

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{La}$

Lucas Angelini Deltreggia

Prof. Dr.
Alexandre
Mesquita

Rio Claro (SP)

2017

539

Deltreggia, Lucas Angelini

D366s

Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrTiO₃: síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição SrTiO₃ / Lucas Angelini Deltreggia. - Rio Claro, 2017
29 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Trabalho de conclusão de curso (licenciatura - Física) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física moderna. 2. Materiais luminescentes. 3. Dopagem por terra-rara. 4. Luminescência. 5. Método dos precursores poliméricos. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

Lucas Angelini Deltreggia

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES DE
COMPOSIÇÃO $\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{La}$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Licenciado em Física.

Rio Claro - SP

2017

LUCAS ANGELINI DELTREGGIA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES DE
COMPOSIÇÃO $\text{SrTiO}_3:\text{Pr,La}$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de
Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Licenciado em Física.

Comissão Examinadora

_____ (orientador)

RioClaro, _____ de _____ de _____.

Assinaturadoaluno

assinaturadoorientador

Agradecimentos

Agradeço o meu orientador, professor Dr. Alexandre Mesquita, por toda paciência, apoio e ensinamentos necessários para a construção deste trabalho. Meu muito obrigado também, as agências de fomento, FAPESP e CAPES pelo apoio estrutural do laboratório e pela bolsa de iniciação científica que tive no início deste projeto.

Meu muito obrigado por todos os professores que passaram pela minha carreira acadêmica até agora, em especial os professores de minha banca, Giovani Gozzi e Luiz Antonio Barreiro, por disponibilizarem seu tempo e compartilhar suas experiências comigo.

Agradeço a meus pais, Antonio Carlos Deltreggia e Marinês Angelini Deltreggia, pelo apoio e paciência de me acompanharem por todos esses anos, meus familiares e meus amigos que sempre me ajudaram nas horas que precisei, em especial, Guilherme Kubo Ribeiro.

Serei eternamente grato a minha namorada, Flávia Marcorin de Oliveira, sem ela, eu e este trabalho não seríamos nada.

Agradeço ao pessoal do laboratório de materiais cerâmicos, à Maria Inês Bernardi pelas medidas das técnicas de DRX e luminescência, a Manuel Roncon pelas medidas de energia dispersiva, ao professor Fábio Simões de Vicente pelas medidas de emissão e aos técnicos de laboratório do departamento de física.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. ASPECTOS TEÓRICOS	9
2.1 Luminescência	9
2.2 Luminescência do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$	10
2.3 SrTiO_3	10
2.4 Método dos precursores poliméricos	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS	14
3.1 Materiais	14
3.2 Síntese das amostras	14
3.3 Técnicas de caracterização de difração de raio X	15
3.4 XAS	16
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
4.1 Caracterização estrutural por difração de raio X	18
4.2 Caracterização por espectroscopia de absorção de raio X	22
4.3 Caracterização da fotoluminescência	24
5. CONCLUSÃO	26
6. REFERÊNCIAS	28

RESUMO

O Titanato de Estrôncio, SrTiO_3 , é um material de estrutura perovskita que tem sido aplicado como luminóforo. Já é sabido pela literatura que a incorporação de íons terra rara no sítio ocupado pelo Sr provocam mudanças significativas nas suas propriedades estruturais e produzem efeitos luminescentes na faixa do visível. Porém, poucos trabalhos reportam a inserção de La no sítio do Sr, no que diz respeito às características estruturais e luminescentes desse composto. Desta forma, o presente trabalho estuda as propriedades fotoluminescentes apresentadas pela matriz à base de Titanato de Estrôncio, dopada com Praseodímio (Pr) e Lantânio (La). O material foi sintetizado pelo método dos precursores poliméricos, que se mostrou efetivo para a preparação da caracterização estrutural desejada. A técnica de difração de raio X permitiu identificar que todas as amostras apresentam-se na fase cristalina e exibem simetria ortorrômbica. Foi possível constatar, através da espectroscopia de absorção de raio X na borda K do Ti, a ocorrência de maior simetria do Ti em relação aos átomos de O ao seu redor quando aumentada a temperatura de calcinação e que a substituição de íons no sítio do Sr não altera tal simetria. Nos espectros de luminescência observou-se que o aumento da densidade de defeitos estruturais favorece o aumento da intensidade de emissão de luz em função da concentração de La, uma vez que, tal inserção provoca vacâncias no material que contribuem para a melhora na emissão de espectroluminoso.

Palavras-chave: SrTiO_3 . Dopagem por terra-rara. Luminescência.

ABSTRACT

The Strontium Titanate, SrTiO₃, is a material of perovskite structure that has been applied as a luminophore. It is already known in the literature that the incorporation of rare earth ions in the site occupied by Sr provoke significant changes in its structural properties and produce luminescent effects in the visible range. However, few studies report the insertion of La in the Sr site, with respect to the structural and luminescent characteristics of this compound. In this way, the present work studies the photoluminescent properties presented by the matrix based on Strontium Titanate, doped with Praseodymium (Pr) and Lanthanum (La). The material was synthesized by the polymeric precursor method, which proved effective for the preparation of the desired structural characterization. The X-ray diffraction technique allowed to identify that all the samples are present in the crystalline phase and exhibit orthorhombic symmetry. It was possible to observe, through the X-ray absorption spectroscopy at the edge K of the Ti, the occurrence of greater Ti symmetry with respect to the O atoms around it when the calcination temperature was increased and that the substitution of ions at the Sr site does not change such symmetry. In the luminescence spectra it was observed that the increase of the density of structural defects favors the increase of the intensity of light emission as a function of the concentration of La, since such insertion causes vacancies in the material that contribute to the improvement in the emission of light spectrum.

Key-words: SrTiO₃. Rare earth doping. Luminescence.

1.INTRODUÇÃO

A busca por inovações tecnológicas sempre fez parte da vida do homem, visando sempre o aprimoramento de processos ou produtos que influenciam direta ou indiretamente a vida cotidiana. Dentre os vários aspectos possíveis para alcançar essa busca, o estudo dos materiais nanoestruturados tem ganhado destaque, devido a suas mais variadas aplicações no ramo da tecnologia, como por exemplo, na fabricação de displays, diodos emissores de luz (LED) e monitores de tela plana[1].

A emissão luminescente desses materiais é dependente de diversos fatores, de modo que se atribui ao fenômeno de luminescência a influência da estequiometria, o íon dopante e sua concentração, a matriz hospedeira e o íon terra-rar emissor e o uso de diferentes métodos de síntese [2]. Assim, em princípio, a eficiência da emissão luminescente pode ser melhorada alterando no material, características decorrentes desses fatores.

De acordo com a literatura, um material promissor para este tipo de aplicação é o composto nanoestruturado titanato de estrôncio (SrTiO_3) substituído por praseodímio[3]. Tem sido mostrado na literatura que a substituição de íons Pr^{3+} nos sítios ocupados por Sr, formando o sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$, causa mudança nas propriedades estruturais e luminóforas. A dopagem do material com íons Pr causa defeitos na rede, favorecendo a emissão luminescente do material, com um pico de luminescência centrado em 621 nm, próximo do vermelho [4].

Este trabalho teve por o preparo e análise das propriedades luminóforas da matriz $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ com a substituição do elemento La no sítio do Sr. Pelo fato de ser uma substituição heterovalente (La^{3+} no lugar de Sr^{2+}), é esperada a formação de vacâncias de Sr, originando distorções estruturais influenciando nas propriedades luminescentes.

