

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

MAURO ANTONIO ANDRIOTTI JUNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
SEMICONDUCTORES NANOESTRUTURADOS À BASE DE
TITANATO DE ESTRÔNCIO – SrTiO₃

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 Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2016

MAURO ANTONIO ANDRIOTTI JUNIOR

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
SEMICONDUCTORES NANOESTRUTURADOS À BASE DE
TITANATO DE ESTRÔNCIO – SrTiO₃

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 Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Alexandre Mesquita (orientador)

Prof. Dr. Dario Antonio Donatti

Prof. Dr. Makoto Yoshida

Rio Claro, 04 de novembro de 2016.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

621 Andriotti Junior, Mauro Antonio
A573s Síntese e caracterização de materiais semicondutores
nanoestruturados à base de titanato de estrôncio - SrTiO₃ /
Mauro Antonio Andriotti Júnior. - Rio Claro, 2016
46 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física aplicada. 2. Estudo da fotoluminescência. 3.
Sr_{1-y}PryTi_{1-x}AlxO₃. 4. Método hidrotermal. 5. Método
Pechini. I. Título.

Dedico este trabalho à minha amada mãe.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus pelas bênçãos derramadas sobre mim e por ter me dado a oportunidade de estudar aquilo que mais gosto numa boa universidade.

Agradeço à minha amada mãe Ana Paula por tudo o que fez e ainda faz por mim e pelo meu irmão Lucas Antonio. Serei eternamente grato por ela nunca medir esforços para que nós, seus filhos, pudéssemos realizar os nossos sonhos, ter acesso ao que ela nunca teve, e acima de tudo, estar sempre presente em nossas vidas, nos educando, nos amando, nos ensinando o melhor caminho a seguir, o caminho do bem, o caminho da dedicação, do amor. Em meio a tantas dificuldades que passamos, ela nunca me deixou desistir e abrir mão de meus sonhos, sempre me motivando e dizendo que um dia eu chegaria aonde ela não pôde chegar. Não teria conseguido concluir esta etapa de minha vida sem a ajuda dela, uma grande mulher, uma grande mãe, uma guerreira. Eu espero um dia poder recompensar todo o esforço que ela fez por mim.

Agradeço aos meus tios Prisco e Patrícia por todo apoio que me deram durante a minha permanência na cidade de Rio Claro. Eles foram verdadeiros pais para mim e contribuíram muito para minha formação, sempre me ajudando em tudo o que eu precisasse.

Agradeço à minha avó Elsa por todas as marmitas de comida do almoço de domingo que sempre mandava para eu trazer a Rio Claro. Agradeço ao meu pai Mauro por todo o apoio e pelos sábios conselhos que sempre me deu. Ao meu irmão Lucas que sempre se espelhou em mim, sempre colocou fé nas coisas que eu faço, mesmo em meio a muitas brigas e discussões. Em geral, agradeço a toda a minha família, que sempre me apoiou e me considera com muito orgulho.

Agradeço ao meu grande e fiel amigo Roberto por todos os momentos divertidos que passamos, por todas as conversas compartilhadas, todos os conselhos trocados. Agradeço-o pela preocupação constante com o andamento de minha carreira acadêmica, por sempre ter estado ao meu lado nos meus momentos mais tristes. Eu tenho certeza que essa amizade durará para sempre.

Agradeço aos meus amigos e companheiros de república, Cueca, Mayara, Léo, Carlinhos, Rosinha, Monge, João, Moita e Luiz. Eles me receberam de braços

abertos quando eu fiquei sem lugar para morar. Com eles eu passei momentos inesquecíveis, divertidos e muitas vezes mais “sem noção” de todos da minha vida.

Agradeço a todos os meus colegas de curso e os que conheci durante a graduação que sempre me apoiaram e de alguma forma participaram de minha formação. Agradeço, em especial, à Luciana Munhoz, uma das amigas de graduação que levarei para a vida inteira.

Agradeço também a todos os meus professores, desde o ensino fundamental até o superior, pela dedicação e amor à esta linda profissão que exercem. Em especial, agradeço ao professor Franco Giagio por ter sido um ótimo professor de Física do ensino médio e um dos grandes inspiradores da minha decisão de cursar a graduação em Física.

Agradeço ao professor e orientador Alexandre Mesquita por toda a dedicação e paciência ao meu trabalho de conclusão de curso, por todas as conversas e sábios conselhos que me foram dados por ele, e por confiar em mim, mesmo quando eu terminei em cima da hora os relatórios e diversos trabalhos para sua correção, mas sempre entregues no prazo.

Por fim, eu gostaria de agradecer aos meus professores de dança Carlinhos e Mariana por me mostrarem que com dedicação, fé e amor, pode-se realizar o que antes nunca imaginaríamos conseguir. Agradeço ainda a todos os meus colegas da escola de dança, que em pouco tempo tornaram-se pessoas muito importantes para mim.

“Amar é admirar com o coração. Admirar é amar com o cérebro.”

Theophile Gautier.

RESUMO

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um material de estrutura perovskita que possui interessantes propriedades estruturais, elétricas e luminescentes. Ele pode ser produzido por diferentes rotas de síntese, tais como o método da reação do estado sólido, sol-gel, método hidrotermal e método Pechini. Atualmente, este composto tem sido intensamente estudado por pesquisadores da área dos materiais, que se empenham em estudar as suas propriedades, tais como a emissão de fotoluminescência, e buscar maiores aplicações técnicas deste composto. Tem sido reportado na literatura que a adição de agentes dopantes na estrutura do SrTiO_3 modifica as suas propriedades, dando origem a novas propriedades ou intensificando outras. Mais ainda, a adição de átomos de praseodímio no SrTiO_3 favorece a emissão de fotoluminescência na região do vermelho. Neste trabalho, o método da síntese hidrotermal e o método Pechini foram utilizados para realizar a síntese do composto $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, no qual $y = 0,002$ e $x = 0,002; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$. As cinco amostras produzidas por cada um dos métodos foram submetidas à técnica da difração de raios x (DRX). Os difratogramas gerados mostraram a ausência de fases cristalinas secundárias, evidenciando que as amostras obtidas eram realmente as esperadas e que os métodos utilizados são viáveis para as sínteses destes compostos. A partir da técnica de fotoluminescência, pôde-se observar que as amostras do método Pechini emitem mais luminescência do que as amostras do método hidrotermal. Além disso, a concentração de 3,0% de átomos de alumínio ($x = 0,03$) foi a que mais favoreceu a emissão fotoluminescente na região entre 608-611 nm para ambos os métodos.

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

ABSTRACT

The strontium titanate (SrTiO_3) is a perovskite structure material having interesting structural properties, and electrical luminescence. Various synthesis routes, such as the method of solid-state reaction, sol-gel, Pechini method and hydrothermal method, can produce it. Currently, this compound has been intensively studied by researchers in the field of materials, which are engaged in studying their properties, such as the emission of photoluminescence, and seek greater technical applications of this compound. It has been reported in the literature that the addition of dopants in the structure SrTiO_3 modify its properties, giving rise to new properties or enhancing other. Furthermore, the addition of praseodymium atoms SrTiO_3 favors the emission of photoluminescence in the red region. In this study, the method of hydrothermal synthesis and Pechini method were used to carry out the synthesis of $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ compound, in which $y = 0.002$ and $x = 0.002; 0.01; 0.03; 0.05; 0.1$. The five samples produced by each method were subjected to the technique of X-ray diffraction (XRD). The XRD patterns generated showed the absence of secondary phases, indicating that the samples obtained were actually expected and that the methods used are feasible for the synthesis of these compounds. From photoluminescence technique, it was observed that the samples Pechini method emit more luminescence of the samples of the hydrothermal method. Furthermore, the 3.0% concentration of aluminum atoms ($x = 0.03$) was the most favored photoluminescent emission in the region between 608-611 nm for both methods.

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

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 Materiais cerâmicos de estrutura perovskita.....	12
2.2 O Titanato de Estrôncio - SrTiO₃.....	14
2.3 Fotoluminescência no SrTiO₃	15
3 MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 Síntese hidrotermal.....	20
3.1.1 Síntese hidrotermal do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃.....	22
3.2 Síntese pelo método Pechini.....	25
3.2.1 Síntese do do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃ pelo método Pechini	25
3.3 Difração de raios x (DRX)	29
3.4 Fotoluminescência (FT)	29
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5 CONCLUSÕES	39
REFERÊNCIAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Os materiais fazem parte de muitos segmentos da vida dos seres humanos - transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação, produção de alimentos, dentre outros. Sendo assim, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de novos materiais para que a sociedade possa evoluir e suprir suas necessidades básicas. Desde o passado uma importante classe de materiais está intimamente ligada ao cotidiano das pessoas e tem chamado a atenção de muitos pesquisadores da área, devido à grande variedade de materiais pertencentes a ela e por apresentarem propriedades interessantes que podem ser aplicadas de diversas formas. Trata-se da classe dos materiais cerâmicos.

As cerâmicas têm sido aplicadas tanto nos utensílios de porcelana utilizados na cozinha (pratos, copos, xícaras, etc), quanto em equipamentos eletrônicos em escala micro e nanométrica, tais como semicondutores, microprocessadores, dentre outros. Basicamente, as cerâmicas são formadas por materiais metálicos e não metálicos e podem ter representantes complexos, tais como a argila por exemplo, e representantes mais simples, como os óxidos metálicos. Alguns materiais cerâmicos apresentam uma estrutura simples de ser estudada e boas propriedades físicas e químicas que podem gerar diversas aplicações tecnológicas. Trata-se dos materiais cerâmicos de estrutura perovskita.

O titanato de estrôncio, SrTiO_3 , é um dos principais compostos de estrutura perovskita e tem sido objeto de estudo para muitos pesquisadores desde a década de 60. Este material pode ser sintetizado por diferentes métodos, tais como o método hidrotermal e o método Pechini, e possui grande aplicabilidade técnica. Ele tem sido utilizado como sensor de gás, varistor, células solares, substrato para deposição de filmes finos de perovskitas. Além disso, devido à suas propriedades ópticas e luminescentes, o SrTiO_3 tem sido amplamente utilizado em displays emissores de campo – FED's, diodos emissores de luz (LED), monitores de tela plana, lasers na região da luz visível e componentes de fibra ótica.

Atualmente, as pesquisas relacionadas ao SrTiO_3 têm o interesse em buscar maneiras de melhorar a sua emissão fotoluminescente, a fim de obter novas aplicações. A adição de átomos dopantes na estrutura do SrTiO_3 tem sido considerada uma boa forma de melhorar a emissão fotoluminescente destes materiais. Dentre os

átomos dopantes utilizados, os lantanídeos são os que têm ganhado maior destaque. Porém, outros átomos podem ser inseridos no SrTiO_3 , como o átomo de Alumínio por exemplo, causando defeitos na estrutura do composto e estes defeitos podem favorecer a emissão de fotoluminescência.

