UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ANDERSON BORGES DA SILVA LAVINSCKY

Síntese e caracterização do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ na forma de pó e na forma de filmes finos para aplicação como sensores de gases tóxicos

São Carlos 2018

ANDERSON BORGES DA SILVA LAVINSCKY

Síntese e caracterização do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ na forma de pó e na forma de filmes finos para aplicação como sensores de gases tóxicos

Versão Corrigida

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador(a): Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos 2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Lavinscky, Anderson Borges da Silva
L411s Síntese e Caracterização do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ na forma de pó e na forma de filmes finos para aplicação como sensores de gases tóxicos / Anderson Borges da Silva Lavinscky; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2018.
Programa de Área de Concentração em -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.
Semicondutores. 2. Perovskita. 3. Titanato de estrôncio. 4. Métodos dos precursores poliméricos. 5. Método de reações de estado sólido. 6. Sensor de gás. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel ANDERSON BORGES DA SILVA LAVINSCKY.

Título da tese: "Síntese e caracterização do sistema SrTi1-xSnxO3 na forma de pó e na forma de filmes finas para aplicação como sensores de gases toxicos";

Data da defesa: 22/11/2018.

Comissão Julgadora:

Prof. Associado Valmor Roberto Mastelaro (Orientador) (Instituto de Físico de São Carlos/IFSC)

Prof. Dr. Fenelon Martinho Lima Pontes AROUNDO (Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Bauru)

Pro!, Dr. Jose Humberto Dias da Silva (Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Bauru

Prof. Dr. Alexandre Mesquita TOURT (Universidade Estadual Paulista " Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Rio

Prof. Associado Maximo Siu Li [Instituto de Física de São Carlos/IFSC]

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais: Prof. Associado Rafael Salomão

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prot. Associado Luís Fernando Costa Alberto

Aprovado

Resultado:

APROVADO

À minha mãe, por total apoio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

Àqueles que se foram, eternas saudades

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo fôlego de vida, pelo amparo nos momentos felizes e difíceis dessa minha jornada.

A Regina e Maria de Lourdes pelo apoio incondicional durante esse curso.

Ao Professor Valmor Roberto Mastelaro, pela oportunidade, apoio, conhecimento, confiança e orientação mobilizados ao desenvolvimento deste trabalho.

Ao pessoal técnico, administrativo e colegas do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) pela amizade, atenção, conhecimento e amparo proporcionados.

Aos professores Rafael Salomão, Renato Goncalves, Maximo Siu Li, Ricardo Zanata pelas contribuições importantes que serviram de suporte ao desenvolvimento do projeto.

Ao Prof. Elson Longo por permitir o uso da infraestrutura do LIEC-UFSCar.

Ao Prof. Brendan Kennedy da Universidade de Sidnei-Austrália, pela colaboração internacional no desenvolvimento dessa pesquisa.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC), pelas instalações, equipamentos e oportunidade disponibilizados na realização do curso de doutorado.

À Universidade de São Paulo pela qualidade, estrutura e suporte dispensados durante a realização deste trabalho imprescindíveis para a conclusão desse curso.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincronton (LNLS) pela disponibilização das linhas de luz XRD2 (projetos 20160065 e 20160797) e XAFS2 (projeto 20170678). Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela estrutura disponível para a preparação dos eletrodos interdigitados e pelo auxílio dos funcionários Angelo, Maria Helena, e Rui (projeto LMF-18580).

A CAPES (código 001) e a FAPESP (Projeto CEPID 2013/09573-3) pelo suporte financeiro durante a realização deste projeto de pesquisa.

A todos que de alguma forma estiveram envolvidos na realização dessa pesquisa.

Muito obrigado a todos!

Se, a princípio, a ideia não é absurda, então não há esperança para ela.

Albert Einstein

RESUMO

LAVINSCKY, A. B. S. Síntese e caracterização do sistema $SrTi_{1-x}Sn_xO_3$ na forma de pó e na forma de filmes finos para aplicação como sensores de gases tóxicos. 127p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O objetivo desta tese de doutorado foi estudar a influência da adição do íon estanho (Sn⁴⁺) à rede do composto SrTiO₃ em substituição ao íon de titânio visando otimizar as propriedades elétricas desse composto e, como consequência, obter uma melhora de seu desempenho como um sensor de gás na forma de filmes Para realizar a deposição destes filmes finos através dos métodos de finos. Deposição por Feixe de Elétrons (EBD), alvos cerâmicos de composição SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO) com x = 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95; 1 foram obtidos através do método dos precursores poliméricos modificado. A sequência de formação de soluções sólidas foi determinada através do refinamento Rietveld das amostras STSO na forma de pó sinterizadas, obtidas através dos métodos dos precursores poliméricos e de reação de estado sólido, mostrando que a transição da fase cúbica *Pm*3*m* do composto SrTiO₃ até a fase ortorrômbica *Pnma* do composto SrSnO₃ não depende do método de síntese. As medidas de espectroscopia Raman e absorção de raios-X (XANES, na borda K do Ti) das amostras tanto na forma de pó, obtidas através do método dos precursores poliméricos e de reação de estado sólido, quanto na forma de filme fino obtidas por EBD revelaram a existência de uma desordem local na rede do composto SrTiO₃ que diminui com o aumento da temperatura e com a diminuição da concentração de Sn. Os filmes finos STSO obtidos por EBD foram avaliados como sensores utilizando-se os gases O₃ e NH₃. Em medidas realizadas com o gás ozônio (O₃), os resultados mostraram que os filmes finos de 100 nm de espessura apresentaram uma maior sensibilidade tendo a amostra com 60% de Sn com o melhor desempenho a 350 °C para 0,15 ppm do gás. As análises de performance dos filmes STSO quanto a seletividade indicaram que não foram seletivos e que apresentaram uma maior resposta ao gás ozônio quando comparados ao gás NH₃.

Palavras chaves: Perovskita, Titanato de estrôncio, Óxido de estanho, Filmes finos, Sensor de gás tóxico.

ABSTRACT

LAVINSCKY, A. B. S. Synthesis and characterization of SrTi_{1-x}Sn_xO₃ system in powder and thin films format for application as toxic gas sensors. 2018. 127f. Thesis (Doctorate degree) - Engineering School of São Carlos, University of São Paulo, São Carlos, 2018.

The objective of this work was to study the influence of the addition of tin ion (Sn⁴⁺) into the SrTiO₃ compound lattice, to replace the titanium ion (Ti⁴⁺). The aim was to optimize the electrical properties of SrTiO₃ compound and, as a consequence, to obtain an improvement of its performance as a gas sensor in the thin films samples. To perform the deposition of these thin films through Electron Beam Deposition (EBD), ceramic targets of composition $SrTi_{1-x}Sn_xO_3$ (STSO) with x = 0; 0.20; 0.40; 0.60; 0.80; 0.85; 0.90; 0.95; and 1 were obtained by the modified polymer precursor method. The solid solution formation sequence was determined by the Rietveld refinement of the STSO sintered powdered samples, obtained by both polymeric precursor and solidstate reaction methods, showing that the transition from the cubic $Pm\bar{3}m$ phase of the SrTiO₃ compound to the orthorhombic *Pnma* phase of the SrSnO₃ compound does not depend on the synthesis method. The measurements of Raman spectroscopy and absorption of X-rays (XANES, at Ti K-edge), of the powdered samples obtained by both synthesis methods and of the thin films obtained by EBD, revealed the existence of a local disorder in the SrTiO₃ compound lattice which decreases with increasing of temperature and with decreasing of Sn concentration. The STSO thin films were evaluated as sensors using the O₃ and NH₃ gases. In measurements accomplished with the ozone gas (O₃), the results showed that thin films of 100 nm thickness had a higher sensitivity. The sample having 60% of tin showed the best performance at 350 °C for 0.15 ppm of ozone gas. The performance analysis related to the selectivity of the STSO films indicated they were not selective and that presented a higher response to the ozone gas when compared to the NH3 gas.