Para a caracterização estrutural foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raio X (DRX) e espectroscopia de absorção de raio X e, após esse estudo, foram investigados os efeitos das mudanças estruturais na luminescência. Para a síntese das amostras foi utilizado o Método dos Precursores Poliméricos por se tratar de um processo simples, rápido e que permite um alto grau de controle estequiométrico. Sob tratamento térmico formamos materiais homogêneos, verificamos a influência dos dopantes e do nível de ordem-desordem estrutural na fotoluminescência das amostras.

2 ASPECTOS TEÓRICOS

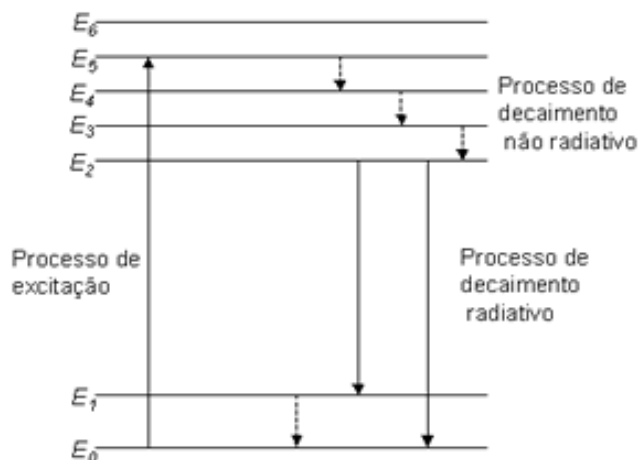
2.1 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é conhecido como sendo o fenômeno que envolve a emissão de energia na forma de radiação eletromagnética (luz) quando um elétron passa de um estado excitado (instável) para o estado fundamental (estável). Tal fenômeno pode ser observado em compostos orgânicos e inorgânicos, em todas as fases da matéria, ocorrendo usualmente na região da luz visível, mas podendo ocorrer também, no infravermelho e ultravioleta.

A figura 1 ilustra o processo de excitação e emissão de um material hipotético. Temos que o estado fundamental é representado por E_0 e os estados excitados são representados por E_1 a E_5 . Quando o material encontra-se estável apenas o estado fundamental é ocupado. Após a excitação, em que a energia pode ser proveniente de um feixe de elétrons, uma reação química ou por uma voltagem elétrica, os elétrons são ativados, por exemplo, para o nível E_5 . Os intervalos de energia entre os níveis adjacentes de E_2 a E_5 são pequenos, enquanto que o intervalo entre E_2 e E_1 é grande.

Quando o intervalo entre um nível excitado e o mais próximo adjacente é pequeno, o material excitado tende a apresentar um decaimento não radiativo pela emissão de fóton, liberando energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico superior para o estado fundamental, pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o material é excitado para o nível E_5 , este perde energia na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo dos níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então o material decai radiativamente do nível 2, emitindo um fóton alcançando o nível 1 ou 0. Se o material decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental E_0 [5].

Figura 1. Representação do processo de excitação e emissão de um material hipotético.



2.2 LUMINESCÊNCIA DO $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$

O (titanato de estrôncio) SrTiO_3 substituído por Pr^{3+} ($\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$) também apresenta propriedades luminescentes interessantes que o tornam um possível candidato em aplicações como material luminóforo [6]. Assim como para o $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$, há emissão no vermelho em cerca de 612 nm é atribuída à transição 4f-4f do estado excitado 1D_2 para o estado fundamental 3H_4 de íons de Pr^{3+} [6]. De acordo com Fujiwara *et al.* em um estudo comparando redes de CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3 , com a incorporação de Pr^{3+} substituindo Ca^{2+} no CaTiO_3 pode ser emitida forte luz vermelha, sem adição de quaisquer potenciadores uma vez que o próprio CaTiO_3 tem uma estrutura cristalina distorcida devido a “tilts” nos octaedros de Ti, além de emissão mais intensa que os outros compostos de estrutura perovskita [6].

2.3 SrTiO_3

O composto SrTiO_3 (STO) é uma perovskita muito conhecida por apresentar uma estrutura cúbica ideal. Nela, os cátions Sr^{2+} estão localizados nos vértices do cubo, o cátion Ti^{4+} encontra-se no centro do cubo e os ânions O^{2-} localizam-se no centro de cada uma das faces do quadrilátero (figura 2), formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO_6) ligados

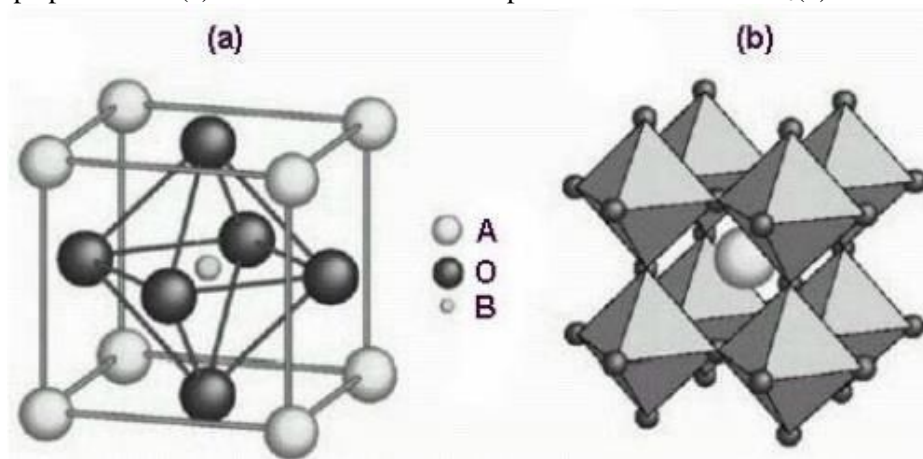
pelos vértices [8]. Sendo assim, como os cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} ocupam os sítios A e B da representação química ABO_3 , respectivamente, o Sr^{2+} está coordenado por doze íons de oxigênio e o Ti^{4+} por seis íons de oxigênio.

Quanto a suas propriedades luminóforas, a criação de vacâncias na estrutura STO pode modificar significativamente suas propriedades elétricas [8,9]. Uma vacância é gerada quando um íon (no presente trabalho, Sr) é substituído por íon de La. Na ausência de defeitos o composto STO puro é considerado um semicondutor tipo-n com um band-gap variando de 3,2 a 3,4 eV[9,10].

Além de possuir ótimas propriedades físicas e químicas e ser um composto de estrutura perovskita simples com uma célula unitária cúbica ideal e simples de ser estudada, o interesse no composto STO é devido também a sua potencial aplicação industrial e tecnológica. Dentre estas aplicações estão, a utilização como sensores de gás [12,13], varistor [14, 15], células solares [16, 17] e demasiadamente utilizado como substrato para deposição de filmes finos de perovskitas[18].

Por tais aplicações e propriedades luminescentes, o STO passou a ser cada vez mais estudado, buscando maneiras de melhorar suas características, como ocorrido quando há criação de vacâncias na matriz, auxiliando sua propriedade luminófora[3].

Figura 2. Representação esquemática da célula unitária de um composto do tipo ABO_3 de estrutura tipo perovskita (a) e a mesma visualizada a partir dos octaedros BO_6 (b).