Com isso, este trabalho de conclusão de curso visa a síntese e a caracterização de materiais semicondutores à base do SrTiO_3 dopados com diversas concentrações de átomos de praseodímio e alumínio. Primeiramente, pretende-se verificar a viabilidade da utilização de dois diferentes métodos de síntese, o método hidrotermal convencional e o método Pechini, para a síntese dos materiais pretendidos. Para isso, estes materiais foram submetidos à técnica de difração de raios x (DRX), que forneceram informações estruturais sobre eles. Os materiais sintetizados serão submetidos também à técnica de fotoluminescência, a partir da qual serão retiradas informações sobre a emissão fotoluminescente, bem com a influência dos átomos dopantes na intensidade da emissão, visando relacionar as propriedades estruturais às propriedades luminescentes dos materiais estudados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentadas algumas informações que o autor considera de maior relevância para o aproveitamento do trabalho.

2.1 Materiais cerâmicos de estrutura perovskita

Os materiais estão cada vez mais presentes na vida dos seres humanos, de forma que vários seguimentos de nossas vidas são influenciados diretamente ou indiretamente por eles – transportes, habitação, vestuário, comunicação, recreação, produção de alimentos, etc (1). Historicamente, o avanço das sociedades está intimamente relacionado à capacidade de seus membros em produzir e manipular os materiais a fim de suprir suas necessidades básicas (1).

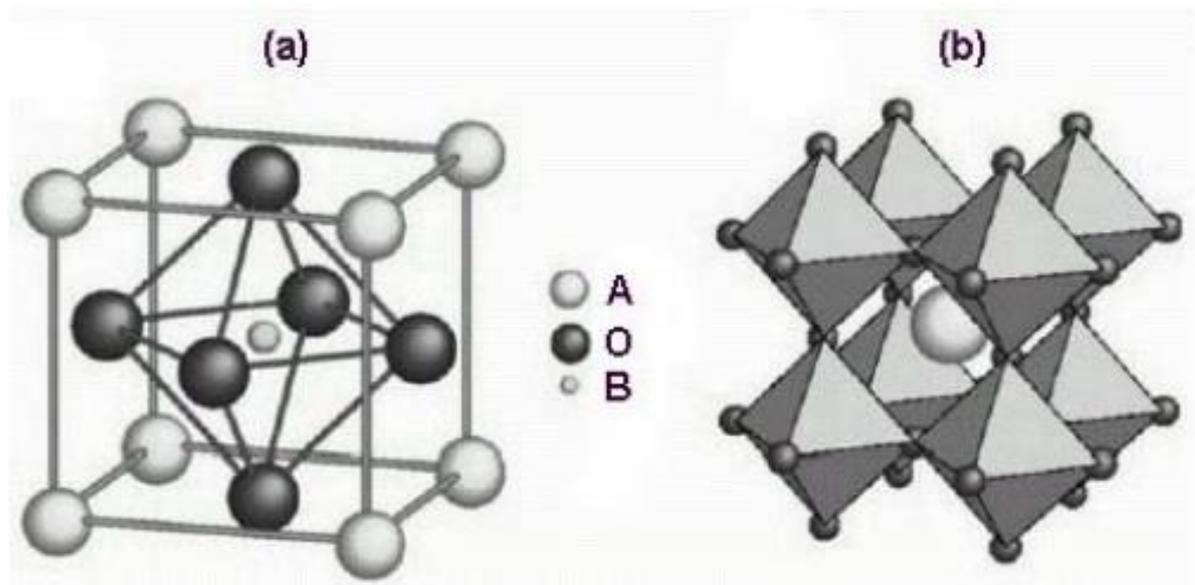
Nos primórdios das civilizações, os primeiros seres humanos tiveram acesso a um número limitado de materiais, aqueles que ocorrem naturalmente: pedras, madeira, peles, e assim por diante (1). Com o tempo, passaram a dominar as técnicas de produção de materiais que tinham propriedades superiores que os produtos naturais, tais como a cerâmica e vários metais. Isto permitiu a confecção de utensílios domésticos e adornos para as diversas utilidades no dia-a-dia. (2)

Basicamente, os materiais cerâmicos consistem em compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, dos quais pode-se destacar alguns representantes dessa categoria de materiais, os óxidos metálicos (BaTiO_3 e o SrTiO_3), por exemplo, e os de maior complexidade, como as argilas, os espinélios magnéticos, a mulita e os vidros (1,3). Uma definição mais detalhada diz que os materiais cerâmicos compreendem todos os compostos sólidos inorgânicos, não metálicos, não solúveis em água, produzidos ou consolidados por tratamento térmico e que apresentam contribuições iônicas e/ou covalentes em suas ligações químicas (1,4). O termo “cerâmica” vem do grego *keramikos*, que significa “matéria prima queimada”, o que sugere que as propriedades químicas e físicas desejadas são geralmente obtidas por um tratamento térmico a altas temperaturas (1).

As perovskitas formam uma das classes de compostos cerâmicos mais intensamente estudadas, chegando a ser objeto de estudo de 2000 – 2500 publicações científicas por ano. A razão deste imenso interesse está na enorme

variabilidade com respeito à composição química, às estruturas, e às propriedades físicas e químicas, dando origem a uma série de aplicações técnicas (5). Os materiais de estrutura perovskita podem ser formados por óxidos, fluoretos, cloretos, halogenetos, cianetos, carbetos, oxinitretos, oxifluoretos, hidretos e sulfetos (2,6). A grande maioria das perovskitas contém o átomo de oxigênio em sua estrutura, as quais são representadas pela fórmula química ABO_3 , na qual A e B são cátions metálicos e O é o átomo de oxigênio (7). A célula unitária típica de uma perovskita ideal está representada na Figura 1.

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



Fonte: MESQUITA, 2007

Neste tipo de estrutura cúbica, os cátions A (maiores) ocupam os vértices do cubo, os cátions B (menores) estão localizados no centro do cubo e os átomos de oxigênio, O, ocupam a posição central de cada uma das faces do cubo. Os ânions de oxigênio formam com os átomos do sítio B a estrutura dos octaedros BO_6 (Figura 1(b)), os quais têm seus centros localizados nos oito vértices do cubo. O sítio formado no centro dos octaedros de BO_6 é ocupado pelo cátion A (7). O cátion A^{n+} é chamado cátion modificador da rede e está coordenado por 12 átomos de oxigênio, AO_{12} , B^{m+}

é o cátion modificador da rede e está coordenado por 6 átomos de oxigênio, BO_6 e O^{2-} são os ânions de oxigênio (8).

Uma propriedade importante que a perovskita possui é a alta flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B, podendo conter um ou mais cátions com diferentes estados de oxidação, de maneira que ainda assim obedeçam a condição de eletroneutralidade ($n+m = 6$) (6,9). Quando a soma das valências de A e B não satisfaz esta condição, são geradas vacâncias de oxigênio na rede cristalina do composto (9,10). Esta flexibilidade da estrutura perovskita permite um maior controle das propriedades químicas e físicas do composto, bem como a manutenção da estrutura básica para altas concentrações de defeitos. (10)

Os sítios A podem ser caracteristicamente ocupados por átomos de Ba, Ca, Pb e Sr, enquanto que nos sítios B podem estar contidos os átomos de Ti, Nb, Mg e Ta. (7,8). Os zirconatos AZrO_3 e titanatos ATiO_3 apresentam propriedades interessantes, tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade e fotoluminescência (7, 8, 11, 12, 13).

2.2 O Titanato de Estrôncio - 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, formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO_6) ligados pelos vértices (14). 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.

O STO puro e na ausência de defeitos é considerado um semicondutor tipo-n com um *band-gap* variando de 3,2 a 3,4 eV (15,16). Porém, a criação de vacâncias de oxigênio na estrutura do STO pode modificar significativamente suas propriedades elétricas (17,18). Uma vacância de oxigênio se forma quando um ânion O^{2-} é retirado da estrutura e tal remoção dará origem a uma diferença de carga $2+$. (15).

Kane e colaboradores mostraram que vacâncias de oxigênio foram criadas a partir da irradiação da superfície de monocristais de STO com íons de Ar^+ . Segundo eles, tais vacâncias são responsáveis pela emissão de uma banda larga de

fotoluminescência na região do azul à temperatura ambiente. Eles propuseram, ainda, que tais vacâncias de oxigênio criam sítios de defeitos, onde os pares elétron-buraco podem recombinar-se, gerando a emissão fotoluminescente nesta região (19).

O interesse no composto STO não se dá apenas pelo fato de ele possuir ótimas propriedades físicas e químicas, ser um composto de estrutura perovskita de estrutura simples e com uma célula unitária cúbica ideal e simples de ser estudada, mas também devido à sua potencialidade em aplicações industriais e tecnológicas (8). Dentre estas aplicações estão, a utilização como sensor de gás (20, 21), varistor (22, 23), células solares (24,25) e demasiadamente utilizado como substrato para deposição de filmes finos de perovskitas (26).

Além disso, o STO tem sido amplamente utilizado devido à suas propriedades óticas e luminescentes interessantes. Algumas destas aplicações estão em displays emissores de campo – FED's, diodos emissores de luz (LED), monitores de tela plana, lasers na região da luz visível e componentes de fibra ótica (27, 28, 29, 30). Devido a esta gama de aplicações das propriedades luminescentes o STO passou a ser cada vez mais estudado, cujo interesse de muitos pesquisadores foi estudar a natureza destas emissões, e buscar maneiras de melhorar tais propriedades luminescentes de materiais à base de STO, tais como a criação de defeitos, que podem ser vacâncias de oxigênio e a introdução de átomos substituintes (ou átomos dopantes) na estrutura do STO.

2.3 Fotoluminescência no SrTiO₃

Ao incidir fótons ou partículas carregadas em um material é possível que ocorram várias formas de transferência de energia e uma delas é a luminescência, que é definida como a radiação emitida na região do visível (31). Há absorção de energia quando um elétron é promovido para um estado de energia excitado e há a emissão de luz visível quando o elétron decai para um estado de menor energia (1).

A fotoluminescência é a emissão espontânea de luz de um material sob uma excitação óptica. Quando uma luz com energia suficiente incide sobre o material, fótons são absorvidos e criam excitações eletrônicas; quando estas excitações naturalmente cessam, os elétrons voltam ao estado fundamental. Neste processo, a

luz emitida é chamada de fotoluminescência e pode ser coletada e analisada para gerar várias informações sobre o material excitado (32).

O estudo da emissão de fotoluminescência do STO puro é bem antigo e teve seu início com publicações da década de 60 (33,34). Basicamente, os autores estudavam a relação da emissão de fotoluminescência com a temperatura e, para as condições da época, os cristais de STO investigados apresentaram uma banda larga de emissão de fotoluminescência centrada em aproximadamente 500 nm, sob a excitação de radiação ultravioleta, a qual se extinguia a acima de 110 K (32). Alguns dos primeiros trabalhos associaram a fotoluminescência destes materiais à transição de fase do STO sem relacioná-la a impurezas ou defeitos na estrutura dos mesmos.