Keywords: Perovskite, strontium titanate, tin oxide, thin films, toxic gas sensor.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19		
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23		
2.1	MATERIAIS ÓXIDOS DE ESTRUTURA PEROVSKITA	23		
2.2	O COMPOSTO TITANATO DE ESTRÔNCIO	24		
2.3	O COMPOSTO ÓXIDO DE ESTANHO	26		
2.4	O SISTEMA TITANATO-ESTANATO DE ESTRÔNCIO	27		
2.5	SENSORES DE GASES			
2.6	MATERIAIS APLICADOS COMO SENSORES DE GÁS	33		
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35		
3.1	COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	35		
3.2	PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS STSO	36		
3.2.1	Amostras na forma de pó	36		
3.2.1.1	Método dos precursores poliméricos modificado	36		
3.2.1.1.1	Preparação das amostras	36		
3.2.1.1.2	Síntese do citrato de estanho	36		
3.2.1.1.3	Síntese do citrato de titânio	38		
3.2.1.1.4	Síntese das composições STSO	39		
3.2.1.2	Método de reação de estado sólido	40		
3.2.1.2.1	Preparação das amostras	40		
3.2.1.2.2	Síntese das composições STSO	40		
3.2.2	Amostras na forma de filmes finos	41		
3.2.2.1	Preparação dos substratos de silício com eletrodos interdigitados	41		
3.2.2.2	Preparação dos alvos para obtenção dos filmes finos	42		
3.2.2.2.1	A técnica de deposição por feixe de elétrons	42		
3.3	TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS			
	STSO NA FORMA DE PÓ E NA FORMA DE FILMES FINOS	44		
3.3.1	Caracterização das propriedades térmicas	44		
3.3.1.1	Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial	44		
3.3.2	Caracterização das propriedades estruturais e microestruturais	45		
3.3.2.1	Método de B.E.T.	45		
3.3.2.2	Difração de raios X	46		

REFERÊ	NCIAS	121		
5.1	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	112		
5	CONCLUSÃO	111		
	tóxicos	105		
4.2.2.2	Resultados da medida de sensibilidade dos filmes na deteccão de dase	es		
4.2.2.1	Resultados das medidas da variação da resistência elétrica	103		
4.2.2	Resultados de caracterização elétrica	103		
4.2.1.5	Resultados de absorção na região do ultravioleta-visível	101		
4.2.1.4	Resultados de microscopia de força atômica	. 98		
4.2.1.3	Resultados de microscopia eletrônica de varredura	. 94		
4.2.1.2	Resultados de espectroscopia de absorção de raios X (XANES)	. 92		
4.2.1.1	Resultados de difração de raios X	. 90		
4.2.1	Resultados das análises estruturais e microestruturais	. 90		
4.2	AMOSTRAS NA FORMA DE FILMES FINOS	. 90		
4.1.2.6	Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	. 84		
4.1.2.5	Resultados de absorção na região ultravioleta-visível	. 82		
4.1.2.4	Resultados de espectroscopia de absorção de raios X	. 79		
4.1.2.3	Resultados de espectroscopia Raman	. 73		
4.1.2.2	Resultados de difração de raios X	. 62		
4.1.2.1	Resultados do método de BET	. 60		
4.1.2	Resultados das análises estruturais e microestruturais	. 60		
4.1.1.1	Resultados de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial	. 57		
4.1.1	Resultados de análise térmica	. 57		
4.1	AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ	. 57		
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO			
3.3.3.2	Desempenho dos filmes STSO em relação a detecção de gases tóxicos 5			
3.3.3.1	Medidas de resistência elétrica e detecção de gases	. 52		
3.3.3	Caracterização das propriedades elétricas dos filmes finos	. 52		
3.3.2.8	Microscopia de força atômica	. 52		
3.3.2.7	Microscopia eletrônica de varredura	. 51		
3.3.2.6	Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível	. 49		
3.3.2.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	. 48		
3.3.2.4	Espectroscopia de absorção de raios X	. 47		
3.3.2.3	Espectroscopia Raman	. 47		

ANEXO A – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X 125

1 INTRODUÇÃO

Os semicondutores de óxidos metálicos de estrutura perovskita tipo ABO₃ formam um grande grupo de compostos que leva a uma rica variedade de propriedades e, como consequência, a diversas aplicações como por exemplo, ferroelétricos, eletrólitos, fotocatalisadores e sensores de gases.^{1–8} Estes óxidos metálicos são considerados importantes quando aplicados como sensores de gases pelo fato de oferecerem vantagens como baixo custo, alta sensibilidade, rápida resposta e relativa simplicidade em sua fabricação e, sendo assim, têm recebido uma grande atenção ao longo dos últimos trinta anos.^{9–12}

O mecanismo de detecção dos sensores de gases é fortemente dependente da superfície do material exposto ao gás ^{10,13,14} e compreender as propriedades envolvidas nesse mecanismo tornou-se um foco muito importante no processo de obtenção do semicondutor. Uma maneira de se avaliar os efeitos das interações superficiais é aumentando a área superficial pelo desenvolvimento de semicondutores de óxidos metálicos na forma de filmes finos nanoestruturados. Por outro lado, características como alta sensibilidade, alta seletividade, rápida resposta quando exposto ao gás, baixo consumo de energia e baixo custo de produção, entre outras, permanecem como alvo de estudo em sensores de gases.

Os gases tóxicos como o óxido nitroso (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), ozônio (O₃) e amônia (NH₃) podem causar danos à saúde humana, alguns mesmo em baixas concentrações.^{15–17} A amônia, por exemplo, em pequena quantidade é convertida em ureia no fígado e é excretada por via renal, porém, em grandes quantidades pode causar doença pulmonar crônica, irritação das vias respiratórias, envenenamento ao respirar.^{18,19} O monóxido de carbono pode causar dor de cabeça, tontura, confusão mental. O gás NO₂ causa poluição e chuva ácida em áreas metropolitanas, assim como, formação de ozônio na atmosfera, podendo ser detectado por diferentes tipos de sensores tais como piezoelétrico, eletroquímico e semicondutor.²⁰ O ozônio é um dos gases tóxicos que tem sido muito investigado devido às suas possíveis aplicações nas áreas farmacêutica, alimentícia, têxtil e indústrias químicas, entre outras.^{21,22} Por outro lado, este gás quando presente na atmosfera ambiente em concentrações de 0,1 a 1 ppm pode também causar danos à saúde humana como: dores de cabeça, intensificação de problemas cardiovasculares, irritação nos olhos e vias respiratórias.²³ Dessa forma, torna-se necessária a busca por sensores capazes de detectar concentrações inferiores a 0,1 ppm de gás ozônio presentes na atmosfera.

Um dos materiais investigados na detecção de gases tóxicos que tem recebido a atenção de inúmeros pesquisadores é o óxido de estanho (SnO₂) por apresentar algumas características vantajosas quando comparado com os demais óxidos metálicos, como estrutura de simetria simples, baixo custo de fabricação e alta sensibilidade.^{22,24–28} Contudo, o SnO₂ apresenta algumas desvantagens quando aplicado como sensor de gás, como não seletividade, tempo de recuperação longo e não estabilidade a longo prazo. E, sendo assim, esforços têm sido realizados para avançar no conhecimento dos mecanismos de interação do gás com a superfície do SnO₂ afim de melhorar suas propriedades sensoras.^{25,26}

O titanato de estrôncio (SrTiO₃), que se enquadra aos materiais com estrutura do tipo perovskita ABO₃, é um composto que vem sendo investigado por apresentar propriedades elétricas, dielétricas e óptico-elétricas que são favoráveis a diversas aplicações, entre elas, como sensor de oxigênio em altas temperaturas (acima de 700 °C).^{29–32} O sensor de oxigênio a base de SrTiO₃ também pode operar em temperaturas mais baixas através de diferentes processos de obtenção e/ou por meio de substituição parcial de íons do sítio A (Sr²⁺) ou B (Ti⁴⁺) ou simultaneamente de ambos os sítios.^{29,33} O SrTiO₃ permite um número grande de dopantes em sua estrutura sem promover transformação de fases devido sua estabilidade termodinâmica até altas temperaturas (T > 1200 °C).³⁴