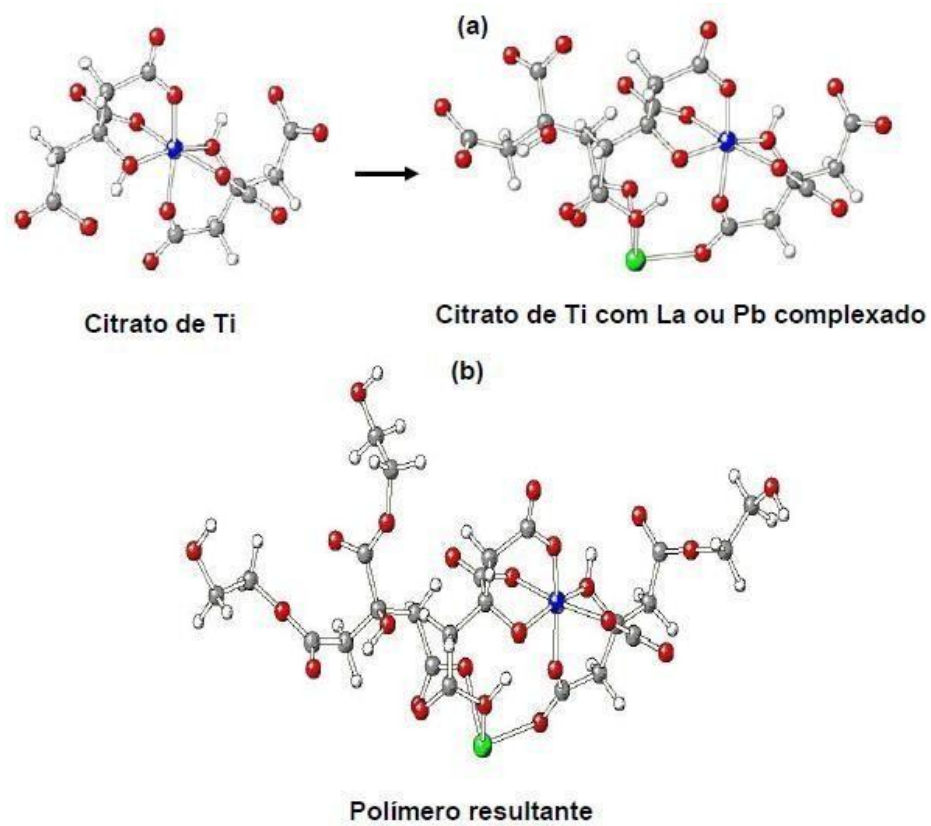


2.4 MÉTODO DOS PRECURSORES POLIMÉRICOS

O método conhecido como método dos precursores poliméricos (também conhecido como Pechini modificado) é utilizado para a fabricação de materiais na forma de pó [19]. O método consiste em formar uma cadeia polimérica por meio de uma reação de esterificação. Na queelação, ocorre substituição dos grupos nitratos, carbonatos ou acetatos, por grupos citratos em solução aquosa através de um ácido carboxílico, em geral ácido cítrico (agente quelante), formando um citrato metálico. É adicionado um álcool, como o etilenoglicol, a esta solução (agente polimerizante). Por meio da reação de esterificação, ocorre a formação de uma cadeia orgânica, onde os íons são distribuídos aleatoriamente, como resultado das várias reações entre o grupo hidroxila e o grupo ácidocarboxílico.

Após a formação do composto e, a fim da eliminação de material orgânico e água, essa resina polimérica sofre um tratamento térmico entre 300 °C e 400 °C. Desta forma, durante o processo de calcinação, os íons presentes no material são oxidados para a formação da fase desejada. Por permitir alto controle estequiométrico, além de ser um processo simples e de baixo custo, o método dos precursores poliméricos mostra-se vantajoso em relação a outros métodos de síntese de materiais nanoestruturados [20]. A figura 3 ilustra o processo do método Pechini para o composto $Pb_{1-x}La_xTiO_3$; o citrato metálico resultante da complexação do ácido cítrico com metais (a) e poliéster após reação de esterificação do citrato com etilenoglicol (b). As esferas azuis representam os átomos de Ti, as brancas os átomos de H, as vermelhas os átomos de O, as cinzas os átomos de C e as verdes os átomos de La ou Pb.

Figura 3. Esquema representativo do método dos precursores poliméricos para a estrutura $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ [16].



3 MATERIAISEMÉTODOS

3.1 Materiais

Os materiais utilizados para a preparação das amostras podem ser visualizados na tabela 1.

Tabela 1. Reagentes com suas fórmulas, pureza e marca, usados na preparação das amostras.

Reagente	Fórmula	Pureza	Marca
Etilenoglicol puro	HOCH ₂ CH ₂ OH	Max impureza 0,5%	Synth
Ácidocítrico	C ₆ H ₈ O ₇	99,5%	Synth
Ácidonítrico	HNO ₃	65%	Vetec Aldrich
Óxido de praseodímio	Pr(NO ₃) ₃	99,9%	Alfa Aesar
Nitrato de lantânio	La(NO ₃) ₃ · 6H ₂ O	99%	Vetec
Carbonato de Estrôncio	Cl ₂ Sr.6H ₂ O	99%	Aldrich
Isopropóxido de titânio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	98%	Aldrich
Nitrato de alumínio	Al(NO ₃) ₃ . 9H ₂ O	98%	Vetec

3.2 SÍNTESE DASAMOSTRAS

As amostras de SrTiO₃:Pr,La foram obtidas pelo método dos precursores poliméricos (MPP). Esse método tem-se mostrado um processo adequado para a síntese dos materiais, pois são reportados maiores efeitos luminescentes do SrTiO₃:Pr em escala nanométrica e com os elementos constituintes desorganizados na amostra [21]. No processo de síntese, o citrato de titânio foi obtido pela dissolução do isopropóxido de titânio em solução aquosa de ácido cítrico, sob agitação e temperatura próxima a 70 °C. Após a homogeneização da solução de citrato de Ti, carbonato de estrôncio foi adicionado lentamente, e posteriormente foi adicionado La(NO₃)₃·6H₂O. Em seguida foi adicionado o precursor do íon terra-rara de interesse, Pr(NO₃)₃, previamente em ácido nítrico. A fim de promover a polimerização do citrato, através da reação de poliesterificação, foi adicionado etilenoglicol e a solução foi mantida em agitação. A razão em massa entre o ácido cítrico e o etilenoglicol foi fixada como 60/40 (razão em massa). Cloreto de Estrôncio Cl₂Sr.6H₂O, isopropóxido de titânio [Ti(OC₃H₇)₄], óxido de praseodímio Pr₂O₃, nitrato de lantânio hexahidratado etilenoglicol C₂H₆O₂ e ácido cítrico C₆H₈O₇ foram utilizados como materiais.

A resina polimérica obtida foi calcinada a 400°C por 2 horas para a obtenção do “puff”. O material livre de matéria orgânica foi desaglomerado e submetido a tratamento térmico a 500, 600 e 700°C por 2 horas. Assim, foram preparadas amostras do sistema $\text{Sr}_{1-3/2(x+y)}\text{La}_x\text{Pr}_y\text{TiO}_3$ ($\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{La}$) afim de avaliar se a adição de defeitos na estrutura do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ através de vacâncias de Ca devido a incorporação trivalente de íons La^{3+} que também levaria a distorção nos octaedros de O resultando em maior intensidade de emissão. Foram preparadas amostras como segue na tabela:

Tabela 2. Códigos a partir das diferentes dopagens do SrTiO_3

x	y	código
0	0	ST
0,05	0	STL5
0,1	0	STL10
0,05	0,01	STLP5
0,1	0,01	STLP10

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DA DIFRAÇÃO DE RAIO-X

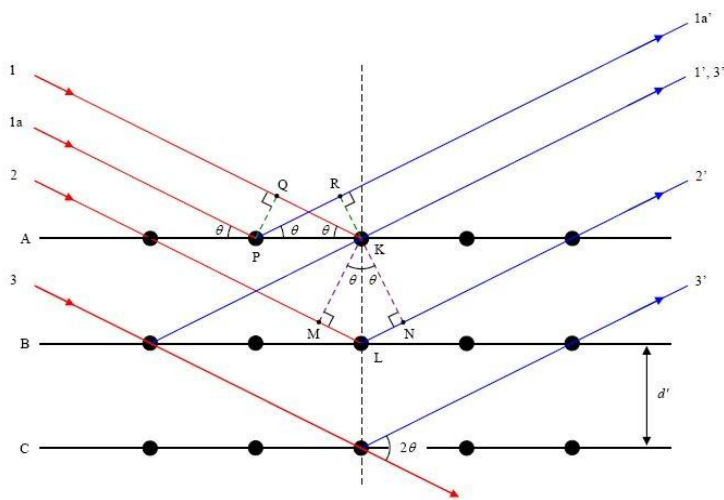
A difração de raios X é uma das técnicas de caracterização estrutural mais importante e presente na ciência dos materiais. Através da aceleração de feixes de elétrons contra um alvo metálico é produzida uma forma de radiação eletromagnética com pequeno comprimento de onda, da ordem do espaçamento atômico dos sólidos. Sua interação com a matéria produz padrões de difração que possibilita identificação e caracterização em materiais. Podemos assim obter dados do arranjo dos átomos através do fenômeno de interferência construtiva e destrutiva regida pela lei de Bragg (equação 1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, d é a distância planar de uma célula e θ o ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Na figura 4 é mostrado o esquema de difração de Bragg considerando os planos formados por átomos ordenados.

Figura 4. Representação geométrica da difração em sólidos.



Na figura 4 os feixes em vermelho representam o raio X incidindo na amostra onde A, B e C são os planos cristalinos formados pela ordenação dos átomos. Os raios em azul representam a emissão de onda eletromagnética após a interação com a matéria. Como resultados dessa interação são produzidas interferências que poderão ser construtivas ou destrutivas.

Neste trabalho, a técnica de DRX foi utilizada para caracterizar as amostras obtidas em temperaturas de calcinação com composições diferentes, todas em forma de pó, possibilitando o estudo da estrutura cristalina a longa distância podendo assim ser determinados os parâmetros de rede e tamanhos dos cristais.

A técnica de difração de raios x foi empregada utilizando um difratômetro de pó Rigaku Ultima 4 (radiação Cu-K α , $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) e um detector por cintilação. Os dados foram obtidos com passo de $0,02^\circ$.

3.4 XAS

A espectroscopia de absorção de raios x (XAS) representa a relação entre o coeficiente de absorção $\mu(E)$ de raio X em função da energia da radiação incidente. Quando um material é atravessado por um feixe de fótons de raios X, a intensidade do raio incidente I_0 , decresce dependendo das características de absorção do material irradiado. Esse decréscimo dI para um dado material é dado por (equação 2):

$$dI = -\mu(E)I dx$$

onde dx é a trajetória da radiação que atravessa o material. Integrando a equação acima sobre a espessura total x , obtém-se a lei de Beer-Lambert (equação 3):

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

onde I é a intensidade transmitida pela amostra.

O espectro de absorção de raios x fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consistenaexcitaçãodeelétronlocalizadosemníveis1sou2patravezdaabsorçãoderaios

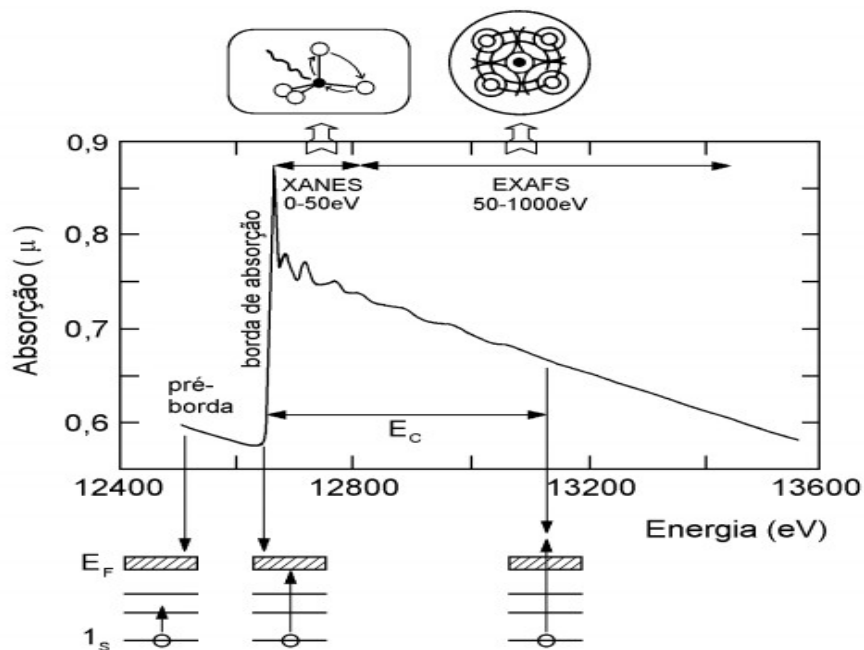
x. O espectro XAS pode ser dividido em três regiões principais:

1. Região de pré-borda (pré-edge): refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições tem poucas probabilidades e, portanto, produz somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;
2. Borda de absorção (edge): região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
3. Transições para o estado contínuo: corresponde a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado para o fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:
 - 3.1. Região do XANES (*X-ray absorption near edge structure*): compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem de distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido no átomo absorvedor;
 - 3.2. Região de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*): a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um

absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis [21]. No presente trabalho, não foram feitas análises de EXAFS, pois as pequenas oscilações correspondentes ao nível de energia eram muito próximas das encontradas para o La, assim, não se poderia identificar com clareza os resultados obtidos.

A figura 5 mostra o espectro de absorção de raio X indicando a transição atômica associada a cada região.

Figura 5. Representação esquemática do espectro de absorção de raio X e das transições eletrônicas correspondentes às características do espectro [21].



4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização estrutural por difração de raio X

A seguir são apresentados os resultados obtidos pelas técnicas de difração de raio X, espectroscopia de absorção de raio X e fotoluminescência. Na sequência, são feitas discussões dos dados apresentados.

As figuras 6, 7, 8, 9 e 10 mostram os difratogramas das amostras ST, SLT5, SLT10, SLTP5 e SLTP10, respectivamente, nas temperaturas de calcinação 500, 600 e 700 °C. Os

dados obtidos mostram que o nível de desorganização da estrutura diminui de acordo com o aumento da temperatura, ou seja, o material se encontra amorfo em 500 °C e cristalino nas temperaturas de 600 e 700°C. É possível observar os picos dos planos cristalográficos na temperatura de 700°C correspondem à estrutura característica do SrTiO₃ com simetria cúbica [22]. Para esta temperatura de calcinação, não são observadas a formação de fases espúrias independentemente da quantidade de La ou Pr.

Figura 6. Difração de raio X para o titanato de estrôncio puro.