Mais tarde, alguns estudiosos da área estudaram o STO em escala nanométrica (35), passando a relacionar a luminescência a diversos fatores, como o estado desordenado dos materiais (36), a deficiência de oxigênio, ou defeitos localizados, nos complexos TiO_6 (37). Alguns estudaram a luminescência em materiais de STO amorfos, associando-a aos buracos formados na estrutura devido processo da quebra de simetria através da modificação de STO estequiométrico para não estequiométrico (desordenado) (38,39). Zhang e colaboradores estudaram amostras nanocristalinas de STO e associaram a banda fotoluminescente centrada em 470 nm (região do azul) ao tamanho do grão e ao confinamento dielétrico contido nas amostras. Além disso, afirmaram que as vacâncias de oxigênio agiam como centros radioativos responsáveis pela banda observada (40).

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

Como mostra a figura 2, os elementos conhecidos como “terras raras” incluem os metais lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z = 57$, o lantânio, e $Z = 71$, o lutécio), além de escândio ($Z = 21$) e ítrio ($Z = 39$) (41). O termo “terras” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “terra” era naquela época

eficiência luminescente apresentada por estes materiais era inviável para a produção de dispositivos (46). Só em 1994 que os trabalhos sobre a luminescência das “terras raras” em perovskitas voltou à tona, quando uma amostra de $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ foi sintetizada como sendo um importante material luminescente para a cor vermelha, podendo ser aplicado em mostradores (46).

Desde então, cresceu o interesse no estudo dos óxidos perovskitas dopados com “terras raras”, com o intuito de entender o mecanismo do efeito que leva ao desenvolvimento de novos materiais luminescentes, visando a aplicação, principalmente no ramo da eletrônica, como por exemplo, mostradores por emissão de campo (FED's), monitores de tela plana e diodos emissores de luz (LED's) (27,28,29). Este despertar de ideias de aplicações ocorreu quando uma amostra de $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ aquecida em um cadinho de alumínio mostrava muito maior brilho luminescente na porção do material em contato com o recipiente (46).

Mais tarde, em 1999, Okamoto e colaboradores estudaram a melhora da emissão vermelha característica do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ocasionada pela adição de átomos de alumínio na estrutura deste material (27). Os resultados obtidos por eles mostraram que a luminescência emitida pelo STO dopado com átomos de praseodímio (0,2% em mol), contendo 23% em mol de átomos de alumínio, à 300 K, era 200 vezes maior do que a emitida pelo $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ sem a adição de alumínio. O material estudado foi preparado pelo método convencional de reação de estado sólido.

Com isso, mostrou-se que o SrTiO_3 dopado pode ser um potencial luminóforo com emissão no vermelho para dispositivos operando com baixa energia de excitação (29). Entre os dopantes, destacam-se os elementos de “terras raras” tais como o praseodímio, em que a adição de íons Pr^{3+} à matriz SrTiO_3 causa emissão no vermelho em razão de transições do tipo $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ (47). Todavia, o luminóforo $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ emite fraca luminescência; porém, conforme já mencionado, Okamoto e colaboradores descobriram que um dopante adicional, tal como o Al^{3+} , melhora a intensidade da emissão no vermelho (27,47).

No sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+},\text{Al}^{3+}$ o processo de luminescência é um pouco mais complicado que processos convencionais em razão de que os íons Pr^{3+} , os quais atuam como ativadores e emitem a luminescência no vermelho, não podem absorver diretamente a radiação utilizada na excitação. Esta é absorvida por defeitos na rede associados com a adição dos íons Al^{3+} (que atuam como sensitizadores) e a

transferem aos íons Pr^{3+} . Cátions divalentes, tais como Zn^{2+} e Mg^{2+} , também tem sido utilizados como íons sensitizadores, que teriam o papel de aumentar o grau de cristalinidade do sistema $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ resultando numa melhora na eficiência de transferência de energia da matriz SrTiO_3 para os centros Pr^{3+} (29).

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

Com isso, muitos pesquisadores aumentaram o interesse em estudar o mecanismo fotoluminescente em perovskitas contendo estas e outras impurezas semelhantes, bem como buscar outras maneiras de se obter tal luminescência e intensificá-la cada vez mais, a fim de aumentar o número de aplicações possíveis destes materiais luminescentes (32).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais e os procedimentos realizados para a síntese e caracterização das amostras $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ na forma de pó. Para a síntese das amostras foram utilizados o método hidrotermal convencional e o método dos precursores poliméricos (ou método Pechini). Para a caracterização, utilizou-se a técnica de difração de raios x e fotoluminescência, ambas realizadas em colaboração com a Dra. Maria Inês Basso Bernardi, do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo.

3.1 Síntese hidrotermal

Materiais micro e/ou nanoestruturados podem ser sintetizados por vários métodos diferentes, tais como o método de reação de estado sólido, método sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos (ou método pechini), hidrotermal convencional, e hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) (48,49).

Diferentes estudos mostram que a rota, os precursores e/ou os parâmetros de síntese têm um fator-chave para controlar a capacidade de projetar morfologias de cristal com propriedades desejáveis (50). Por exemplo, sabe-se bem que a morfologia e o tamanho dos grãos estão diretamente relacionados com as propriedades dielétricas, polarização ferroelétrica e materiais relacionados (50). Além disso, tem sido observado que a fotoluminescência dos compostos de estrutura perovskita são dependentes de características morfológicas (50).

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

No método hidrotermal convencional, a energia é transferida para a solução por condução e convecção para aquecer toda a superfície do material, pois o aquecimento é feito por uma resistência elétrica que transforma energia elétrica em energia térmica. Já o HAM apresenta uma certa vantagem sobre o convencional, ao passo que a radiação eletromagnética (micro-ondas) age diretamente sobre os dipolos

permanentes da água (solvente), os quais oscilam e transferem energia em forma de calor para o soluto, auxiliando assim em seu processamento, alcançando temperaturas desejáveis em um menor intervalo de tempo (51).

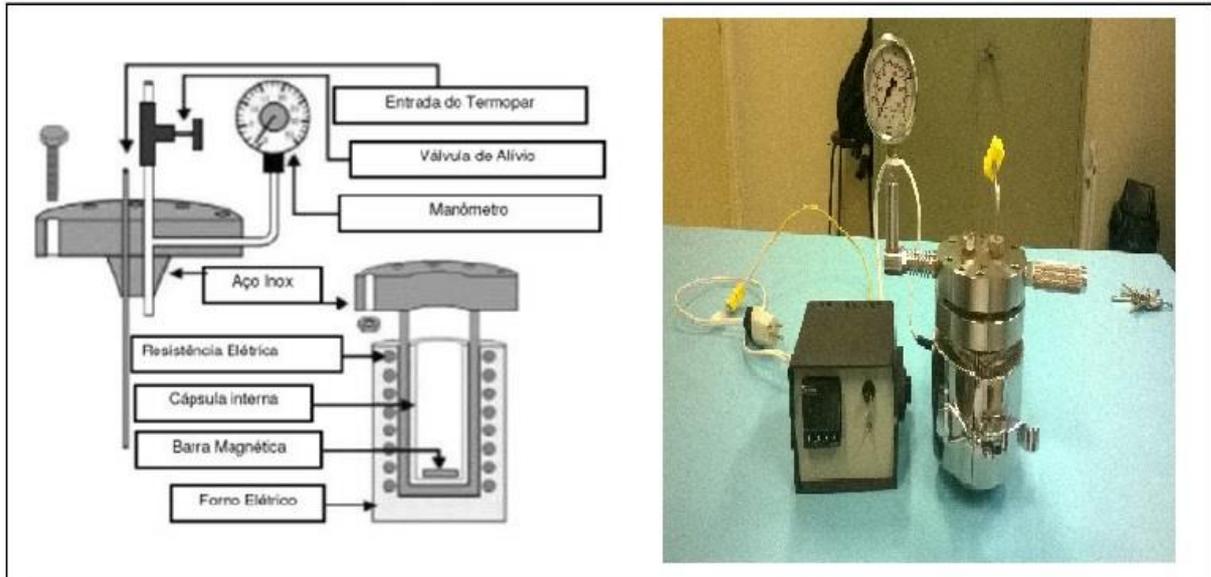
Silva, em sua tese de doutorado, utilizou-se do HAM para a síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, na qual os objetivos foram investigar o efeito dos parâmetros de síntese, tipo de precursor de titânio, tempo de tratamento, bem como a adição de ferro no processo de nucleação e crescimento de cristais da fase STO formado durante a síntese (8). Gonçalves e colaboradores sintetizaram o CaTiO_3 dopado com íons Pr^{3+} por dois métodos diferentes, sendo um deles o HAM (52). Muitos outros trabalhos também já foram realizados com o HAM (53,54).

Apesar da vantagem do HAM sobre o método hidrotermal convencional, este último ainda tem sido utilizado por alguns pesquisadores. Em 2013, alguns pesquisadores indianos, sintetizaram o SrTiO_3 pelo método hidrotermal convencional para a confecção de células solares (55). No ano seguinte, nanocubos cristalinos de SrTiO_3 também foram sintetizados pelo método em questão (56). Todos esses trabalhos citados, utilizaram a água destilada como solvente para as soluções que são envolvidas no método, contudo o método hidrotermal permite a utilização de outro solvente diferente da água, como o etilenoglicol, por exemplo, sendo chamado método solvotermal (57).

A figura 3 mostra a autoclave hidrotermal utilizada para as sínteses. Ela é feita de aço inoxidável e dividida em três partes principais: conjunto de resistências elétricas que convertem eletricidade em calor (funcionando como um forno elétrico); copo móvel feito de Politetrafluoretileno (PTFE), mais conhecido como teflon, onde serão colocadas as soluções para que ocorra a reação; e a tampa móvel, na qual estão acoplados a entrada do termopar e o manômetro, que são responsáveis pelo controle da temperatura e pressão durante a preparação das amostras.

O aparelho preto e cinza com formato cúbico que aparece na imagem à direita da figura 3 é o painel de controle de temperatura. A partir dele, controla-se a taxa de aquecimento desejada, o tempo de aquecimento, a temperatura que se deseja alcançar, a taxa de resfriamento e o número de ciclos completos de programação. Todos estes dados são mostrados no painel de LED contido na frente do equipamento. Ele é conectado à tampa da autoclave pelo terminal de cor amarela que aparece na foto.

Figura 3 - Hidrotermal convencional. À esquerda está representado uma ilustração dos componentes internos e externos do equipamento. À direita, uma foto real do equipamento.



Fonte: CURCIO, 2015 e elaborado pelo autor.

3.1.1 Síntese hidrotermal do $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Para a síntese hidrotermal convencional do $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ foram utilizados os reagentes contidos na tabela 1.