O óxido SrSnO₃, assim como o composto SrTiO₃, apresenta estrutura do tipo perovskita ³⁵ que se destaca pela sua propriedade dielétrica a qual tem sido utilizada em aplicações diversas como capacitores, fotocatálise, sensor de umidade, entre outras.^{36,37} Uma mistura destes materiais formando o sistema titanato-estanato de estrôncio, SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO), tornou-se um objeto de estudo em potencial. A literatura apresenta estudos do sistema STSO onde foi investigado o efeito causado pela adição do íon Sn nas propriedades elétricas (ferroelétrica, condutividade elétrica, piezoelétrica), óticas e estruturais em amostras na forma de pó, filmes ou cerâmicas que foram obtidas através de diferentes métodos de síntese como sol-gel, deposição por laser pulsado (PLD), reação de estado sólido e método dos precursores poliméricos.^{38–50} Apesar dos inúmeros estudos já realizados na determinação das propriedades estruturais das amostras do sistema, SrTi_{1-x}Sn_xO₃, a literatura apresenta

algumas controvérsias em relação ao processo de transição de fase estrutural promovido pela substituição do íon Ti pelo íon Sn.^{38,42} Além disso, poucos trabalhos estudaram o intervalo completo de composições, ou seja, do composto SrTiO₃ ao composto SrSnO₃.^{42,45} Adicionalmente, ao nosso conhecimento, ainda não foram realizados estudos sobre a aplicação deste sistema (SrTi_{1-x}Sn_xO₃) na detecção de gases tóxicos.

Desta forma, com base nos estudos realizados a respeito das propriedades sensoras específicas apresentadas pelos compostos SnO₂ e SrTiO₃,^{24,29} espera-se que a substituição do íon Ti⁴⁺ pelo íon Sn⁴⁺ possa levar a obtenção de materiais que apresentem propriedades diferenciadas em relação ao que se deseja para um material a ser aplicado como um sensor de gás.

Portanto, os objetivos desta Tese de Doutorado são o de verificar como a substituição do titânio pelo estanho pode influenciar de maneira positiva as propriedades do composto SrTiO₃ para sua aplicação como sensor de gases tóxicos, formando, então, o sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃. Para atingir este objetivo, amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃, doravante denominado de STSO, com x variando de 0 a 1, foram sintetizadas através do método dos precursores poliméricos modificado e através do método de reação de estado sólido. Estas amostras sintetizadas na forma de pó foram caracterizadas e utilizadas como alvos na obtenção dos filmes finos através da técnica de deposição por feixe de elétrons. Em seguida, buscando responder as questões propostas, as propriedades estruturais, microestruturais e elétricas destes filmes foram caracterizadas. Por fim, as amostras na forma de filmes foram caracterizadas em relação do gás tóxico (O₃, NH₃).

Esta Tese de Doutorado foi dividida da seguinte forma: após uma breve introdução justificando a realização do trabalho e seus objetivos apresentados no Capítulo 1, o Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica do tema abordado; o Capítulo 3 apresenta em detalhes informações sobre a preparação das amostras cerâmicas na forma de pó e das amostras cerâmicas na forma de filmes finos e das técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho; no Capítulo 4 são apresentados os principais resultados e discussões; finalmente, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões e perspectivas de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas as informações consideradas de maior relevância sobre o sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO), focando principalmente em sua aplicação como sensor de gás.

2.1 MATERIAIS ÓXIDOS DE ESTRUTURA PEROVSKITA

A estrutura perovskita é uma das estruturas mais frequentemente encontradas entre os minerais e, assim, o termo perovskita passou a representar uma família de materiais com essa similaridade de estrutura.^{1–9}

Os materiais óxidos com este tipo de estrutura são ordenados de acordo com a razão ânion/cátion e o número de coordenação dos íons presentes. Uma das famílias de materiais com este tipo de estrutura considerada mais importante pode ser representada pela fórmula química ABO₃, onde A e B são cátions com diferentes valências.⁶ A Figura 2.1 apresenta a disposição dos íons na rede que formam um composto óxido com estrutura perovskita do tipo ABO₃ ideal com simetria cúbica.



Figura 2.1 - Cela unitária típica da estrutura perovskita ABO₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na estrutura perovskita cúbica ideal, o cátion A (por exemplo: Na¹⁺, K¹⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) ocupa o vértice do cubo e tem como primeiros vizinhos 12 ânions O (O²⁻) equidistantes, que ocupam posições centrais nas faces do cubo, enquanto o cátion B (por exemplo: Ti⁴⁺, Mn⁴⁺, Zr⁴⁺, Nb⁵⁺) ocupa o centro do octaedro formado por 6 átomos O.^{3–5,9}

Um critério para satisfazer a simetria cúbica da estrutura ideal foi proposto por Goldschmidt em que o fator de tolerância, *t*, é calculado pelo raio iônico de seus elementos ^{51,52}

$$\mathbf{t} = \frac{(\mathbf{r}_{\rm A} + \mathbf{r}_{\rm 0})}{\sqrt{2}(\mathbf{r}_{\rm B} + \mathbf{r}_{\rm 0})} \tag{2.1}$$

onde r_A , r_B , r_O , são os raios iônicos do cátion *A*, do cátion *B* e do ânion *O*, respectivamente. A condição em que *t* encontra-se bem próximo de 1 favorece a obtenção de uma estrutura perovskita ideal.⁵³

Materiais com este tipo de estrutura têm sido alvo de inúmeros estudos por formarem uma ampla variedade de compostos óxidos apresentando desde uma condução predominantemente iônica até uma condução predominantemente eletrônica.^{3,9–12,15–17} Esta possibilidade resulta em uma ampla gama de aplicações em dispositivos eletrônicos e óptico-eletrônicos como memórias de acesso randômico, detectores infravermelho, sistemas microeletromecânicos, do mesmo modo que em dispositivos cerâmicos como capacitores, baterias de íon-lítio, sensores de umidade em alta temperatura e sensores de gases.^{54–56}

2.2 O COMPOSTO TITANATO DE ESTRÔNCIO

O composto titanato de estrôncio (STO), cuja fórmula química é SrTiO₃, tem despertado um grande interesse devido à sua alta constante dielétrica, suas propriedades magnéticas, ferroelétricas e isolantes, resistência ao desgaste, alta resistência à oxidação e alta estabilidade química e térmica.⁵⁷ À temperatura ambiente, o STO apresenta uma simetria cúbica pertencente ao grupo espacial Pm³m (n°221) e em temperaturas inferiores a 105 K, sua estrutura é tetragonal e pertence ao grupo espacial *I4/mcm* (n°140).^{58–60} Conforme ilustrado na Figura 2.2, em sua cela unitária cúbica, os cátions Sr²⁺ (raio iônico: 1,44 Å) ocupam os vértices do cubo, os cátions Ti⁴⁺ (raio iônico: 0,605 Å) ocupam a posição central do cubo e os ânions O²⁻ encontram-se no centro das faces do cubo formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO₆) ligados entre si pelos vértices.⁵⁸ Os cátions Sr²⁺ e Ti⁴⁺ são coordenados respectivamente por doze e seis íons de oxigênio.³



Figura 2.2 - Representação da cela unitária cúbica do tipo perovskita ideal do composto STO.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O composto STO tem sido obtido através de diferentes métodos de síntese como reação no estado sólido, método sol-gel, método de microemulsão, síntese hidrotermal convencional e assistida por micro-ondas e o método dos precursores poliméricos.^{34,61–64} De acordo com a literatura, independentemente do método de síntese adotado, o composto STO apresenta uma estrutura cúbica.