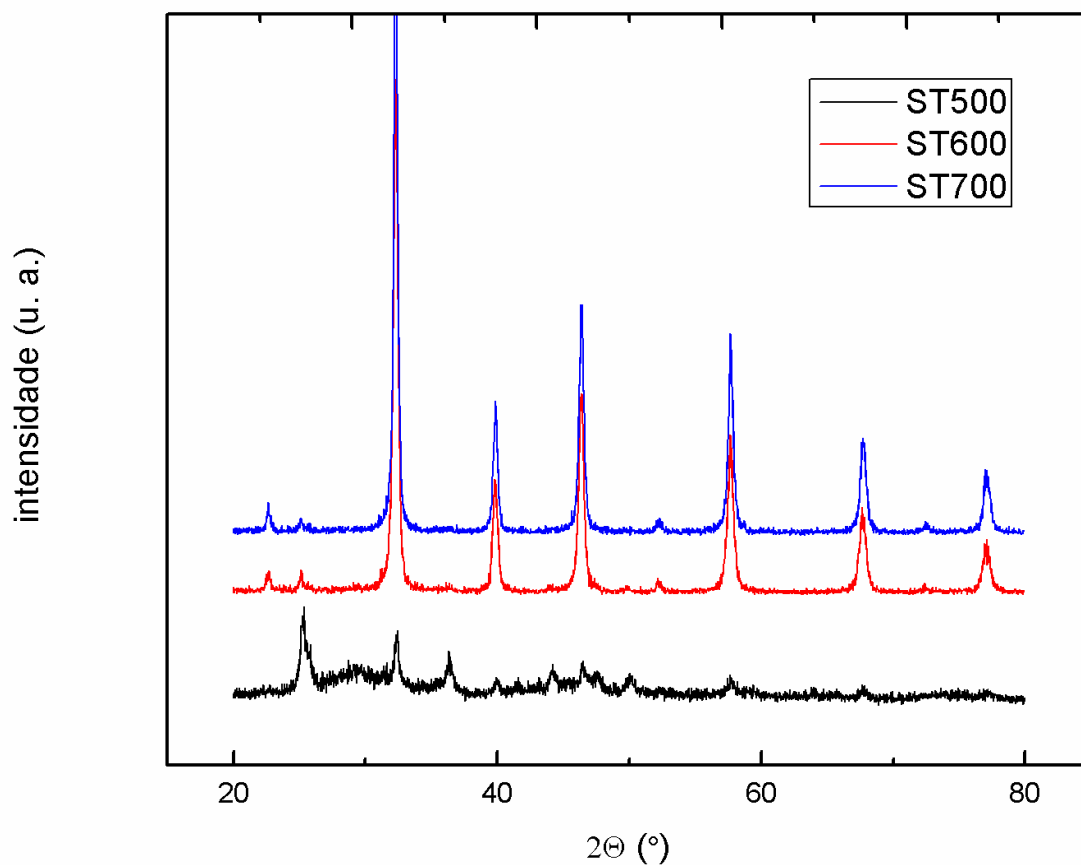


Figura 7. Difração de raio X para a Titanato de Estrôncio com 5% de La.

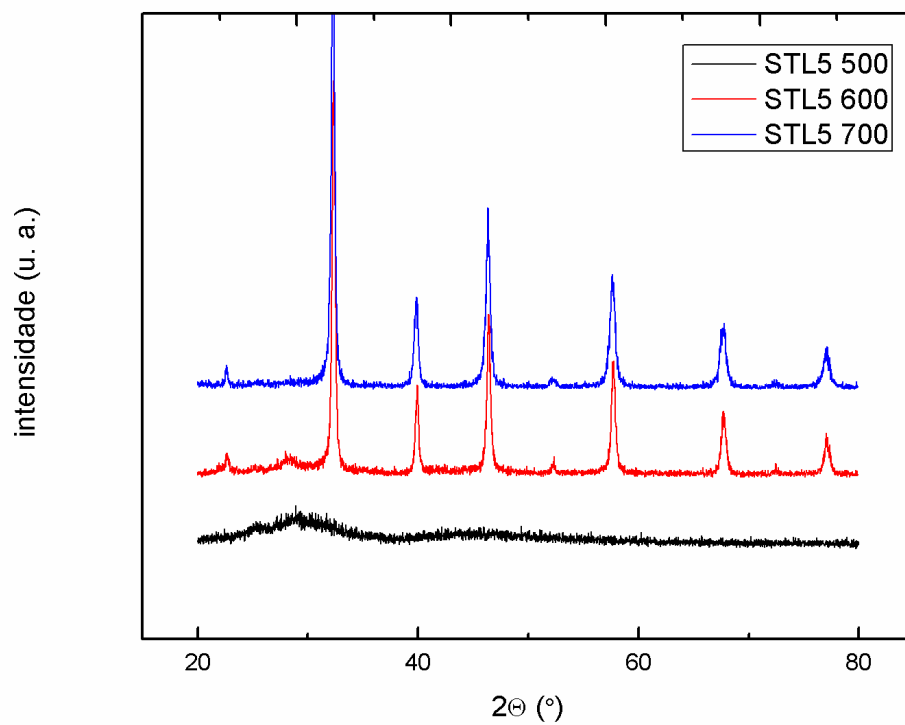


Figura 8. Difração de raio X para o Titanato de Estrôncio com 10% de La.

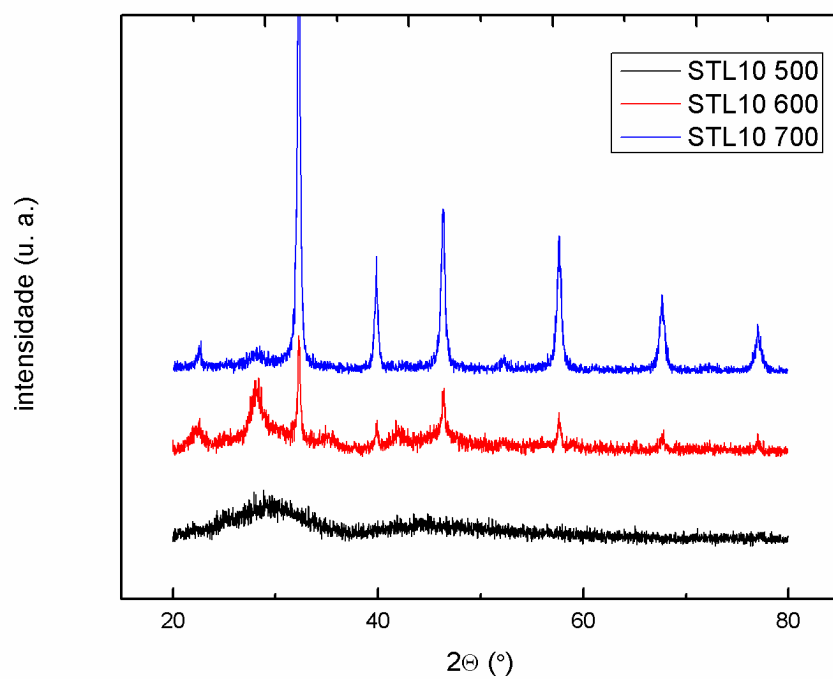


Figura 9. Difração de raio X para o Titanato de Estrôncio com 1% de Pr e 5% de La.