Para todas as amostras de $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, utilizou-se $y = 0,2\%$ em mol de átomos de preseodímio (Pr), ou seja, $y = 0,002$ e $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$. Com o intuito de verificar a influência do alumínio na fotoluminescência das amostras, a concentração x foi variada, de forma que $x = 0,002; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$, gerando assim cinco amostras diferentes, ou seja, foram realizados cinco vezes o mesmo procedimento que será descrito abaixo.

Primeiramente, preparou-se uma solução de 25 mL de hidróxido de potássio (KOH) na concentração de 6,0 mols por litro (6M). Segundo Moreira, esta solução atua como um mineralizador que favorece a co-precipitação dos hidróxidos antes do início do tratamento hidrotermal (58).

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

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Cloreto de Estrôncio	$\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,0
Oxisulfato de titânio (IV)	$\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9
Nitrato de Alumínio	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0
Óxido de praseodímio (III)	Pr_2O_3	Alfa Aesar	99,9
Hidróxido de potássio	KOH	Vetec	85,0

Fonte: elaborado pelo autor.

Estabeleceu-se que a quantidade molar de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ seria de 0,01 mol, ou seja, para realizar o cálculo estequiométrico para descobrir qual a massa do reagente deve ser utilizada, basta efetuar a multiplicação entre a massa molar do reagente que contém o átomo em questão, a concentração molar determinada por x, a fórmula $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, e o valor de 0,01. Para estes cálculos deve-se observar quantos mols de átomos são fornecidos para 1,0 mol de reagente, por exemplo, 1,0 mol de $\text{Cl}_2\text{Sr} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fornece 1,0 mol de átomos de Sr, mas 1,0 mol de Pr_2O_3 fornece 2,0 mols de átomos de Pr.

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

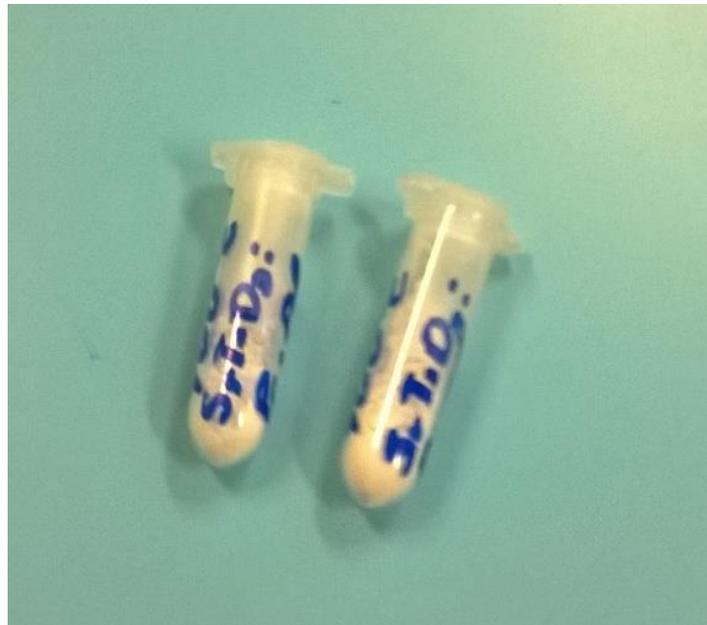
Após os devidos cálculos, foi preparada uma solução de aproximadamente 25 mL contendo os demais reagentes. No copo de PTFE (teflon), esta solução foi misturada à solução de 25 mL de KOH, formando uma solução final contendo,

aproximadamente, 50 mL e colocada sob agitação por 10 min. Nesta etapa, já pode-se perceber a precipitação de uma parte do material que se deseja formar.

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

Ao final do aquecimento, a amostra foi lavada para diminuição do pH até um valor próximo do valor do pH da água (pH~7) e secada dentro de uma estufa à temperatura aproximada de 80 °C por 12h. Após a secagem na estufa, o produto final foi um pó branco com massa de aproximadamente, 2 g, que em seguida foi armazenado em um *ependorf* e devidamente identificado, conforme mostrado na figura 4.

Figura 4 - Duas amostras produzidas pelo método hidrotermal na forma de pó armazenadas em *ependorfs*.



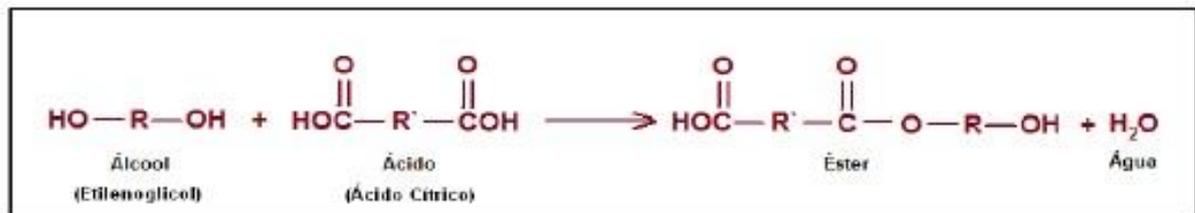
Fonte: fornecido pelo autor.

3.2 Síntese pelo método Pechini

Geralmente, o objetivo do método Pechini consiste na obtenção de materiais dielétricos puros, de composição controlada e na forma de pós e filmes finos (59,60). Ele é baseado na quelação ou complexação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico (7), formando assim os quelatos. Os quelatos são compostos químicos formados por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos como aminoácidos, peptídeos, ou polissacarídeos (60,61).

O processo de complexação ocorre com a reação em solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, em geral o ácido cítrico, formando um citrato metálico (7). A esta solução é adicionado um di-álcool, como o etilenoglicol, ocorrendo assim uma reação de esterificação, conforme ilustrada na figura 5. Nesta reação, o grupo hidroxila alcoólico (-OH) reage com o grupo ácido carboxílico (-COOH), resultando em água e um poliéster. Neste processo, o ácido cítrico é um agente quelante e o etilenoglicol um agente polimerizante (7).

Figura 5 - Esquema de uma reação de esterificação entre um ácido carboxílico e um di-álcool.



Fonte: CERCONI, 2013

Posteriormente, o poliéster é submetido a tratamento térmico entre 300°C e 400°C para que ocorra a sua pirólise, com a consequente eliminação do material orgânico e água (7). Para a obtenção da fase inorgânica estequiométrica desejada, são realizados tratamentos térmicos subsequentes em temperaturas de acordo com os cátions constituintes do óxido metálico esperado (7).

3.2.1 Síntese do do Sr_{1-y}PryTi_{1-x}AlxO₃ pelo método Pechini

Os reagentes utilizados neste método estão caracterizados na tabela 2.

Tabela 2 - Características dos reagentes químicos utilizados no método pechini.

Reagente	Fórmula	Procedência	Pureza (%)
Carbonato de Estrôncio	SrCO ₃	Vetec	97,0
Ácido cítrico anidro	C ₆ H ₈ O ₇	Synth	99,5
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	Synth	95,0
Óxido de praseodímio (III)	Pr ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,9
Nitrato de Alumínio	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Vetec	98,0

Fonte: elaborado pelo autor.

Geralmente, o citrato de titânio é preparado através da mistura do ácido cítrico anidro com o isopropóxido de titânio em solução aquosa, em torno de 80-90 °C, sob constante agitação, permanecendo sob estas condições durante 24 horas (32). Contudo, o autor deste trabalho teve acesso ao citrato de titânio já preparado previamente por um colega de laboratório, cabendo àquele apenas o trabalho de realizar a gravimetria do citrato de titânio para uso posterior na continuação do método de síntese.

A gravimetria consiste em verificar a relação entre a quantidade de massa de óxido de titânio (TiO₂) e a quantidade de massa do citrato de titânio. Para isso, utilizou-se três “cadinhos” (pequenos recipientes de um material cerâmico resistente à altas temperaturas), que foram pesados e aquecidos em torno de 300 °C por uma hora para eliminação das impurezas que pudessem estar contidas na superfície. Após esta esterilização, cada cadinho foi pesado com o auxílio de uma balança de precisão e as respectivas massas foram registradas.

Feito isso, uma quantidade da solução de citrato de titânio foi colocada em cada um dos cadinhos. Estes sistemas (cadinho mais citrato de titânio) foram novamente pesados e tiveram suas massas aferidas e registradas. Posteriormente,

os três cadinhos contendo o citrato foram levadas novamente ao forno à mesma temperatura de 300 °C, por três horas. Após este tratamento térmico sobrou apenas um pó branco, que é basicamente o TiO₂ que será utilizado nas reações. Novamente cada um dos cadinhos foram pesados e tiveram suas massas registradas.

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

Prosseguiu-se com os cálculos estequiométricos para os valores de $y = 0,2\%$ e $x = 0,002; 0,01; 0,03; 0,05; 0,1$ no Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃, assim como foi feito para o método hidrotermal. Para cada valor de x , estabeleceu-se que a quantidade final de produto formado seria de 2 g e, a partir disso, verificou-se quanto esta massa vale, em mols, da massa molar do Sr_{1-y}Pr_yTi_{1-x}Al_xO₃. Para a síntese, foi mantida a razão molar de 4:1 (ácido cítrico:metais) para garantir a quelação completa dos metais e uma razão de ácido cítrico/etilenoglicol igual a 60:40, em massa.

Foram preparadas separadamente as soluções aquosas precursoras de SrCO₃, Pr₂O₃, Al(NO₃)₃.9H₂O, obedecendo os cálculos estequiométricos realizados previamente. Elas foram mantidas sob agitação à uma temperatura em torno de 80°- 90 °C para garantir que todo o reagente fosse dissolvido em água destilada. Depois de prontas, as soluções precursoras foram misturadas com o citrato de titânio, ainda sob constante agitação e temperatura, mantendo-se a relação molar 4:1 (citrato/metal).

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

Esta pré-calcinação expandiu a resina produzindo algo parecido com uma espuma, denominada *puff*, que constitui um material macroscopicamente frágil e reticulado (32). Este *puff* foi triturado em um almofariz, resultando em um pó de

coloração escura, algo entre marrom e preto, evidenciando um alto teor de matéria orgânica ainda presente na amostra. A figura 6 mostra uma foto de três amostras após este primeiro tratamento térmico, armazenadas em *ependorffs* devidamente identificados.

Para eliminar a porção orgânica que ainda se encontra nas amostras, elas foram submetidas a um segundo tratamento térmico à temperatura de 700°C por 3 horas, em forno mufla, em atmosfera de ar, sob a taxa de aquecimento de 10 °C por minuto. Ao final desta etapa, as amostras geradas são as próprias amostras de $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ desejadas e apresentam uma coloração clara, próxima da cor branca, semelhante às amostras sintetizadas pelo método hidrotermal que estão mostradas na figura 4.

Na sequência do trabalho, as dez amostras produzidas pelos dois métodos de síntese utilizados (cinco pelo hidrotermal e cinco pelo Pechini) foram enviadas à pesquisadora Maria Inês Basso Bernardes, do Departamento de Física e Ciências dos Materiais, Instituto de Física de São Carlos, USP, em São Carlos. Lá, foram aplicadas duas técnicas de caracterização das amostras, a difração de raios x e a fotoluminescência, que serão descritas adiante neste trabalho.