Em sua forma estequiométrica, o STO é considerado um isolante com um *band-gap* entre 3,2 eV e 3,4 eV.^{65,66} Quando há a presença de defeitos, como vacâncias de oxigênio, vacâncias de estrôncio ou a presença de impurezas, pode-se gerar mudanças nas propriedades físicas e químicas assim como variações no valor do *gap* de energia podem ocorrer tornando o material condutor ou mesmo um supercondutor em baixas temperaturas.^{66–68} Se um átomo de oxigênio é retirado da estrutura do STO estequiométrico, a criação de uma vacância dará origem a dois elétrons uma vez que na estrutura do STO os íons de oxigênio (O²⁻) têm pares de elétrons. Isso faz com que a vacância de oxigênio seja considerada uma doadora de dois elétrons.⁶⁵ A geração de vacâncias promove mudança nas propriedades elétricas do composto STO e, para tal, basta a criação de apenas 0,03% de vacâncias.⁶⁹

A existência das vacâncias de oxigênio e/ou estrôncio promove uma variação no valor da impedância quando é medida em função da pressão parcial de oxigênio.⁹ Essa variação indica que a resposta dos sensores de oxigênio de composição SrTiO₃ ocorre de duas maneiras: por meio de troca na superfície e por meio de difusão do oxigênio no volume.⁹ Os defeitos são dependentes da pressão parcial de oxigênio que em baixos valores (< 1 atm) predominam as vacâncias de oxigênio e de elétrons, e nestas condições o STO apresenta o comportamento de um

semicondutor do tipo-n.⁹ Em pressões parciais de oxigênio acima de 1 atm, os defeitos predominantes são as vacâncias de estrôncio e buracos. Isto pode ocorrer devido à ocupação de uma unidade vacante de SrO pelo oxigênio ou pela remoção de íon de estrôncio para a formação da fase separada SrO, os quais promovem o aparecimento de vacâncias de estrôncio e de dois buracos. Neste regime de pressão o STO se comporta como um semicondutor do tipo-p.⁹

A resposta de um sensor é geralmente relacionada à condução próxima a superfície onde a concentração de defeitos de oxigênio é maior ocorrendo difusão de curto alcance. Os defeitos no interior dos grãos comportam-se como barreiras dificultando o processo de condução de maneira que o caminho de difusão para atingir a superfície torna-se mais longo. Isso implica em um tempo de resposta maior para o sensor.⁷⁰

As propriedades físicas do composto STO podem ser modificadas em função do tipo e da quantidade de dopante adicionado. Alguns trabalhos presentes na literatura reportaram a substituição do íon Ti⁴⁺ pelo íon Fe³⁺ formando o sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃ e apresentando uma boa sensibilidade aos gases O₂ e O₃.^{34,71,72}

Escanhoela Jr *et al.*⁷¹ observaram que os filmes finos de SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O₃ expostos ao gás ozônio, variando a concentração entre 35 e 2200 ppb a 250 °C, apresentaram uma maior sensibilidade quando preparados pela técnica de deposição por feixe de elétrons (*Electron Beam Deposition* - EBD) e uma melhor reprodutibilidade quando obtidos por *Spin-Coating*. Contudo, este composto não apresentou respostas significativas ao ser exposto a outros tipos de gases como CO, NH₃ e NO₂. Silva *et al.*⁷² reportaram que filmes finos de SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O₃ depositados por EBD exibem uma boa sensibilidade aos gases O₃ e NO₂ a uma temperatura de operação de 250 °C.

2.3 O COMPOSTO ÓXIDO DE ESTANHO

O composto óxido de estanho (SnO₂) possui à temperatura ambiente uma simetria tetragonal pertencente ao grupo espacial *P4*₂*mnm* e tem sido alvo de um grande número de estudos em relação as suas propriedades elétricas em aplicações como, por exemplo, sensor de gases tóxicos.^{22,24–26} Essa atenção se deve ao fato do estanho possuir dois estados de valência, +2 e +4, que promove uma variação da composição de oxigênio da superfície do óxido de estanho permitindo a adsorção de oxigênio da atmosfera e, sendo assim, tornando o SnO₂ sensível à diferentes tipos de

26

gases redutores como CO, NO e oxidantes como NO₂ e O₂ em uma faixa de temperatura de 200 °C a 500 °C.^{73–77} Apesar do óxido de estanho apresentar uma alta sensibilidade ao oxigênio, o composto apresenta duas principais desvantagens quando aplicado como sensor de gás ozônio: um longo tempo de recuperação limitando sua aplicação para medições *in-situ* e uma estabilidade química muito elevada criando dificuldades, especialmente, em microfabricação devido a necessidade de abordagens tecnológicas especiais.²²

Os mecanismos envolvidos na interação superficial do SnO₂, seja na forma de cerâmica ou filme fino, com o gás de teste continuam em constante investigação e parâmetros como tamanho de grão,^{73,74} adição de um elemento metálico,²⁶ morfologia da superfície ^{75,76,78} e espessura do filme depositado ⁷⁹ influenciam diretamente nas propriedades sensoras. Além disso, diferentes técnicas de processamento para obtenção de filmes finos podem causar mudanças na temperatura de operação, na sensitividade e na seletividade do SnO₂ aplicado como sensor de gás.^{78,80}

Em geral, grandes esforços têm sido feito no entendimento de três aspectos mais importantes na obtenção de um sensor de gás que são a sensibilidade, a seletividade e a estabilidade através da utilização de técnicas de medida (estática e dinâmica), de fabricação, de modificação de superfície, etc.⁸¹ E na busca contínua do aprimoramento das características de detecção de gás, algumas pesquisas focaram no desenvolvimento de sensores químicos nanoestruturados como na forma de *nanotubes, nanowires, nanorods* e *nanobelts*.⁸¹

2.4 O SISTEMA TITANATO-ESTANATO DE ESTRÔNCIO

Estudos sobre compostos do sistema titanato-estanato de estrôncio, cuja fórmula química pode ser escrita como SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO), que pertencem à família de estruturas do tipo perovskita, vêm sendo realizados ao longo das últimas três décadas.^{38–50} O efeito da adição do estanho na rede cristalina do composto SrTiO₃ foi investigado considerando substituições parciais do íon Sn em sítios do estrôncio (Sr_{1-x}Sn_xTiO₃), em sítios do titânio (SrTi_{1-x}Sn_xO₃) e simultaneamente nos sítios do estrôncio e do titânio (Sr_{1-a}Sn_aTi_{1-b}Sn_bO₃). Dentre os trabalhos encontrados, poucos realizaram uma estudo do intervalo completo do sistema STSO, ou seja, do

composto SrTiO₃ ao composto SrSnO₃.^{38,42} Diferentes métodos de síntese foram utilizados para obtenção do composto final. O método de reações de estado sólido foi o mais utilizado para a obtenção das composições em forma de pó e cerâmicas policristalinas, abrangendo também os métodos de *tape-casting*, dos precursores poliméricos e de sol-gel.^{38-40,42,43,45–50}

Em relação à preparação destes compostos na forma de filmes finos, amostras foram obtidas através de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD), por solução química (*Chemical Solution Deposition* - CSD) e epitaxia de feixe molecular híbrido de baixa energia (*Molecular Beam Epitaxy* -MBE).^{38,40,42} As características estruturais, microestruturais e morfológicas, além das propriedades elétricas (ferroeletricidade, condutividade DC), dielétricas (permissividade), ópticas e de fotoluminescência foram objetos de investigação.

Na estrutura perovskita do SrTiO₃, quando há uma substituição parcial dos átomos de Ti⁴⁺ por átomos de Sn⁴⁺, não existe a necessidade de ocorrer uma compensação de carga para manter a eletroneutralidade local e não são geradas vacâncias de oxigênio ou outras espécies de defeitos pontuais. Porém, o raio iônico do estanho (0,69 Å) é maior que o raio iônico do titânio (0,61 Å) podendo promover alterações nas dimensões da cela unitária do composto. A Figura 2.3 representa esquematicamente a substituição do Ti⁴⁺ pelo Sn⁴⁺ na estrutura perovskita.

Figura 2.3 - Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO₃ com átomos de estanho no sítio do titânio.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Wu *et al.*⁵⁰ sintetizaram amostras SrSn_{1-x}Ti_xO₃ com x = 0,25, 0,50 e 0,75 usando reação de estado sólido e estudaram sua aplicação como sensor de umidade. Eles reportaram que todas as amostras formaram uma fase simples do tipo perovskita com simetria cúbica após sinterização em atmosfera ambiente com temperaturas entre 1250 e 1400 °C e tempos entre 2 e 4 h. Houve um decréscimo dos parâmetros da rede cúbica com o aumento da quantidade de titânio e a melhor resposta como sensor de umidade foi alcançada para a amostra SrSn_{0.5}Ti_{0.5}O₃. Xie *et al.*³⁹ estudaram cerâmicas do sistema SrSn_xTi_{1-x}O₃ com x = 0; 0,01; 0,03; 0,05 e 0,07, também preparadas pelo método de reação de estado sólido sendo tratadas a 1150 °C por 2 h em atmosfera ambiente. Usando medidas de difração de raios X convencional, as amostras apresentaram uma fase cúbica simples do tipo perovskita para todas as composições estudadas. Eles observaram que mesmo com pequenas quantidades de titânio na rede resultou em um deslocamento do pico no plano (111) em direção a ângulos de difração menores, indicando um aumento do parâmetro da cela unitária devido ao maior raio iônico do estanho.