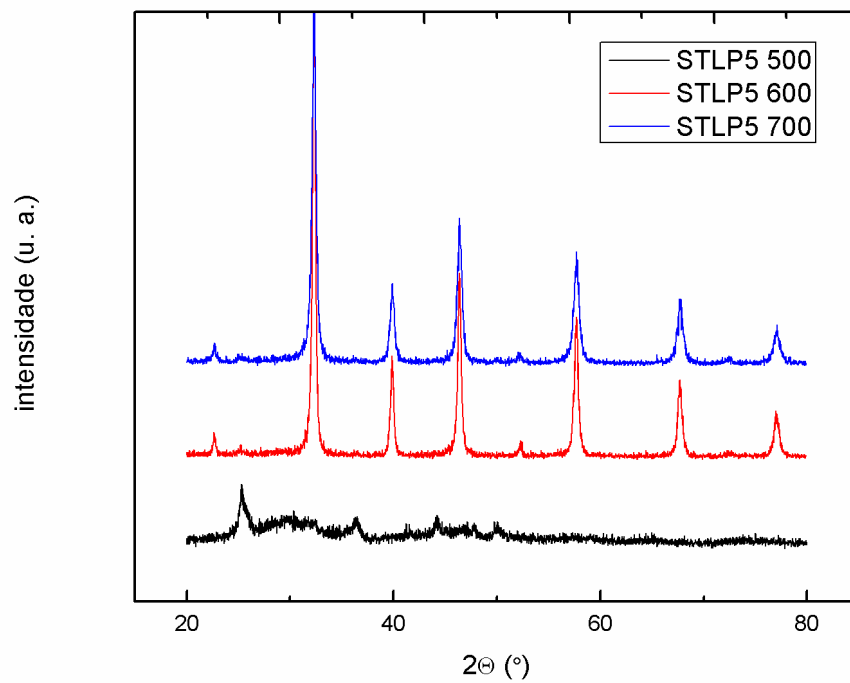
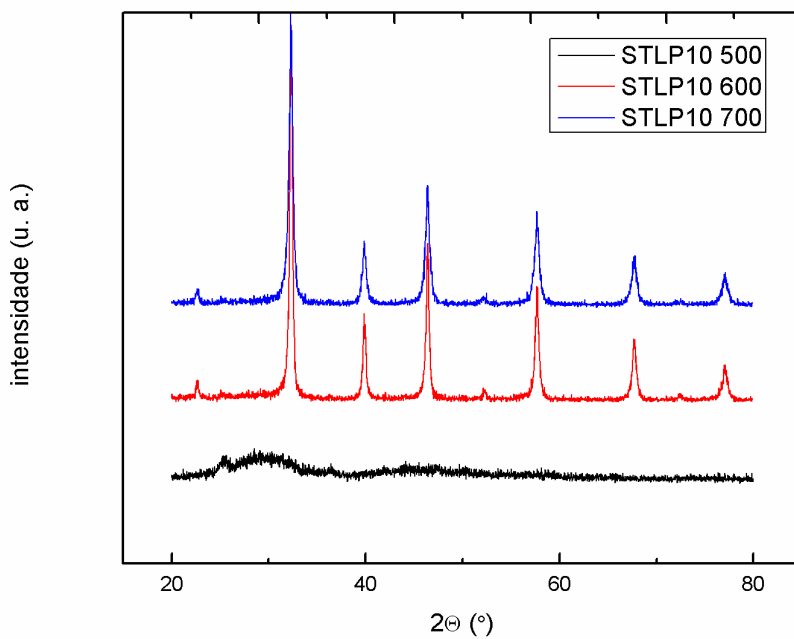


Figura 10. Difração de raio X para o Titanato de Estrôncio com 1% de Pr e 10% de La.



4.2 Caracterização por espectroscopia de absorção de raioX

A figura 11 mostra o espectro XANES na borda K do átomo de titânio medidos entre 4910 e 5200 eV para as composições ST “puro” nas temperaturas de 400, 500, 600 e 700 °C. Já a figura 12, mostra o espectro XANES, também na borda K do titânio, para as composições ST “puro”, SLT5, SLT10, SLTP5, SLTP10, todos a temperatura de calcinação 700 °C. A região de pré- borda de borda K para alguns óxidos de metais de transição é caracterizada por algumas transições de vários eV antes da borda de absorção. Quanto maior for a intensidade destes picos indica que o ambiente local do átomo de Ti é não centrossimétrico o qual distorce a configuração octaédrica [23]. A intensidade também tem sido atribuída a clusters de coordenação de cinco átomos O (TiO_5) aglomerados [23].

A análise do resultado apresentado na figura 12 mostra que, no estado amorfo, o material encontra-se desorganizado, como, de acordo com a literatura, formação da coordenação TiO_5 , enquanto ao elevar a temperatura é observado uma maior simetria em torno do átomo de titânio, formando o sistema TiO_6 [22]. Esses resultados estão em bom acordo com os difratogramas de raios X, que mostraram que as amostras são amorfas quando calcinadas a 500°C.

Para as amostras calcinadas a 700 °C, é observada uma maior intensidade da região de pré-borda à medida em que se vai aumentando a concentração de Pr e La. Como não é esperada a formação de vacâncias de O com a substituição heterovalente de La por Sr, esse aumento na intensidade é atribuído a distorção nos octaedros TiO_6 decorrentes da formação de vacância de Sr.

Figura 11. Espectro XANES na borda K do titânio para o ST “puro”.

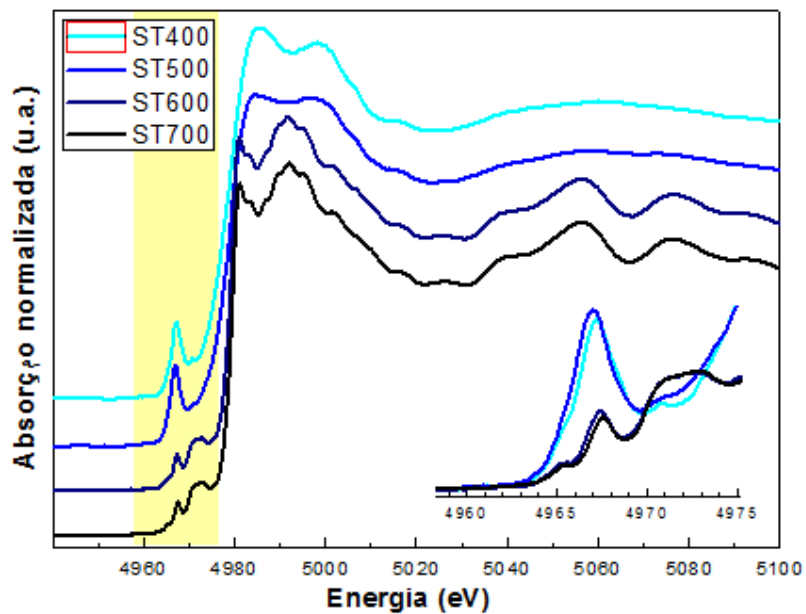
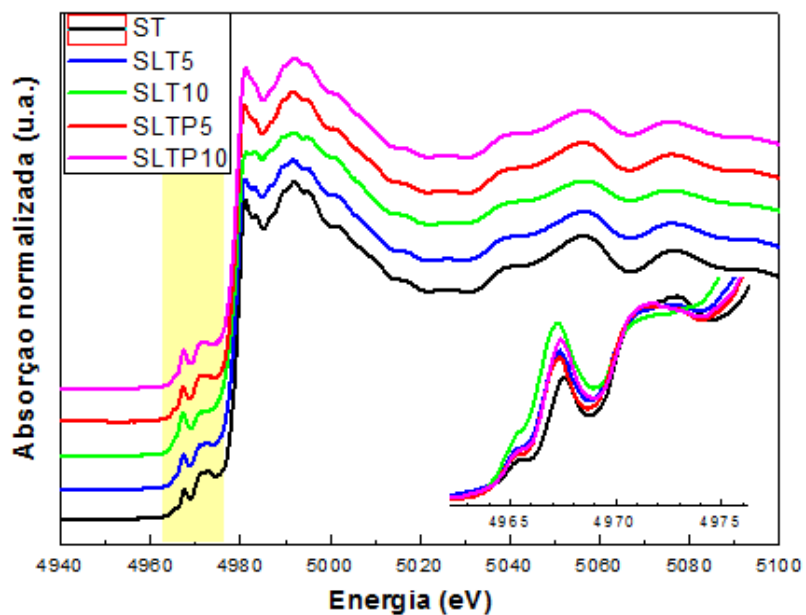


Figura 12. Espectro XANES na borda K do titânio para as composições ST, SLT5, SLT10, SLTP5 e SLTP10.