Figura 6 - Três amostras em forma de pó após o primeiro tratamento térmico durante o método Pechini.



Fonte: fornecido pelo autor.

3.3 Difração de raios x (DRX)

A técnica foi aplicada para as análises das dez amostras na forma de pós de $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelos dois métodos já discutidos neste trabalho. A DRX foi realizada através do difratômetro automático Rigaku Ultima IV Rotaflex RU200B utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ (50 kV, 100 mA, 1,5405 Å). Os dados foram coletados em um intervalo de 20° a 80° no modo 2θ , usando um passo de $0,02^\circ$ com acumulação de 5 s/ponto. A DRX foi utilizada para determinar a presença das fases nas amostras $\text{Sr}_{1-y}\text{Pr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, bem como as fases cristalinas secundárias. Os difratogramas gerados após a análise dos dados foram indexados utilizando comparação direta com outros difratogramas para o SrTiO_3 contidos na literatura (8,62,63).

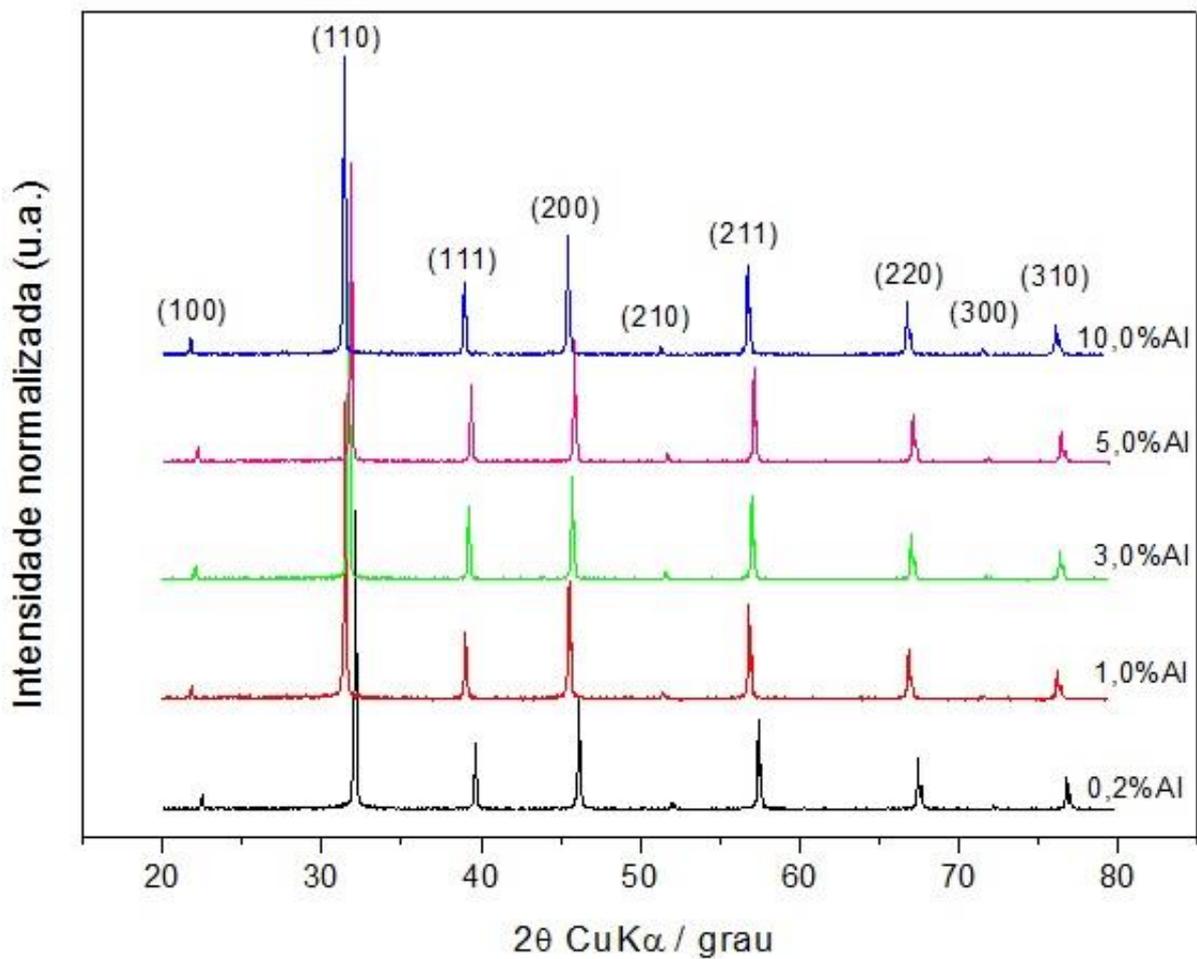
3.4 Fotoluminescência (FT)

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

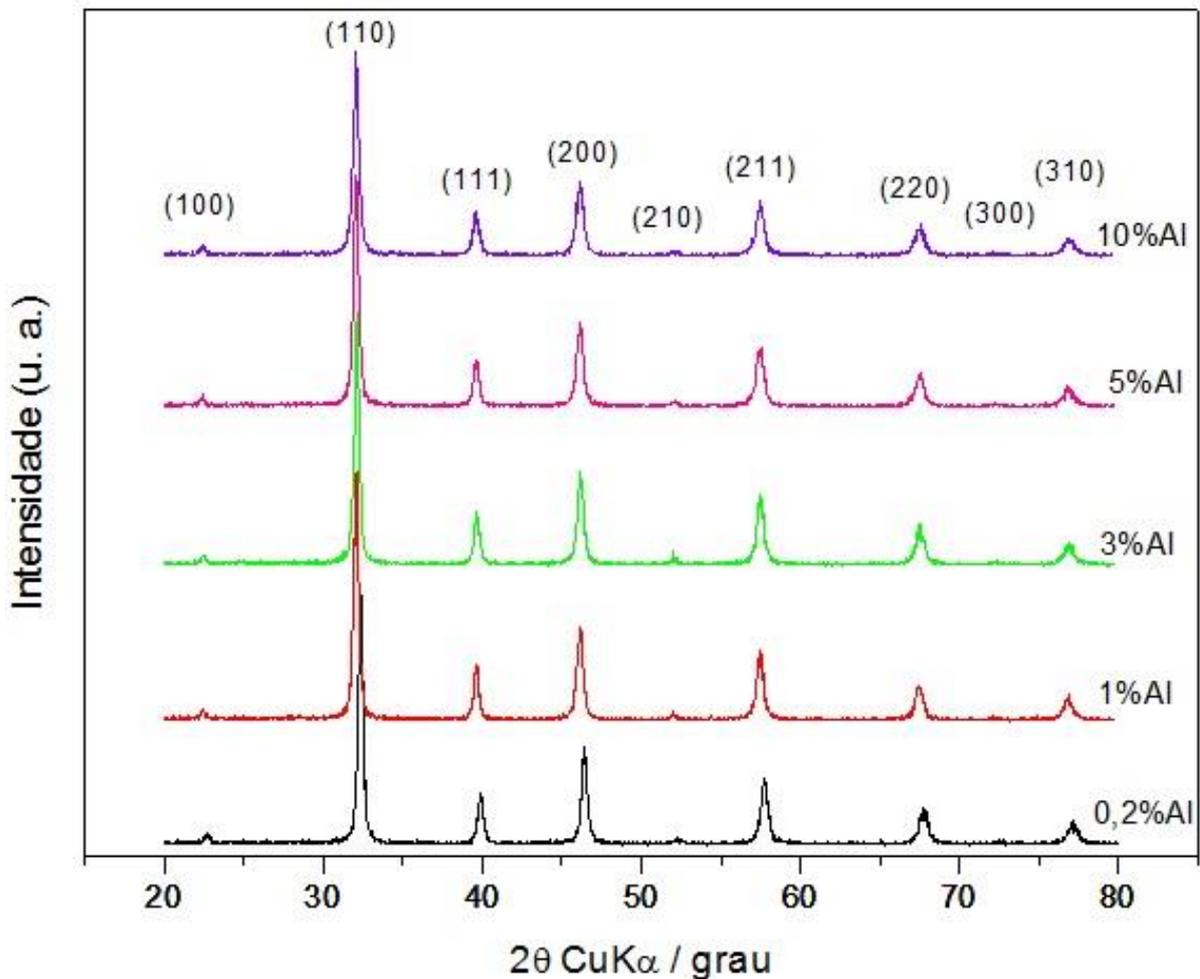
Em posse dos dados obtidos pela pesquisadora Maria Inês Basso Bernardes para a difração de raios x, utilizou-se um *software* gráfico para a geração dos difratogramas apresentados nas figuras 7 e 8, referentes às amostras produzidas pelo método hidrotermal e Pechini, respectivamente.

Figura 7 - Difratogramas das amostras $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ produzidas na síntese hidrotermal. O plano cristalográfico está indicado em cada pico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 8 - Difratogramas das amostras $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ produzidas pelo método Pechini. O plano cristalográfico está indicado em cada pico.