Singh *et al.*⁴⁹ reportaram estudos das propriedades elétricas do sistema $SrSn_{1-x}Ti_xO_3 \text{ com } x = 0,10$; 0,20; 0,30; 0,40 e 0,50, onde as amostras foram também preparadas por reação de estado sólido. Eles observaram que as amostras com $0 \le x \le 0,40$, sinterizadas a 1500 °C por 12 h, apresentaram uma fase simples com simetria cúbica e energia de ativação da ordem de 1 eV. Entretanto, eles apenas reportaram que para amostra $SrSn_{0.5}Ti_{0.5}O_3$ não há formação de fase simples e, sendo assim, focaram o estudo sobre as demais composições.

Suzuki *et al.*^{46,47} prepararam amostras em que o estanho foi adicionado simultaneamente em sítios do estrôncio e do titânio dentro do intervalo de 0 < x < 0,1 para composições Sr_{1-a}Sn_aTi_{1-b}Sn_bO₃ (SSTS) onde *x* = *a*+*b*. As amostras foram preparadas por reação de estado sólido e sinterizadas a 1300 °C por 2 h em atmosfera controlada por pressão parcial de oxigênio. Eles encontraram os melhores resultados para permissividade dielétrica para a amostra SSTS com *x* = 0,1 com simetria cúbica determinada por difração de raios X.⁴⁷ Medidas de microscopia de piezo-resposta revelaram que os íons de Sn²⁺ encontravam-se localizados preferencialmente fora do centro dos sítios de Sr²⁺.⁴⁶ Laurita *et al.*⁴¹ analisaram a amostra Sr_{0,9}Sn_{0,1}TiO₃ preparada por Suzuki *et al.*⁴⁷, com o intuito de verificar com maior precisão o efeito do Sn²⁺ na rede SrTiO₃, utilizaram o refinamento Rietveld com base em dados de difração

de nêutrons para diferentes temperaturas e destacaram os resultados encontrados para a amostra a 300 K que apresentou simetria cúbica $Pm\bar{3}m$, confirmando os resultados anteriores ⁴⁷, e a 100 K em que sofreu uma transição de fase apresentando simetria tetragonal *P4mm*. Eles reportaram que o Sn²⁺ promoveu uma mínima desordem na estrutura ao longo alcance do SrTiO₃.

O mesmo grupo de pesquisa realizou estudos da dependência dos espectros de Raman com a temperatura do sistema $Sr_{1-a}Sn_aTi_{1-b}Sn_bO_3$ (x = a+b = 0,1, 0,02 e 0,05) entre 300 e 20 K,⁴³ onde as amostras foram preparadas usando as mesmas condições de reação de estado sólido descritas anteriormente.⁴⁷ Em 300 K, eles observaram um pico em ~540 cm⁻¹ atribuído ao modo F_{1u} (TO₄) e um outro pico em ~120 cm⁻¹ atribuído ao modo F_{1u} (TO₁), os quais não são observados no espectro Raman do composto SrTiO₃. As intensidades desses picos Raman aumentaram com o aumento da quantidade de estanho e nenhuma mudança na frequência foi observada exceto para o modo *soft* TO₁ (~80 cm⁻¹ em x = 0,02). Eles identificaram uma transição de fase estrutural a 150 K pela dependência da temperatura dos modos em 144 cm⁻¹ e 443 cm⁻¹. Como mencionado anteriormente, o SrTiO₃ apresenta uma transição de fase estrutural próximo a 105 K tendo uma simetria tetragonal *I4/mcm*.

Stanulis *et al.*⁴⁸ usaram a rota sol-gel para a preparação de amostras $SrSn_{1-x}Ti_xO_3 \operatorname{com} x$ variando de 0,05 a 0,50. As composições $\operatorname{com} x \le 0,15$ calcinadas a 800 °C por 5 h apresentaram uma fase cúbica simples. Nas amostras $\operatorname{com} x \ge 0,20$, eles observaram uma separação de fase indicando a presença das fases $SrTiO_3$ e $SrSnO_3$. Eles também reportaram que o aumento da quantidade de titânio causou um aumento na intensidade dos picos de difração relativos a fase $SrSnO_3$, enquanto as intensidades dos picos de difração atribuídos a fase $SrSnO_3$ permaneceram essencialmente constante.

Oliveira *et al.*⁴⁵ investigaram o efeito da adição de titânio no comportamento térmico e estrutural do $SrSn_{1-x}Ti_xO_3$ para x = 0,0; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,0. As amostras cristalinas em forma de pó foram obtidas usando o método dos precursores poliméricos e foram calcinadas a 700 °C em atmosfera ambiente por 4 h. Eles reportaram uma fase ortorrômbica *Pbnm* (uma configuração alternativa de *Pnma*) quando x = 0 e uma fase tetragonal *I*4*/mcm* para x = 0,25. Para as outras composições, eles encontraram uma fase cúbica *Pm*3*m*. Estes resultados foram confirmados pela presença de modos vibracionais em torno de 570 cm⁻¹ relacionados

à unidade TiO₃²⁻, os quais são tipicamente encontrados no espectro Raman do SrTiO₃ com simetria cúbica.

A adição do íon Sn⁴⁺ na rede do composto STO parece ser uma alternativa interessante na obtenção de um novo composto que possa ser utilizado como sensor de gás uma vez que seja possível associar as propriedades do composto SrTiO₃ com as do SnO₂. Na literatura, até o presente momento, não há registros de trabalhos envolvendo o estudo do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ como sensor de gases tóxicos. Desta maneira, um estudo envolvendo a adição do Sn a rede do composto STO tornase interessante afim de averiguar se as propriedades deste composto serão ou não diferenciadas em relação às propriedades dos compostos STO e SnO₂ como sensor de gás.

2.5 SENSORES DE GASES

Os sensores de gases são constantemente usados para monitoramento e proteção de ambientes através de sistemas de detecção de gases tóxicos, inflamáveis e de exaustão, podendo evitar um alto consumo de energia e melhorar a qualidade do ar. Ao longo dos anos, muitos estudos em busca de novas tecnologias vendo sendo empregadas na detecção de gases como sensores catalíticos, eletroquímicos, ópticos, semicondutores, etc.⁸²

Existem algumas características que são importante em um sensor de gás como sensibilidade (menor concentração de volume do gás alvo que pode ser detectado), seletividade (capacidade para detectar um gás específico em uma mistura de gases), estabilidade (capacidade de reproduzir os resultados por um determinado período de tempo), tempo de resposta (tempo necessário para o sensor atingir um valor específico estável correspondente à concentração do gás) e tempo de recuperação (tempo necessário para que um sinal do sensor retorne ao seu valor inicial após a interrupção do fluxo de gás).^{15,17,83} Estas características servem como parâmetros de avaliação do desempenho dos sensores de gases. Um sensor de gás ideal deve possuir alta sensibilidade, seletividade e estabilidade, baixo tempo de resposta e tempo de recuperação e baixo custo de fabricação.⁸³

Os sensores de gás obtidos a partir de óxidos metálicos semicondutores despertam grande interesse comercial pois podem ser confiáveis, baratos, pequenos

e de baixo consumo de energia.⁸³ O princípio de funcionamento desses sensores baseia-se em medidas de resistência elétrica do dispositivo.⁸² A investigação da condição ideal como sensor pode ser realizada pela exposição do dispositivo a uma espécie gasosa e monitoramento das mudanças ocasionadas em uma ou mais propriedades físicas, como condutividade elétrica ou dielétrica. A interação entre o sensor e o gás alvo envolve o processo de adsorção de uma molécula do gás na superfície do material. Isto reduz a barreira de potencial pelo preenchimento de elétrons na banda de condução, permitindo aos elétrons fluírem facilmente e reduzindo a resistência elétrica cujo valor está vinculado à concentração do gás.⁸⁴ O desempenho da detecção dos gases envolve dois fatores independentes: a função receptor e a função transdutor. A capacidade da superfície do material de interagir quimicamente com o gás alvo, quando este promove mudança eletrônica superficial do óxido metálico, está relacionada à função receptor. A conversão dessa interação em uma resposta elétrica é chamada de função transdutor.