4.3 Caracterização da fotoluminescência

Na sequência são apresentados os espectros de luminescência para as diferentes composições e temperaturas de calcinação. Na figura 13 mostra-se o espectro do SrTiO_3 “puro” para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C e observa-se o efeito da temperatura de calcinação de 500 °C para a fotoluminescência, ocorrendo emissão em toda a faixa da luz visível, em decorrência do material apresentar-se com alta densidade de defeitos e a perda desta característica quando o material apresenta-se cristalino. Como mostraram os espectros XANES e os difratogramas de raios X, amostras calcinada a 500 °C são amorfas e com formação de clusters TiO_5 . Tem sido relatado na literatura que a formação de clusters TiO_5 gera formação de defeitos o quais são responsáveis pela luminescência na faixa do visível [24]. À medida que o material se cristaliza, formando TiO_6 , não há essa emissão, coerente com o fato de que o SrTiO_3 puro não apresenta luminescência por não apresentar defeitos do tipo originado por clusters TiO_5 .

Nas Figuras 14 e 15 são mostrados também espectros de luminescência para amostras tratadas a 500, 600 e 700 °C de composição STL5 e STL10, respectivamente. Com a adição de La, vemos que os efeitos luminescentes assemelham-se com a da matriz pura. Quando é inserido Pr nas amostras observa-se a emissão característica dessa terra rara no vermelho devido as transições eletrônicas na camada f [2]. A Figura 16 mostra espectros de luminescência para as amostras STLP5 e STLP10. Constata-se a emissão centralizada próxima de 612 nm com o material na forma cristalina. Verifica-se também que com o aumento da concentração de La, a intensidade de emissão é aumentada. De acordo com Fujiwara *e tal.* em um estudo comparando redes de CaTiO_3 , SrTiO_3 e BaTiO_3 , com a incorporação de Pr^{3+} substituindo Ca^{+2} no CaTiO_3 pode ser emitida luz vermelha intensa, sem adição de quaisquer potenciadores uma vez que o próprio SrTiO_3 tem uma estrutura cristalina distorcida devido a “tilts” nos octaedros de Ti [24]. Como mostrado pelos espectros XANES, à medida que se aumenta a concentração de La, há um aumento na distorção dos octaedros TiO_6 . Assim, o aumento da concentração de La e por consequência a formação de vacâncias de Sr origina distorção nos octaedros TiO_6 e aumentando, portanto, a intensidade de emissão típica de transições eletrônicas na camada f do Pr.

Figura 13. Luminescência do ST “puro” nas temperaturas 500, 600 e 700°C.

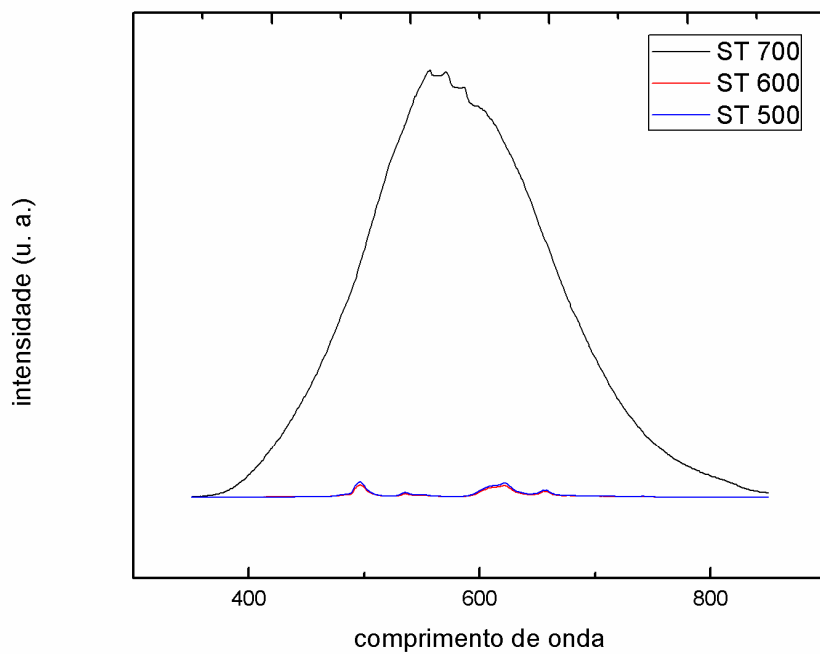


Figura 14. Luminescência do titanato de estrôncio com 5% de La, nas temperaturas 500, 600 e 700°C.

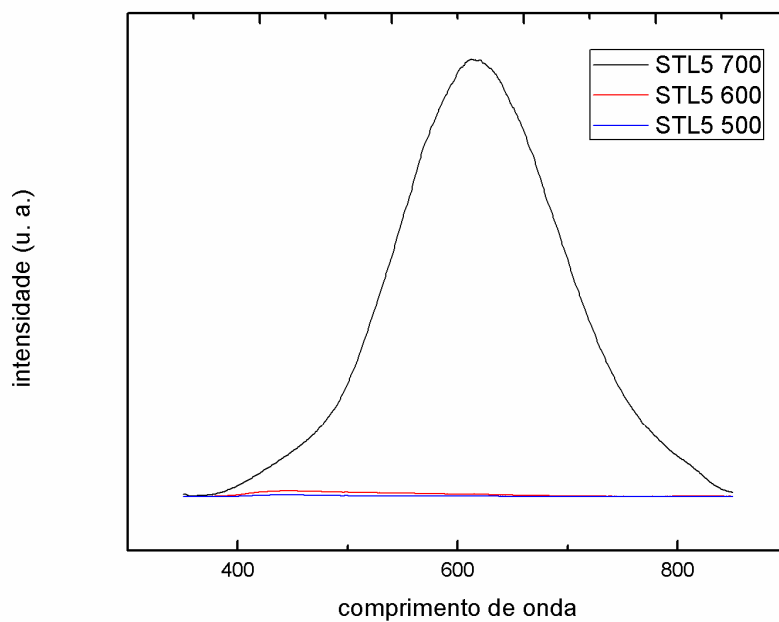


Figura 15. Luminescência do titanato de estrôncio com 10% de La, nas temperaturas 500, 600 e 700°C.

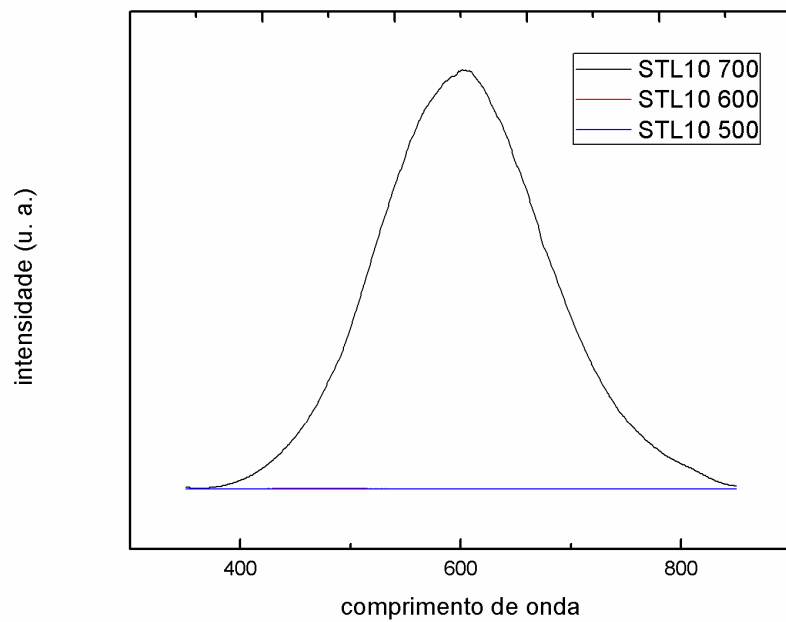
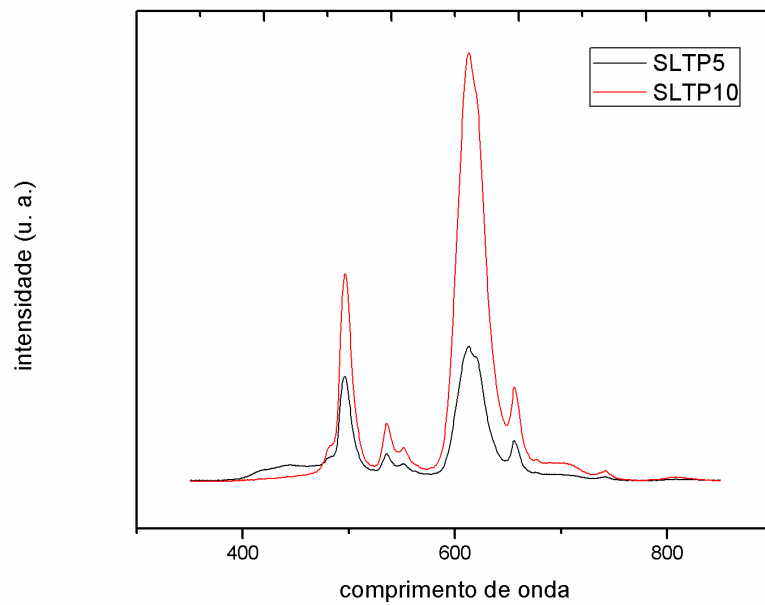


