Hong Kong: Elsevier, 2006. Cap. 9, p. 275-310.
- 86 KORTÜM, G. **Reflectance spectroscopy**: principles, methods and applications. Berlin: Springer, 1969. 366 p.
- 87 WANG, S. Y. et al. Raman spectroscopy studies of Ce-doping effects on Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 99, n. 1, 2006.

- 88 FARGES, F.; BROWN, G. E.; REHR, J. J. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts .1. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 60, n. 16, p. 3023-3038, 1996.
- 89 FARGES, F.; BROWN, G. E.; REHR, J. J. Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: comparison between theory and experiment. **Physical Review B**, v. 56, n. 4, p. 1809-1819, 1997.
- 90 COUTURES, J. P.; ODIER, P.; PROUST, C. Barium-titanate formation by organic resins formed with mixed citrate. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 7, p. 1849-1856, 1992.
- 91 ZOREL, H. E. et al. SrTiO₃ preparation through coprecipitation methods. **Materials Letters**, v. 42, n. 1-2, p. 16-20, 2000.
- 92 CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. Thermal-decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 11, p. 4738-4744, 1990.
- 93 PFAFF, G. Sol-gel synthesis of strontium-titanate powders of various compositions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 3, n. 7, p. 721-724, 1993.
- 94 SILVA, M. R. S. et al. Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO₃ precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 731-735, 2007.
- 95 CHANG, H. Y.; LIU, K. S.; LIN, I. N. Conventional and microwave sintering studies of SrTiO₃. **Journal of Materials Research**, v. 10, n. 8, p. 2052-2059, 1995.
- 96 POTH, J.; HABERKORN, R.; BECK, H. P. Combustion-synthesis of SrTiO₃ - Part II. Sintering behaviour and surface characterization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 6, p. 715-723, 2000.
- 97 PETZELT, J. et al. Dielectric, infrared, and Raman response of undoped SrTiO₃ ceramics: evidence of polar grain boundaries. **Physical Review B**, v. 64, n. 18, p. 1-8, 2001.
- 98 MAKOVEC, D.; SAMARDZIJA, Z.; KOLAR, D. Solid solubility of cerium in BaTiO₃. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 123, n. 1, p. 30-38, 1996.
- 99 OKAMOTO, S.; YAMAMOTO, H. Emission from BaTiO₃ : Pr³⁺ controlled by ionic radius of added trivalent ion. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 8, p. 5492-5494, 2002.
- 100 MAKISHIMA, S. et al. Luminescence spectra of Sm³⁺ in BaTiO₃ host lattice. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 20, n. 12, p. 2147-2151, 1965.
- 101 OHNUMA, K. et al. Occupational sites of Sm in BaTiO₃ analyzed by Rietveld method and EXAFS. **Ferroelectrics**, v. 332, p. 7-11, 2006.
- 102 STOKOWSK, S. E.; SCHAWLOW, A. L. Spectroscopic studies of SrTiO₃ using impurity-ion probes. **Physical Review**, v. 178, n. 2, p. 457-464, 1969.

- 103 MA, Q. et al. Novel class of aeschynite structure LaNbTiO_6 -based orange-red phosphors via a modified combustion approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 111, p. 12693-12699, 2007.
- 104 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordinate compounds**. 4th ed. New York: John Wiley, 1986. 484 p.
- 105 SHEN, Y. X.; T; LI, T; YANG K. Tungsten and nitrogen co-doped TiO_2 nano-powders with strong visible light response. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 83, p. 177-185, 2008.
- 106 WAKIM, F. G. Hydrogen and deuterium in SrTiO_3 single crystals. **Journal of Chemical Physics**, v. 49, n. 8, p. 3738-3739, 1968.
- 107 AMORES, J. M. G. et al. Preparation, characterization and surface structure of coprecipitated high-area $\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) powders. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 5, p. 879-886, 1996.
- 108 BAIKOV, Y. M; SHALKOVA, E. K. Hydrogen in perovskites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 97, n. 1, p. 224-227, 1992.
- 109 LAST, J. T. Infrared-absorption studies on barium titanate and related materials. **Physical Review**, v. 105, n. 6, p. 1740-1750, 1957.
- 110 BEZRODNA, T. et al. Pyridine- TiO_2 surface interaction as a probe for surface active centers active. **Applied Surface Science**, v. 214, n. 1-4, p. 222-231, 2003.
- 111 NARAYANAN, P.; VEDAM, K. Raman spectrum of strontium titanate. **Zeitschrift Fur Physik**, v. 163, n. 1, p. 158-164, 1961.
- 112 DU, Y. L.; CHEN, G.; ZHANG, M. S. Investigation of structural phase transition in polycrystalline SrTiO_3 thin films by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 130, n. 9, p. 577-580, 2004.
- 113 PETZELT, J. et al. Polar grain boundaries in undoped SrTiO_3 ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 15, p. 2681-2686, 2001.
- 114 RIMAI, L.; PARSONS, J. L. Evidence for presence of a first order Raman spectrum in high temperature phase of SrTiO_3 . **Solid State Communications**, v. 5, n. 5, p. 387-390, 1967.
- 115 WU, X. E.; WU, D. J.; LIU, X. J. Negative pressure effects in SrTiO_3 nanoparticles investigated by Raman spectroscopy. **Solid State Communications**, v. 145, n. 5-6, p. 255-258, 2008.
- 116 NOZAWA, S.; IWAZUMI, T.; OSAWA, H. Direct observation of the quantum fluctuation controlled by ultraviolet irradiation in SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 72, n. 12, p.1-4, 2005.