Os parâmetros como sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e estabilidade podem ser melhorados pela adição de um ou mais elementos ao óxido metálico semicondutor. A modificação superficial pela adição de metais segue diferentes mecanismos na busca de melhorar as propriedades das nanopartículas de óxidos metálicos como (i) mudança na microestrutura e morfologia, (ii) formação de solução sólida estequiométrica, (iii) mudança na energia de ativação, (iv) geração de vacância de oxigênio e (v) mudança na estrutura eletrônica.⁸³

Uma forma de classificar os sensores a base de óxidos metálicos semicondutores é em função dos portadores de cargas. Os semicondutores do tipo n possuem elétrons como principais portadores, tais como ZnO, SnO₂, TiO₂, WO₃, In₂O₃, CdO e MoO₃.⁸⁵ Os do tipo p possuem buracos como principais portadores, tais como CuO, NiO e TeO₂.⁸⁵ Quando um gás redutor é adsorvido quimicamente sobre a superfície de um material do tipo n, elétrons adicionais são fornecidos para a superfície do material reduzindo sua resistência elétrica. Por outro lado, se o mesmo gás redutor for exposto a um semicondutor do tipo p será observado um sinal inverso para a resistência. A Tabela 2.1 mostra o comportamento da resistência elétrica de um sensor de gás a base de óxidos metálicos semicondutores quando exposto a um gás de teste.

	Classificação	Gás redutor	Gás oxidante
	Tipo n	Redução da resistência	Aumento da resistência
_	Tipo p	Aumento da resistência	Redução da resistência
-			

Tabela 2.1 - Resposta de um sensor a um gás através de medidas de resistência elétrica.

Fonte: Adaptada.85,86

Alguns óxidos podem alternar sua resposta a um gás entre o tipo-p e o tipo-n de acordo com um conjunto relevante de condições como temperatura, pressão parcial de oxigênio, presença de concentração relativamente pequena de gás externo na atmosfera local.¹⁵

2.6 MATERIAIS APLICADOS COMO SENSORES DE GÁS

O funcionamento dos materiais sensores de gás como SnO₂ e SrTiO₃, é baseado na forma de interação dos gases com a superfície desses materiais monitorada através da variação da condutividade de uma fina camada do semicondutor, quando exposto a um determinado gás.^{71,72} Os defeitos da superfície do material sensor são eletronicamente e quimicamente ativos constituindo um dos principais mecanismos de interação.⁷¹

Hu *et al*.¹⁴ mostraram que o composto SrTiO_{3-δ} nanoestruturado na forma de filme, obtido pela técnica de moagem de alta energia e tratado a 400 °C, apresenta uma boa sensibilidade ao oxigênio a 40 °C. Hara *et al*.⁸⁷ reportaram que SrTiO₃ na forma de filme fino, obtido por deposição de camadas atômicas (ALD) e tratado a 700 °C em atmosfera de N₂ por 30 min, apresentou uma alta sensibilidade ao gás oxigênio em quantidades de 0,2 ppb operando à temperatura ambiente.

Em estudos sobre o sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃ foi observada uma dependência da condutividade desses compostos com a pressão parcial de O₂ e com a concentração do íon Fe³⁺.^{71,88} Silva *et al*.⁷² reportaram que o composto SrTi_{0,85}F_{0,15}O₃ na forma filme fino, obtido através de deposição por feixe de elétrons (EBD) e tratado a 500 °C, mostrou-se promissor na aplicação como sensor de gás ozônio com um rápido tempo de recuperação (da ordem de 20 s) comparado aos outros compostos analisados em seu trabalho para uma temperatura de operação de 260 °C. Escanhoela Jr. *et al*.⁷¹ reportaram o uso do composto Sr_{0,98}La_{0,02}Ti_{0,85}Fe_{0,15}O₃

na forma de filme fino, obtido por *spin-coating* e tratado a 600 °C por 2 h, apresentando sensibilidade a concentrações de ozônio inferiores ao mínimo necessário de detecção de 50 ppb.

Em estudos sobre o composto SnO₂ aplicado como sensor de gás não há um consenso sobre a influência da espessura dos filmes de SnO₂ nas propriedades sensoras.⁸⁹ Outros fatores que podem influenciar diretamente na propriedade sensora como o tamanho de grão, concentração de oxigênio na atmosfera ambiente, propriedades de superfície, entre outros, também foram investigados em sensores SnO₂.^{25,74,90,91} Becker *et al*.⁹² reportaram problemas de reprodutibilidade do SnO₂ em forma de filme fino aplicado como sensor de gás ozônio em temperaturas de operação da ordem de 400 °C.

Embora a condutividade iônica e eletrônica do composto SrSnO₃ puro tem sido foco em alguns estudos 93-97, poucos foram dedicados à aplicação como sensor de gás ^{98–100}. Dentre esses estudos foram considerados diferentes métodos de obtenção e adição de outros elementos químicos em sítios do estrôncio, do estanho ou até mesmo em ambos os sítios do estrôncio e do estanho, além de mistura de óxidos para a melhora da propriedade sensora. Ishihara et al.99 prepararam amostras de SrSnO₃-Pt/WO₃ (em razão 25%:75%, SrSnO₃:WO₃ e 1% em peso de Pt adicionado ao WO₃) pelo método de reação de estado sólido e, posteriormente, calcinadas a 500 °C por 5 h. Eles conseguiram obter um bom desempenho dessa amostra para o gás NO, operando em temperaturas da ordem de 670 °C. Misra et al.97 conseguiram melhorar a condutividade elétrica do SrSnO₃ dopando com ferro. Eles reportaram que a amostra SrSn_{0.85}Fe_{0.15}O_{3-δ} obtida pelo método de reação de estado sólido exibiu mudanças significativas na condutividade em função da pressão parcial de oxigênio tornando-se uma composição promissora para aplicação como sensor de oxigênio. Berbenni et al.¹⁰⁰ reportaram que amostras de SrSnO₃ obtidas por uma combinação de moagem de alta energia e ativação térmica quando tratadas a temperatura de 800 °C podem ser utilizadas como sensor de H₂O. Contudo, temperaturas de tratamento térmico acima de 1000 °C tornam o composto SrSnO3 não favorável a aplicação como sensor de H₂O e CO₂.
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada a metodologia utilizada na preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.

3.1 COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO), com x = 0; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 0,85; 0,90; 0,95 e 1,0 foram escolhidas com base nos estudos reportados na literatura.^{38-40,42,43,45–50} Para a obtenção das amostras na forma de pó foram utilizados os métodos dos precursores poliméricos modificado e de reação de estado sólido. Em seguida, o material foi tratado termicamente, conformado e utilizado no processo de deposição dos filmes finos. As amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos foram utilizadas na obtenção de filmes finos através do método de Deposição por Feixe de Elétrons (EBD).

As composições do sistema STSO foram nomeadas de forma a facilitar a compreensão durante a apresentação deste trabalho e são apresentadas abaixo na Tabela 3.1.