Figura 16. Luminescência do titanato de estrôncio com 5 e 10% de La e 1% de Pr, na temperatura de 700°C.



5 CONCLUSÃO

O trabalho apresentado teve como objetivo verificar propriedades estruturais do composto SrTiO_3 : Pr, La (Titanato de Estrôncio dopado, em diferentes concentrações, de Prazeodímio e Lantânio), sintetizado pelo método dos precursores poliméricos e avaliar o efeito de composição e da temperatura de calcinação na fotoluminescência desse composto. O método utilizado mostrou-se eficiente à formação da amostra, pois, além de rápido e permitir um controle estequiométrico das amostras, produziu material cristalino na fase característica do Titanato de Estrôncio. Foram constatados que o aumento da densidade de defeitos estruturais e a formação cristalina do material favorecem o aumento de efeitos fotoluminescentes.

As medidas de fotoluminescência realizadas mostraram uma emissão centrada em 612 nm, que é típica da transição $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ dos íons Pr^{3+} , havendo assim, aumento na intensidade do pico resultante, devido à diminuição da concentração de Pr^{3+} e inserção de íons nos sítios da matriz. Este acréscimo está relacionado à desordem causada pela incorporação de La na estrutura e diminuição da concentração do íon terra rara. Propriedades estruturais foram estudadas através das medidas de XANES, constatando que o Ti torna-se simétrico em relação aos átomos de O com o aumento da temperatura de calcinação nestesimetria.

Os resultados obtidos para a luminescência das amostras estudadas corroboram com a literatura, que defeitos no arranjo molecular do material provocam acréscimos na intensidade de emissão do SrTiO_3 dopado com impurezas.

A composição que apresentou maior intensidade de luminescência foi a amostra de STLP10 à temperatura de 700°C onde há incorporação de dopantes de Sr e Ti simultaneamente. Por fim, podemos concluir que a dopagem de íons terra-rara, bem como La na matriz do composto SrTiO_3 favorece o aumento das propriedades luminescentes do material, sendo assim, de boa utilidade para as aplicações tecnológicas, além de ser um material de fácil obtenção e de ser nanoestruturado.

6. REFERÊNCIAS

1. Tsao, J.Y.; Saunders, H.D.; et al. Solid-state lighting: an energy-economics perspective. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 43, n. 35, p. 354001, 2010.
2. Pereira, S.C.; Paranhos, M.M.; et al. Emissão luminescente no titanato de cálcio dopado com íons de terras-raras. **Cerâmica (Sao Paulo)**, v. 60, n. 353, p.77–82,2014.
3. Devejara, P. B., Avadhani, D. N., Prashantha, S. C., Nagabhushana, H., Sharma S. C., Nagabhushana, B. M., Nagaswarupa, H. P., Premkumar, H. B. MgO: Eu³⁺ red nanophosphor: low temperature synthesis and photoluminescence properties. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 46-52,2014.
4. Bhagya, N. P., Prashanth, Hari Krishina, R., Nagabhushana, B. M., Raveendra, R. S. Photoluminescence studies of Eu³⁺ activated SrTiO₃ nanophosphor prepared by solution combustion approach, **Optik optics, international journal for light and electron optics**, n. 9, v. 121,2010
5. Andreasson, B.P. **Oxygen vacancies in SrTiO₃: An X-ray absorption study.** (Dissertation). ETH Zurich, University of Gothenburg, Sweden, p.114,2009.
6. Nunes, P, Fortunato, E., Tonello, P., Vilarinho and R. Martins, **International Journal Inorganic Materials**, n. 3, v. 1125,2001.
7. Schooley, J. F.; et al. Dependence of superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO₃. **Physical Review Letters**, V. 14, N.9, P.305,1965.
8. Kanemitsu, Y.; Yamada, Y. light emission from SrTiO₃. **Physical Status Solid B-Basic Solid State Physics**, v. 248, n.2,p.416-421,2011.
9. Hwang, H. Y. Perovskites – Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p.803-804, 2005.
10. Yamada, Y.; Kanemitsu, Y. Band-to-band photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 82, n.12, p.103,2010.
11. Hu, Y.; ET AL. Nanosized metal-oxide semiconducting SrTiO_{3-x} oxygen gas sensors for low-temperature application. **Ieee Sensors Journal**, v. 6, n. 6, p. 1389-1394, 2006.
12. Hara, T.; Ishiguro, T. Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. **Sensors and Materials Science-Materials in Electronics**, v. 14, n. 8, p. 483-486,2003
13. Li, J. Y.; ET AL. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1-3, p.367-370,2004.
14. Zhang, Z. Y., ET AL. The preparation and electrical properties of SrTiO₃-based capacitor-varistor Double-function ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1-3, p.367-370,2004.
15. 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.
16. Jin, K. X.; et al. Tunable photovoltaic effect solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO₃. **Aip Advances**, v. 2, n. 4, p.042131,2012.
17. Assmann, E.; et al. Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO₃. **Aip Advances**, v. 2, n. 4, p.042131,2012.

18. Mesquita, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala nanométrica, p.135,2007.
19. Silva, F. L., Síntese e caracterização do composto $SrTiO_3$ e $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas, Tese de doutorado, Universidade de São Paulo,2013.
20. Zhang, X.; Zhang, J.; et al. Enhanced red phosphorescence in nanosized $CaTiO_3:Pr^{3+}$ phosphors. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 15, p.10–13,2007.
21. Mazali, I.O. Exafs como técnica de caracterização estrutural de materiais :fundamentos teóricos e aplicações. p.1–33,1998.
22. Okamoto S., et al. Enhancement of characteristic red emission from $SrTiO_3:Pr^{3+}$ by Al addition, **Journal of Applied Physics**, v. 86, n. 10, p. 5594-5597,1999.
23. Mesquita, A. Síntese e caracterização estrutural e dielétrica de compostosferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R=La, Ba). v. 3, p.185,2011.
24. Fujiwara, R.; Sano, H.; et al. Quantitative analysis of UV excitation bands for red emissions in Pr^{3+} -doped $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$ phosphors by peak fitting. **Journal of Luminescence**, v. 129, n. 3, p. 231–237,2009.