- 117 YAMAMOTO, T.; MIZOGUCHI, T.; TANAKA, I. Core-hole effect on dipolar and quadrupolar transitions of SrTiO₃ and BaTiO₃ at TiK edge. **Physical Review B**, v. 71, n. 24, p. 1-4, 2005.
- 118 VEDRINSKII, R. V. et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics - Condensed Matter**, v. 10, n. 42, p. 9561-9580, 1998.
- 119 RAVEL, B.; STERN, E. A. Temperature and polarization dependent XANES measurements on single crystal PbTiO₃. **Journal de Physique IV**, v. 7, n. C2, p. 1223-1224, 1997.
- 120 ITIE, J. P. et al. X-ray absorption spectroscopy on titanate perovskites at the TiK edge. **High Pressure Research**, v. 26, n. 4, p. 325-330, 2006.
- 121 DE LAZARO, S. et al. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 11, p.1-3, 2007.
- 122 FIGUEIREDO, A. T. de. et al. Correlation among order-disorder, electronic levels, and photoluminescence in amorphous CT : Sm. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 12, p. 2904-2911, 2006.
- 123 STEWART, S. J. et al. Influence of N-doping on the structure and electronic properties of titania nanoparticle photocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 33, p. 16482-16486, 2006.
- 124 PADRO, D. et al. Variations of titanium interactions in solid state NMR-correlations to local structure. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 51, p. 13176-13185, 2002.
- 125 TAKAHASHI, Y. et al. Visible orange photoluminescence in a barium titanosilicate BaTiSi₂O₇. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 15, p. 1-3, 2006.
- 126 DE HAART, L. G. J.; DEVRIES, A. J.; BLASSE, G. On the photoluminescence of semiconducting titanates applied in photoelectrochemical cells. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 291-300, 1985.
- 127 MENG, J. F. et al. Photoluminescence in nanocrystalline BaTiO₃ and SrTiO₃. **Physics Letters A**, v. 205, n. 1, p. 72-76, 1995.
- 128 CAMPOS, A. B. et al. Mechanisms behind blue, green, and red photoluminescence emissions in CaWO₄ and CaMoO₄ powders. **Applied Physics Letters**, v. 91, n. 5, p. 1-3, 2007.
- 129 CAVALCANTE, L. S. et al. Intense violet-blue photoluminescence in BaZrO₃ powders: a theoretical and experimental investigation of structural order-disorder. **Optics Communications**, v. 281, n. 14, p. 3715-3720, 2008.
- 130 LONGO, V. M. et al. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO₃: Joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, n. 10, p. 2191-2202, 2008.

- 131 VANHEUSDEN, K. et al. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 10, p. 7983-7990, 1996.
- 132 KELLENDONK, F.; BLASSE, G. Luminescence and energy-transfer in $\text{EuAl}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$. **Journal of Chemical Physics**, v. 75, n. 2, p. 561-571, 1981.
- 133 PONTES, F. M. et al. The role of network modifiers in the creation of photoluminescence in CaTiO_3 . **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 1, p. 227-233, 2003.
- 134 MESTRIC, H. et al. Iron-oxygen vacancy defect association in polycrystalline iron-modified PbZrO_3 antiferroelectrics: multifrequency electron paramagnetic resonance and Newman superposition model analysis. **Physical Review B**, v. 73, n. 18, p. 1-10, 2006.
- 135 KROGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids. **Solid State Physics - Advances in Research and Applications**, v. 3, p. 307-435, 1956.
- 136 BLASSE, G.; BRIL, A. Photoluminescent efficiency of phosphors with electronic transitions in localized centers. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 115, n. 10, p. 1067-1075, 1968.
- 137 DELUCA, J. A. An introduction to luminescence in inorganic solids. **Journal of Chemical Education**, v. 57, n. 8, p. 541-545, 1980.
- 138 BADR, Y.; SALAH, A.; BATTISHA, I. K. Effect of europium ion concentrations on the photoluminescence emission of nano-crystalline BaTiO_3 prepared by sol-gel technique. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 34, n. 3, p. 219-226, 2005.
- 139 KASTNER, M.; ADLER, D.; FRITZSCHE, H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 37, n. 22, p. 1504-1507, 1976.
- 140 STREET, R. A.; MOTT, N. F. States in gap in glassy semiconductors. **Physical Review Letters**, v. 35, n. 19, p. 1293-1296, 1975.
- 141 DAVIS, E. A. **Topics in applied physics: physics of amorphous semiconductors**. Berlin: Springer, 1979. p. 41.
- 142 QIAN, L. et al. Study of the visible-excitation luminescence of NTA- $\text{TiO}_2(\text{AB})$ with single-electron-trapped oxygen vacancies. **Applied Physics A - Materials Science & Processing**, v. 80, n. 8, p. 1801-1805, 2005.
- 143 SERWICKA, E.; SCHLIERKAMP, M. W.; SCHINDLER, R. N. Localization of conduction-band electron in polycrystalline TiO_2 study by electron-spin-resonance. **Zeitschrift fur Naturforschung section A - A Journal of Physical Sciences**, v. 36, n. 3, p. 226-232, 1981.
- 144 SERWICKA, E. Electron-spin-resonance study on the interaction of water-vapor with polycrystalline TiO_2 under illumination. **Colloids and Surfaces**, v. 13, n. 4, p. 287-293, 1985.

145 BYKOV, I. P. et al. Investigation of chromium impurities charge - state and chemical-bonds in PLZT Ceramic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 7, p. 919-923, 1995.

146 VOLODIN, A. M.; CHERKASHIN, A. E.; ZAKHARENKO, V. S. Formation of O₂-ion-radicals on reduced anatase - influence of adsorbed CO on the stabilization of O₂. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 11, n. 2, p. 107-111, 1979.