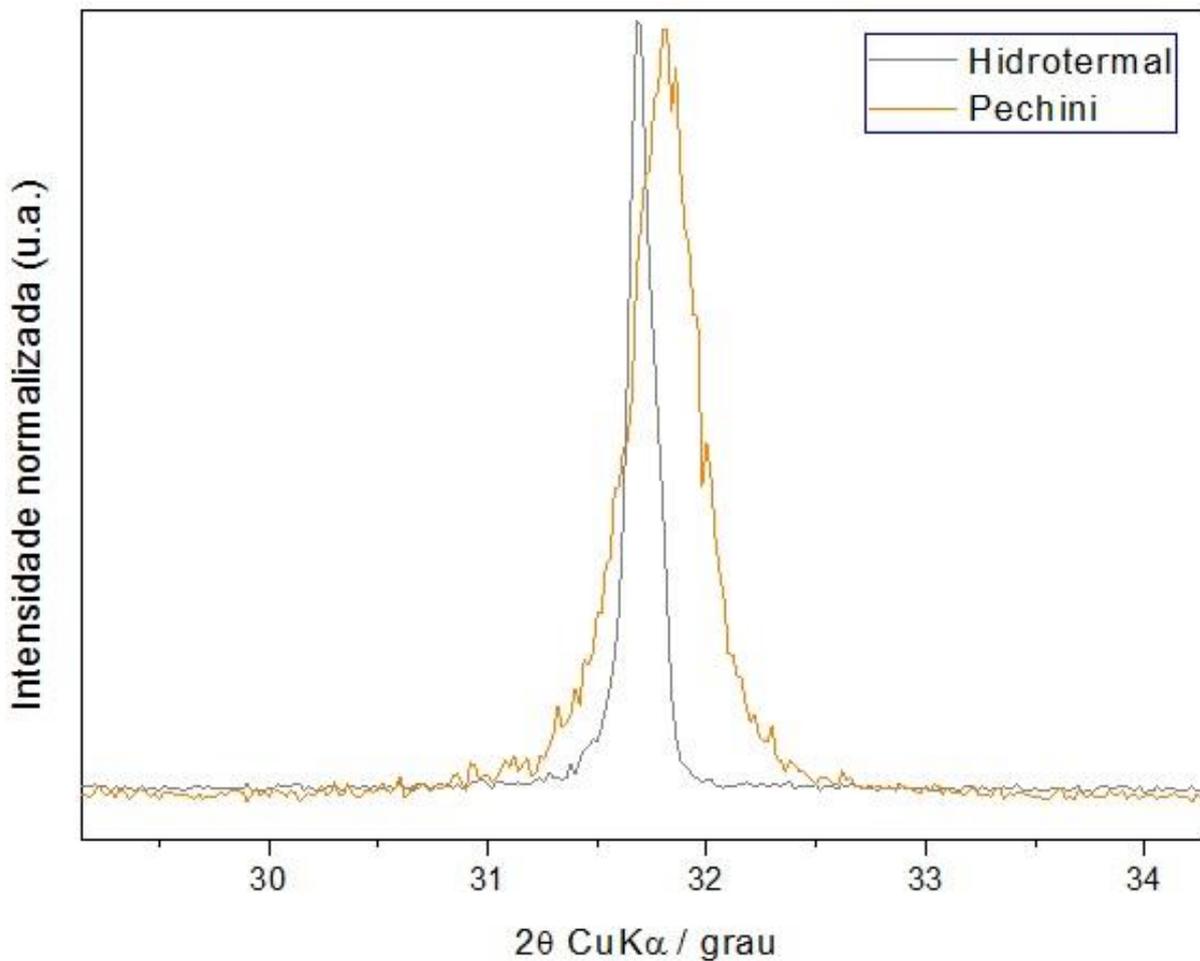
Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se em ambas as figuras picos bem definidos que caracterizam amostras STO. Estes padrões para os difratogramas do STO, bem como os planos cristalográficos correspondentes a cada um dos picos apresentados, são facilmente encontrados na literatura (8,62,63). Por comparação direta entre os difratogramas obtidos e os padrões da literatura, pode-se afirmar que as amostras sintetizadas pelos dois métodos não apresentam fases cristalinas secundárias, evidenciando assim que as amostras sintetizadas realmente são amostras de STO dopadas com praseodímio e alumínio ($\text{SrTiO}_3:\text{Pr},\text{Al}$). Isso pode ser notado pela ausência de picos intermediários entre os picos característicos dos difratogramas para as amostras sintetizadas. Isso evidencia que os dois métodos utilizados neste trabalho para realizar a síntese do

composto $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, dopado com Pr e diferentes concentrações de Al, são viáveis.

Pode-se observar que a meia largura dos picos observados nos difratogramas da figura 8 é mais larga do que nos picos observados na figura 7. Este fato está evidenciado na figura 9, na qual escolheu-se o pico referente ao plano cristalográfico (110) do difratograma referente à concentração de 3,0% de Al para cada um dos dois métodos. A fim de ressaltar ainda mais a diferença entre a meia largura dos picos, foi necessário ampliar dar um zoom na região dos picos.

Figura 9 - Curvas ampliadas referentes ao plano cristalográfico (110) para a concentração de 3% de Al



Fonte: fornecido pelo autor.

Isso indica que há uma maior quantidade de defeito, ou seja, uma maior desorganização estrutural nas amostras produzidas pelo método Pechini. Como

comentado anteriormente, esses defeitos existem nos dois conjuntos de amostras, ou seja, nas amostras sintetizadas por hidrotermal também estão presentes. Os defeitos são essencialmente devido à redução do tamanho de grãos do método Pechini comparado com o método hidrotermal (8,63).

Além da caracterização estrutural para verificar a presença de fases cristalinas secundárias, os difratogramas obtidos foram utilizados para determinação do parâmetro de rede de cada uma das amostras. Os cálculos dos parâmetros de rede foram feitos matematicamente pelo software gratuito chamado *UnitCell* (64). Para isso, foi necessário encontrar o valor da posição de cada um dos picos característicos (valor de 2θ). Os valores dos parâmetros de rede estão apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Parâmetros de rede das amostras

	0,2% Al	1% Al	3% Al	5% Al	10% Al
Hidrotermal	3,9141 ± 0,0002 Å	3,9234 ± 0,0002 Å	3,9154 ± 0,0002 Å	3,9199 ± 0,0002 Å	3,9129 ± 0,0002 Å
Pechini	3,9089 ± 0,0002 Å	3,9078 ± 0,0002 Å	3,9048 ± 0,0002 Å	3,9076 ± 0,0002 Å	3,9073 ± 0,0002 Å

Fonte: elaborado pelo autor.

Pode-se observar uma certa flutuação entre os valores dos parâmetros de rede observados na tabela 3, porém todos eles estão próximos ao valor do parâmetro de rede do STO encontrado na literatura, de 3,90 Å (8). Quanto ao método de síntese, para cada concentração de Al, o método hidrotermal produziu amostras com maiores parâmetros de rede, ainda que as diferenças sejam sutis, da ordem de 0,01 Å. Quanto à concentração de átomos de alumínio (Al), observa-se que para um mesmo método de síntese não houve um padrão de aumento ou diminuição do parâmetro de rede, mas sim uma variação aleatória, este fato pode estar relacionado com o equilíbrio de cargas entre os cátions.

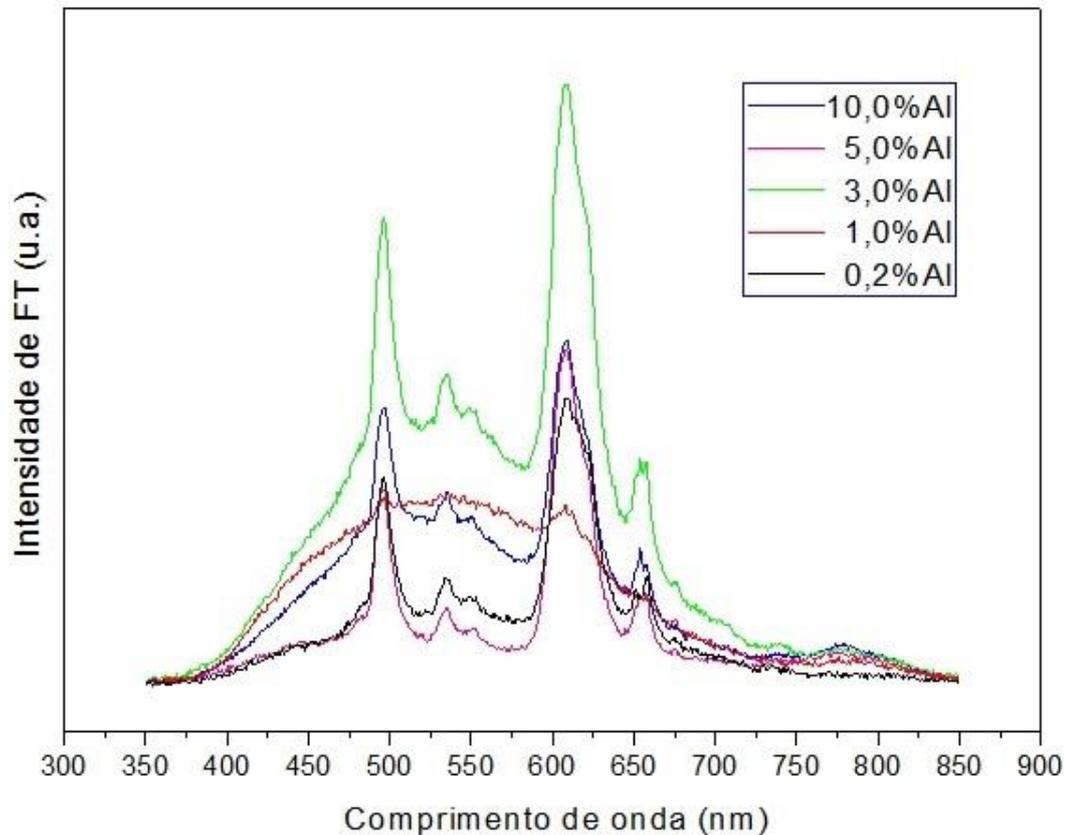
Por semelhança de raios atômicos, os cátions Pr^{3+} ocupam alguns sítios antes ocupados por Sr^{2+} , ocasionando assim uma deficiência de carga negativa, +1. Já os cátions Al^{3+} podem ocupar os sítios que antes eram ocupados pelo Ti^{4+} , isso resulta em um excesso de carga negativa, -1. Ou seja, se para cada cátion Pr^{3+} incorporado, um cátion Al^{3+} também o for, o equilíbrio de cargas estará mantido, $+1 - 1 = 0$. Isto

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

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

Os resultados obtidos para a fotoluminescência (FT) estão indicados nas figuras 10 e 11.