Amostra	Sigla		
SrTiO ₃	STO		
SrTi _{0,80} Sn _{0,20} O ₃	STSO20		
SrTi0,60Sn0,40O3	STSO40		
SrTi0,40Sn0,60O3	STSO60		
SrTi0,20Sn0,80O3	STSO80		
SrTi0,15Sn0,85O3	STSO85		
SrTi _{0,10} Sn _{0,90} O ₃	STSO90		
SrTi _{0,05} Sn _{0,95} O ₃	STSO95		
SrSnO₃	SSO		

Tabela 3.1 - Nomenclatura utilizada para as composições do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2 PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO DOS COMPOSTOS STSO

3.2.1 Amostras na forma de pó

3.2.1.1 Método dos precursores poliméricos modificado

O método dos precursores poliméricos modificado utilizado para obtenção das amostras foi baseado no método proposto por Pechini.¹⁰¹ O bom controle da microestrutura e a redução da temperatura de processamento para a maioria dos materiais são vantagens importantes a serem destacadas na escolha desse método de síntese sobre os processos ou métodos convencionais. A principal desvantagem deste método é o fato de que o aquecimento necessário para liberação de toda matéria orgânica pode ocasionar o crescimento das partículas, contudo, este parâmetro pode ser satisfatoriamente controlado pela relação metal:orgânico. Além disso, o controle do pH e das relações ácido cítrico:metal e ácido cítrico:etilenoglicol são decisivos para obtenção de partículas em escala nanométrica.^{102–104}

3.2.1.1.1 Preparação das amostras

Os reagentes utilizados nesta síntese foram o isopropóxido de titânio, Ti[OCH(CH₃)₂]₄, da Sigma-Aldrich (99% de pureza); o cloreto de estanho dihidratado, SnCl₂.2H₂O, da Synth (98% de pureza); o nitrato de estrôncio, Sr(NO₃)₂, da Synth (99% de pureza); o ácido cítrico anidro, C₆H₈O₇, da Synth (99,5% de pureza); o ácido nítrico, HNO₃, da Synth (65% concentrado); o etileno glicol, C₂H₆O₂, da Synth (99% de pureza); e o hidróxido de amônio, NH₄OH, da Synth (28% concentrado).

As amostras do sistema STSO na forma de pó foram obtidas a partir da preparação de resinas de cada composição e, subsequente, tratamento térmico de pré-calcinação, calcinação e sinterização. As resinas foram preparadas de acordo com as etapas descritas a seguir: síntese do citrato de estanho, síntese do citrato de titânio e síntese das resinas.

3.2.1.1.2 Síntese do citrato de estanho

Inicialmente, o ácido cítrico (C₆H₈O₇) foi dissolvido em um béquer contendo água destilada sob agitação constante. Em seguida, o cloreto de estanho

dihidratado (SnCl₂.2H₂O) foi adicionado a esta solução lentamente na razão de 3:1 em mol (ácido cítrico:cloreto de estanho). A solução tornou-se límpida após a total dissolução do cloreto de estanho mantendo-se a uma temperatura de ~70 °C. Nesse momento, o hidróxido de amônio (NH₄OH) foi adicionado lentamente para ajustar o pH da solução para um valor menor ou igual a 3 e promover a precipitação da solução. Concomitante a este processo, o béquer contendo a solução de estanho foi imerso em água gelada a fim de auxiliar no processo de precipitação. O controle do pH também impede que o estanho seja hidrolisado para formar o hidróxido de estanho (Sn(OH)₄) ou reduzido para formar o estanho metálico (Sn). O fluxograma da Figura 3.1(a) ilustra o processo de síntese para a obtenção do precipitado de estanho.

A solução final contendo o precipitado branco de estanho pode apresentar íons de cloro (Cl⁻) remanescentes do precursor (SnCl₂) como produto das reações envolvidas que precisam ser eliminados. O processo de eliminação dos íons Cl⁻ foi realizado através de lavagem com água destilada e filtragem usando um sistema de bomba de vácuo no auxílio da remoção da água. Após a realização desse processo por diversas vezes, o material filtrado foi recolhido e colocado em estufa para secagem em uma temperatura de 80 °C por um período de 6 h, para eliminação do excesso de água. Esse material foi, então, desaglomerado em almofariz e armazenado em recipiente plástico para posterior uso na etapa subsequente.

A etapa subsequente consistiu em dissolver o material em pó obtido anteriormente em uma solução aquosa de ácido cítrico, mantendo-se a razão molar de 3:1 (ácido cítrico:material), sob agitação constante. A temperatura dessa solução foi ligeiramente aumentada para cerca de 70 °C para a adição de 200 ml de ácido nítrico concentrado (HNO₃) promovendo a formação do citrato de estanho. Esta solução límpida de citrato de estanho foi resfriada à temperatura ambiente e armazenada para sua utilização numa etapa posterior. O fluxograma da Figura 3.1(b) mostra a etapa final para a obtenção do citrato de estanho.

A concentração de SnO₂ presente na solução de citrato de estanho foi determinada pela análise gravimétrica, com a qual, promove-se a eliminação de todo material orgânico por tratamento térmico dessa solução. Quatro pequenas quantidades da solução de citrato de estanho foram pesadas em cadinhos de platina e submetidas a 800 °C durante 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Inicialmente foram pesados os cadinhos vazios e depois com as quantidades de

citrato. Ao término do tratamento os cadinhos foram pesados novamente e a partir da média aritmética das quatros massas foi determinada a concentração em gramas de SnO₂ por gramas de citrato (g_{SnO2} / g_{citrato}).



Figura 3.1 - Fluxograma da síntese do citrato de estanho.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.1.1.3 Síntese do citrato de titânio

O ácido cítrico foi dissolvido em um béquer contendo água destilada sob agitação constante. O isopropóxido de titânio foi adicionado a essa solução na razão molar 1:4 (isopropóxido:ácido cítrico) aos poucos com auxílio de uma baqueta, sempre em agitação constante. Após a dissolução total do isopropóxido, a temperatura da solução foi elevada a 100 °C para remoção do excesso de água, obtendo-se uma solução límpida de coloração amarelada (citrato de titânio). Esta solução foi filtrada e armazenada em recipiente adequado.

A concentração de TiO₂ presente na solução de citrato de titânio foi determinada seguindo o mesmo método utilizado para a concentração de SnO₂, como descrito anteriormente na seção 3.2.1.1.2. Dessa forma, as quantidades necessárias de citrato de titânio para síntese das composições foram determinadas.

3.2.1.1.4 Síntese das composições STSO

A preparação de cada resina polimérica constituiu em dissolver o nitrato de estrôncio (Sr(NO₃)₂), em uma proporção em mol de 3:1 (ácido cítrico:estrôncio) em uma solução aquosa de ácido cítrico, mantendo-se sob agitação constante para a obtenção de citrato de estrôncio. A esta solução foi adicionado o citrato de titânio, seguindo-se da adição do citrato de estanho. Finalmente, o etileno glicol foi adicionado em uma proporção em massa de 40:60 (etileno glicol:ácido cítrico total).

Ao ser colocado o etileno glicol, mantendo-se o sistema sob agitação constante, a temperatura da solução foi elevada a aproximadamente 100 °C a fim de promover a reação de poliesterificação e eliminar o excesso de água obtendo-se uma resina polimérica viscosa. Essa resina polimérica foi levada a uma calcinação primária em forno mufla a 300 °C durante 4 h em atmosfera ambiente com taxa de aquecimento e de resfriamento de 10 °C por minuto. O material resultante de cada composição é denominado de *puff* e possui uma estrutura porosa devido à uma decomposição parcial de orgânicos, água e a consequente liberação de gases. Estes materiais foram desaglomerados em almofariz obtendo assim os respectivos pós precursores para uso posterior.

Amostras dos pós precursores de cada composição foi reservada para a realização das análises térmicas. E de acordo com os resultados destas análises, foram realizados tratamentos de calcinação a 700 °C/2 h. Outras condições de tratamento térmico foram consideradas para o estudo das composições: 900 °C e 1400 °C por 2 e 12 horas, respectivamente. A condição de sinterização (1400 °C/12 h) foi conduzida partindo-se dos pós calcinados a 700 °C conformados em formato de pastilhas com auxílio de um ligante (PVA10%; 10% em massa do material) e com uma pressão uniaxial de ~280 kgf/cm² durante um minuto. Este ligante foi posteriormente eliminado em um regime de 6 horas a 450 °C, a uma taxa lenta de aquecimento (1 °C/min); esta etapa antecedeu o processo de sinterização.