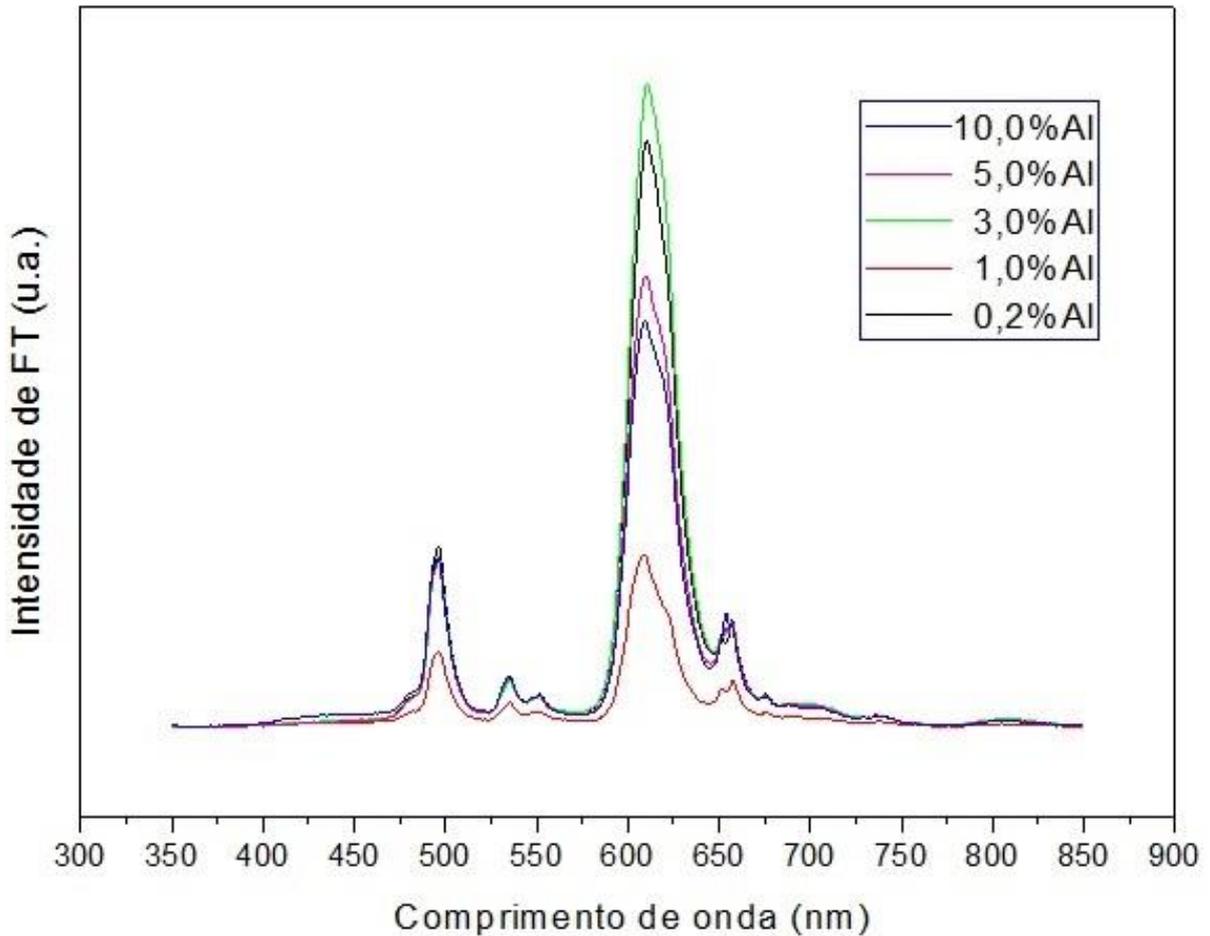
Figura 10 - Espectros de FT das amostras de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método hidrotermal.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na figura 10 estão representadas as curvas de FT das amostras do método hidrotermal. Pode-se notar que todas as curvas apresentam essencialmente dois picos de emissão de FT bem evidentes, exceto a de cor vermelha, referente à concentração de 1,0% Al. O comportamento desta curva é anômalo em relação aos demais e será melhor interpretado pelo autor, que pretende continuar com este trabalho a fim de criar hipóteses que levem a justificar este comportamento observado. As curvas da figura 11 estão bem-comportadas e apresentam picos de FT bem evidentes.

Figura 11 - Espectros de FT das amostras de $\text{Sr}_{0,998}\text{Pr}_{0,002}\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ sintetizadas pelo método Pechini.



Fonte: elaborado pelo autor.

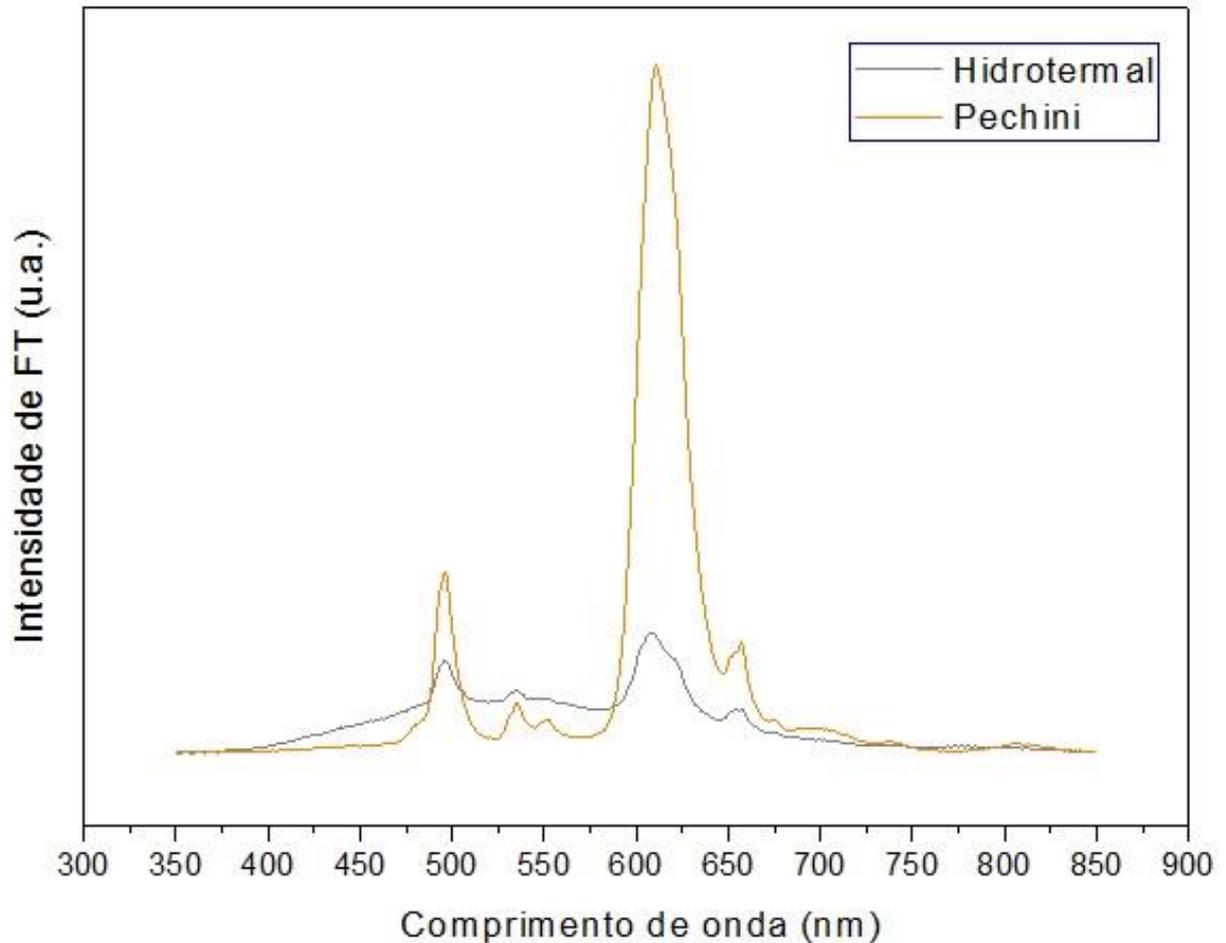
Segundo Okamoto, os maiores picos de FT observados na região dos 617 nm são atribuídos às transições internas do estado excitado $^1\text{D}_2$ para o estado fundamental $^3\text{H}_4$ do íon Pr^{3+} ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_4$ FT) que ocorrem na camada 4f (27). Já os picos na região dos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

Comparando as curvas de FT, pode-se notar claramente que a maior emissão de FT ocorreu para as amostras com a concentração de 3,0% de Al, representada pela curva de cor verde nas figuras 10 e 11. Este maior pico de emissão de FT ocorre no comprimento de onda 608 nm para a amostra do método hidrotermal e em 611 nm para a amostra do método Pechini; estes valores correspondem a uma cor bem próxima à cor vermelha do espectro visível (65). A cor vermelha emitida é característica para amostras de STO dopadas com átomos de praseodímio (27).

Conforme observado, a adição de 3,0% de Al nas amostras do método hidrotermal e Pechini favoreceu a emissão de FT na região do vermelho. Com o intuito de comparar estas intensidades máximas, as duas curvas relativas à 3,0% de Al foram colocadas em um mesmo gráfico, apresentado na figura 12. A curva laranja representa a emissão de FT da amostra do método Pechini e a cinza representa a emissão da amostra do método hidrotermal. O maior pico da amostra do método Pechini é quase seis vezes maior do que o maior pico da amostra do hidrotermal, ou seja, pode-se dizer que a amostra do método Pechini com 3,0% de Al é mais luminescente do que a amostra do hidrotermal, para o comprimento de onda em torno de 608-611 nm. Ademais, para essa faixa de comprimento de onda, todas as amostras do método Pechini apresentaram maior luminescência do que as amostras do método hidrotermal.

Como pode-se observar na figura 12, as amostras do método Pechini se sobressaem em relação às amostras do método hidrotermal quanto à emissão de FT e sua intensificação com a adição de Al na estrutura do $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$. Isto pode estar relacionado ao maior número de defeitos nas amostras do método Pechini, tais como a formação de complexos $\text{Al}^{3+}-\text{Pr}^{3+}$, o aparecimento de vacâncias de oxigênio durante o desequilíbrio de cargas que ocorre nas substituições dos cátions, a diferença do tamanho de grãos das amostras dos dois métodos, sendo que o método Pechini gera amostras com grãos menores do que as geradas pelo hidrotermal (8,63). Assim, as propriedades de superfície se sobressaem em relação aos efeitos internos dos grãos (63).

Figura 12 - Curvas referentes à concentração de 3,0% de Al das amostras do método hidrotérmal e Pechini



Fonte: elaborado pelo autor.

É válido ressaltar que o autor deste trabalho continuará o estudo dos comportamentos das emissões de FT das amostras sintetizadas. Ele tem a perspectiva de aplicar outras técnicas de caracterização às amostras, tais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, a fim de estudar as propriedades estruturais (tamanho dos grãos, desordens estruturais) e relacioná-las à emissão de FT. Além disso, pretende-se utilizar os dois métodos de síntese deste trabalho (hidrotérmal e Pechini) para produzir amostras dopadas com um outro “terra-rara”, o lantânio (La) e verificar sua influência sobre a emissão de FT.

5 CONCLUSÕES

Através do que foi discutido neste trabalho pode-se levantar algumas conclusões sobre os resultados encontrados. Primeiramente, verificou-se viabilidade da utilização do método hidrotermal e método Pechini para na síntese de amostras dopadas com átomos de praseodímio (Pr) e alumínio (Al). Através da análise dos difratogramas gerados com os dados da técnica da difração de raios x, pôde-se observar que as amostras não apresentaram fases cristalinas secundárias indesejadas, evidenciando que realmente foram produzidas as amostras esperadas e que o método hidrotermal e método Pechini foram viáveis para as sínteses esperadas.

Quanto à emissão de FT pode-se concluir que para as amostras dos dois métodos de síntese o maior pico ocorreu na região entre 608 – 611nm, que é o comprimento de onda próximo ao da cor vermelha, evidenciando a emissão vermelha característica dos cátions Pr^{3+} inseridos na estrutura do STO, conforme apresentado na literatura (27).

As amostras do método Pechini apresentaram maiores emissões de FT do que as amostras do método hidrotermal. Além disso, de todas as concentrações de Al utilizadas nas amostras deste trabalho, a concentração de 3,0% de Al foi a que mais favoreceu a emissão de FT, tanto para a amostra do hidrotermal, quanto para a amostra do método Pechini, sendo que esta última apresentou uma emissão de FT quase seis vezes maior do que a amostra do hidrotermal.

REFERÊNCIAS

- 1) CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. New York: John Wiley & Sons., 2007.
- 2) LEAL, S. H. B. S. **Preparação e caracterização de pós e filmes cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**. 2006. 180f. Tese (Doutorado em Ciências: Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- 3) VLACK, L. H. V. **Propriedades dos materiais cerâmicos**. São Paulo: Edgard Blücher, 1973.
- 4) SETTER, N.; WASER, R. Electroceramic materials. **Acta Mat.** Oxford, v. 48, n. 1, p. 151-178, 2000.
- 5) EBBINGHAUS, S. G. et al. Co-operative and frustration effects in novel perovskite-related phases. **Eur. Phys. J. Special Topics**. Les Ulis, v. 180, p. 91-116, 2010.
- 6) LI, C. et al. Formability of ABO_3 perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**. Lausanne, v. 372, n.1-2, p. 40-48, 2004.
- 7) MESQUITA, A. **Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição $Pb_{1-x}La_xTiO_3$ em escala manométrica**. 2007. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2007.
- 8) SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto $SrTiO_3$ e $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ através do método hidrotermal assistido por micro-ondas**. 2013. 179 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.
- 9) BOUKAMP, B. A. Fuel cells: The amazing perovskite anode. **Nature Materials**. London, v. 2, p. 294-296, 2001.
- 10) STEINSVIK, S. et al. The defect structure of $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y}$ ($x = 0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. New York, v. 58, n. 6, p. 969-976, 1997.
- 11) HAENI, J. H. et al. Room-temperature ferroelectricity in strained $SrTiO_3$. **Nature**. London, v. 430, n. 7001, p. 758-761, 2004.
- 12) KHOLKIN, A. et al. Room temperature surface piezoelectricity in $SrTiO_3$ ceramics via piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**. New York, v. 93, n. 22, 2008.

- 13) LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**. Melville, v. 104, n. 2, p. 11, 2008.
- 14) ANDREASSON, B. P. **Oxygen vacancies in SrTiO₃**: An X-ray absorption study. 2009. 114 f. Tese (Doutorado em Ciências) - ETH Zurich, University of Gothenburg, Sweden, 2009.
- 15) HWANG, H. Y. Perovskites – Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**. London, v. 4, n. 11, p. 803-804, 2005.
- 16) YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. Band-to-band photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review B**. New York, v. 82, n. 12, p. 121-103, 2010.
- 17) SCHOOLEY, J. F. et al. Dependence of superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO₃. **Physical Review Letters**. New York, v. 14, n. 9, p. 305, 1965.
- 18) KANEMITSU, Y.; YAMADA, Y. Light emission from SrTiO₃. **Physica Status Solidi**. Berlin, v. 248, n. 2, p. 416-421, 2011.
- 19) KAN, D. S. et al. Blue-light emission at room temperature from Ar⁺-irradiated SrTiO₃. **Nature Materials**. London, v. 4, n. 11, p. 816-819, 2005.
- 20) HU, Y. et al. Nanosized metal-oxide semiconducting SrTi_{1-x}O_{3-δ} oxygen gas sensors for low-temperature application. **IEEE Sensors Journal**. New York, v. 6, n. 6, p. 1389-1394, 2006.
- 21) HARA, T.; ISHIGURO, T. Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. **Sensors and Actuators B-Chemical**, Lausanne, v. 136, n. 2, p. 489-493, 2009.
- 22) LI, J. Y. et al. The origin of varistor property of SrTiO₃-based ceramics. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**. London, v. 14, n. 8, p. 483-486, 2003.
- 23) 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**. Dordrecht, v. 32, n. 1-3, p. 367-370, 2004.
- 24) 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**. Washington, v. 103, n. 43, p. 9328-9332, 1999.
- 25) JIN, K. X. et al. Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO₃. **AIP conference proceedings**. New York, v. 2, n. 4, p. 042131- 042131-9, 2012.

- 26) ASSMANN, E. et al. Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells. **Physical Review Letters**. New York, v. 110, n. 7, p. 078701-1-078701-5, 2013.
- 27) OKAMOTO S. et al. Enhancement of characteristic red emission from SrTiO₃:Pr³⁺ by Al addition. **Journal of Applied Physics**. Melville, v. 86, n.10, p. 5594-5597, 1999.
- 28) MARCHYLO, O. M. et al. Synthesis and luminescent properties of SrTiO₃:Pr³⁺ phosphors prepared by sol-gel method. **Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics**. Ukraine, v. 12, n. 4, p. 321-323, 2009.
- 29) RYU H. et al. Novel efficient phosphors on the base on the base of Mg and Zn co-doped SrTiO₃:Pr³⁺. **Acta Materialia**. Oxford, n. 56, p. 358-363, 2008.
- 30) PEREIRA S. C. et al. Luminescent emission calcium titanate doped with rare-earth ions. **Ceramica**, São Paulo, n. 60, p. 77-82, 2014.
- 31) BLASSE, G. et al. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag, 1994.
- 32) COSTA, M. G. S. **Caracterização estrutural de pós de SrTiO₃ puro e dopado com samário**. 2009. 107 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 33) GRABNER, L. Photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review**. New York, v.177, n. 3, p. 1315-1323, 1969.
- 34) SIHVONEN, Y. T. Photoluminescence photocurrent and phase-transition correlations in SrTiO₃. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 38, n. 11, p. 4431-4435, 1967.
- 35) ZHANG, W. F.; YIN, Z.; ZHANG, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. **Applied Physics. A. Materials Science & Processing**. Berlin, v. 70, n. 1, p. 93-96, 2000.
- 36) PIZANI, P. S. et al. Photoluminescence of disordered ABO₃ perovskites. **Applied Physics Letters**. New York, v. 77, n. 6, p. 824-826, 2000.
- 37) SOLEDADE, L. E. B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ - the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics. A. Materials Science & Processing**. Berlin, v. 75, n. 5, p. 629-632, 2002.
- 38) 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**. Washington, v. 108, n. 26, p. 9221-9227, 2004.
- 39) 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**. Oxford, v. 25, n. 12, p. 2337-2340, 2005.

- 40) ZHANG, W. F. et al. Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO₃. **Journal of Physics. Condensed Matter**. Bristol, v. 11, n. 29, p. 5655-5660, 1999.
- 41) SOUSA, P. C. F.; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**. São Paulo, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- 42) WEBER, M. J.; SCHAUFEL. R. F. Vibronic spectrum of Eu³⁺ in strontium titanate. **Physical Review**. New York, v. 138, n. 5A, p. A1544-A1551, 1965.
- 43) SIHVONEN, Y. T. Photoluminescence photocurrent and phase-transition correlations in SrTiO₃. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 38, n. 11, p. 4431-4435, 1967.
- 44) 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**. Tokyo, v. 23, n. 6, p. 1321-1332, 1967.
- 45) GRABNER, L. Photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review**. New York, v. 177, n. 3, p. 1315-1323, 1969.
- 46) YAMAMOTO, H.; OKAMOTO, S.; KOBAYASHI, H. Luminescence of rare-earth ions in perovskite-type oxides: from basic research to applications. **Journal of Luminescence**. Amsterdam, v. 100, n. 1-4, p. 325-332, 2002.
- 47) OKAMOTO S. et al. Defect reduction in SrTiO₃ by Al addition. **Journal of Luminescence**. Amsterdam, v. 87, n. 89, p. 577-579, 2000.
- 48) SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**. Cambridge, v. 7, n. 8, p. 1297-1305, 1997.
- 49) SHI, W.; et al. Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**. London, v. 42, n. 13, p. 5714- 5743, 2013.
- 50) SILVA, L.F. et al. Relationship between Crystal Shape, Photoluminescence, and Local Structure in SrTiO₃ Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Nanomaterials**. [S.l.], v. 2012, 2012. Disponível em: < <https://www.hindawi.com/journals/jnm/2012/890397/>>. Acesso em: 12 out. 2016.
- 51) KEYSON D. et al. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}(Ti_{0.8}Sn_{0.2})O₃ powders. **Journal of Materials Processing Technology**. Amsterdam, n. 189, p. 316-319, 2007.
- 52) GONÇALVES, R. F. et al. Synthesis of Pr³⁺-doped CaTiO₃ using polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods: A comparative study. **Ceramics International**. Faenza, n. 41, p. 12841-12848, 2015.

- 53) SILVA, L. F. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO₃ powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**. Cambridge, n. 15, p. 12386-12393, 2013.
- 54) GONÇALVES, R. F. et al. Crystal growth and photoluminescence of europium-doped strontium titanate prepared by a microwave hydrothermal method. **Ceramics**. London, n. 41, p. 3549-3554, 2015.
- 55) JAYABAL, P. et al. A facile hydrothermal synthesis of SrTiO₃ for dye sensitized solar cell application. **Journal of Alloys and Compounds**. Lausanne, n. 586, p. 456-461, 2014.
- 56) SREEDHAR, G. et al. A role of lithiated sarcosine TFSI on the formation of single crystalline SrTiO₃ nanocubes via hydrothermal method. **Materials Letters**. Amsterdam, n. 133, p. 127-131, 2014.
- 57) CURCIO A. L. et al. Local structure and photoluminescence properties of nanostructured Zn_{1-x}Mn_xS material. **Physica Status Solidi. C. Conferences and Critical Reviews**. Warsaw, p. 1-5, 2015.
- 58) MOREIRA, M. L. et al. Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO₃ Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Crystal Growth and Design**. Washington, v. 9, n. 2, p. 833-839, 2009.
- 59) BERNARDI, M. I. B., ANTONELLI, E., LOURENÇO, A.B., et al., "BaTi_{1-x}Zr_xO₃ nanopowders prepared by the modified pechini method". **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**. Dordrecht, v. 87, n. 3, p. 725-730, 2007.
- 60) ANTONELLI, E., BERNARDI, M. I. B., HERNANDES, A. C., "Pós nanométricos de BaZrO₃: preparação e caracterização de cerâmicas (BaZr₃ nanometric powders: preparation and characterization of ceramics)", **Cerâmica**. São Paulo, v. 51, n. 320, pp. 430-435, 2005.
- 61) CERCONI, C.; GONZÁLEZ-BORRERO, P. B. Preparação e caracterização de pós e filmes finos de BaTiO₃ sintetizados via método Pechini. **Matéria**. Rio de Janeiro, v.18, n. 4, p.1510-1524, 2013.
- 62) KOVALEVSKY A. V. et al. Enhancement of thermoelectric performance in strontium titanate by praseodymium substitution. **Journal of Applied Physics**. New York, v. 113, p. 053704, 2013.
- 63) SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanoestruturado**. 2009. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 64) HOLLAND, J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. **Mineralogical Magazine**. London, n. 61, p. 65-77, 1997.

65) PRIDMORE, R. W. C. Complementary Colors: The Structure of Wavelength Discrimination, Uniform Hue, Spectral Sensitivity, Saturation, Chromatic Adaptation, and Chromatic Induction. **Color research and application**. New York, v. 34, p. 233-252, 2009.