A escolha das temperaturas de tratamentos térmicos foi baseada em resultados reportados na literatura.^{38,45,48} As condições de tratamentos térmicos foram realizadas em atmosfera ambiente e as taxas de aquecimento e de resfriamento usadas foram ambas de 10 °C/min. Por fim, os pós tratados foram desaglomerados em almofariz de ágata e acondicionados em locais apropriados.

3.2.1.2 Método de reação de estado sólido

O método de reação de estado é muito eficaz para a obtenção de sólidos inorgânicos. Os precursores com estequiometria conhecida são misturados, geralmente, em meio líquido e recipiente inerte, promovendo uma maior homogeneidade e um aumento da área superficial entre os reagentes, assim como a moagem deles.¹⁰⁵ As condições para que ocorra uma melhor homogeneidade da mistura implica em um tempo longo (≥ 12 h) para este processo. Além disso, a obtenção do produto final requer a necessidade de altas temperaturas e longos tempos, o que pode tornar o custo do processo elevado.

3.2.1.2.1 Preparação das amostras

Os reagentes usados como matéria prima para obtenção das amostras do sistema STSO foram o carbonato de estrôncio, SrCO₃, da Vetec (98% de pureza); o dióxido de titânio, TiO₂, da Merk (Optipur); e o dióxido de estanho, SnO₂, da Aldrich (99,9% de pureza).

A preparação das amostras em forma de pó foi constituída basicamente da realização da mistura e secagem dos reagentes, calcinação, conformação e, posteriormente, sinterização. Essas etapas serão descritas na próxima seção.

3.2.1.2.2 Síntese das composições STSO

Os reagentes foram misturados em meio alcoólico (isopropílico) durante 24 h em moinho juntamente com bolas de zircônia em uma razão em massa de 5:1 (bolas de zircônia:material). O material resultante da mistura dos precursores foi adequadamente removido do moinho de bolas para um béquer e colocado em estufa a 80 °C durante 24 h para secagem. Após essa etapa, os compostos foram desaglomerados em almofariz de ágata e armazenados em recipientes adequados. Considerando os resultados alcançados das análises térmicas das amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos, os pós desaglomerados foram calcinados a 700 °C/2 h em atmosfera ambiente, a fim de garantir a fase desejada para o sistema STSO.

Os pós calcinados foram preparados para conformação em forma de

pastilhas, chamadas de cerâmicas a verde. Nesta etapa de preparação o pó é prensado uniaxialmente (~280 kgf/cm² durante um minuto) com auxílio do ligante poli(álcool vinílico), PVA, na concentração de 10%, usado em quantidade de 10% em massa do material. Antes do processo de sinterização, as pastilhas foram aquecidas a uma taxa lenta (1 °C/min) até 450 °C onde permaneceu durante 6 horas para a eliminação do ligante.

As pastilhas de cada composição foram sinterizadas a 1450 °C durante 24 horas em atmosfera ambiente. As taxas de aquecimento e de resfriamento usadas foram de 10 °C/min. Essa condição de regime usado no processo de sinterização foi baseada na literatura.^{39,42,43,46,47,49,50} Na etapa seguinte, as pastilhas sinterizadas foram desaglomeradas em almofariz de ágata e os pós resultantes da sinterização foram acondicionados em microtubos.

3.2.2 Amostras na forma de filmes finos

O processo de obtenção dos filmes finos foi realizado em três etapas: (i) preparação dos substratos de silício com eletrodos interdigitados, (ii) preparação das amostras e (iii) deposição do material.

3.2.2.1 Preparação dos substratos de silício com eletrodos interdigitados

A preparação dos substratos de silício com eletrodos interdigitados foi realizada no Laboratório de Microfabricação (LMF), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Comumente são utilizados eletrodos interdigitados devido principalmente à baixa condutividade do material em estudo (semicondutor) e em razão da corrente total ser amplificada pelo número de pares de dígitos em cada eletrodo.¹⁰⁶ Os eletrodos interdigitados de platina foram depositados sobre substratos de silício pelo processo de fotolitografia. Esse processo envolve o recobrimento do substrato com um composto químico fotossensível (fotoresiste) e a transferência de uma máscara (fotolito) com um padrão geométrico para esse composto químico utilizando radiação ultravioleta.¹⁰⁶ O substrato de silício possui uma camada superior de SiO₂ de cerca de 1 μm, eletrodo/SiO₂/Si, que isola os eletrodos do resto do substrato (Fig. 3.2).



Figura 3.2 - Imagem ilustrativa do substrato de silício com eletrodos interdigitados de platina.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.2.2.2 Preparação dos alvos para obtenção dos filmes finos

A etapa de preparação dos alvos de composição STSO utilizados na deposição de filmes finos através da técnica de feixe de elétrons constou inicialmente de um tratamento de calcinação a 700 °C/2 h das amostras na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos, seguido de uma prensagem do pó calcinado conformando em pastilhas com auxílio de um ligante (PVA10%, 10% em massa do peso do material). As pastilhas foram novamente levadas ao forno a 450 °C durante 6 horas com uma taxa lenta de aquecimento (1 °C/min) para uma completa eliminação do ligante. Em etapa seguinte, estas pastilhas foram utilizadas como alvo no processo de deposição dos filmes.

3.2.2.2.1 A técnica de deposição por feixe de elétrons

A deposição por feixe de elétrons (EBD – *Electron Beam Deposition*) consiste de um processo de evaporação física do material por incidência de um feixe de elétrons de alta energia sobre o alvo.¹⁰⁷ Esse processo ocorre dentro de uma câmara em vácuo, onde um filamento é aquecido para produção do feixe de elétrons que são acelerados através de uma diferença de potencial entre o filamento e o anodo. Este feixe é, então, defletido em até 270° e focalizado sobre o material por um campo magnético. Dessa forma, o material ao atingir a temperatura de fusão é evaporado e condensado na superfície de um substrato formando o filme. O controle da espessura do filme é feito através de uma balança contendo um cristal de quartzo no interior da

câmara. A Figura 3.3 ilustra o esquema do processo de obtenção dos filmes por EBD.





O equipamento utilizado para a deposição dos filmes foi uma evaporadora Balzer modelo BAK600 disponível na oficina de óptica do IFSC-USP. A evaporadora é constituída de um canhão de elétrons, um sistema de aquecimento do substrato, um cristal de quartzo e um sistema de rotação do substrato que permite obter filmes mais homogêneos (Fig.3.3).

Os filmes das amostras STSO anteriormente calcinadas foram depositados sobre substratos de silício, quartzo e silício com eletrodos interdigitados. Os contatos dos eletrodos interdigitados foram recobertos com uma fita para evitar a deposição de material permitindo, posteriormente, a realização das medidas elétricas. As espessuras dos filmes foram programadas para 100 nm e 200 nm.

Os filmes STSO obtidos por deposição por feixe elétrons foram submetidos a um tratamento térmico *ex-situ* a 650 °C/2 h. As condições adotadas para esse tratamento térmico foram determinadas após a realização de uma série de testes em substratos de silício contendo eletrodos interdigitados de platina visando observar qual seria a temperatura limite que não causava danos aos eletrodos.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS STSO NA FORMA DE PÓ E NA FORMA DE FILMES FINOS

3.3.1 Caracterização das propriedades térmicas

As técnicas de análises térmicas foram utilizadas para a caracterização apenas das amostras na forma de pó.

3.3.1.1 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

As técnicas Termogravimetria (*Thermogravimetry* - TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimetry* - DSC) são extremamente utilizadas na caracterização de materiais devido as importantes informações que são obtidas sobre suas propriedades térmicas. A técnica TG fornece informações sobre as alterações da massa do material quando a amostra é submetida a uma variação de temperatura. As mudanças de calor ou energia (entalpia) ocorridos durante a variação de temperatura da amostra são as informações obtidas pela técnica DSC. Os eventos térmicos promovidos pelas reações químicas e físicas do material ocorridos durante os ensaios de TG/DSC são observados como deslocamentos da linha de base e picos endotérmicos/exotérmicos em suas respectivas curvas.^{108,109}

O uso das técnicas de TG e DSC teve como foco a determinação da temperatura a partir da qual não ocorreram mais nenhuma perda de massa e nenhum efeito de calor, havendo a formação das fases desejadas do sistema STSO. Esta temperatura foi utilizada nos processos de tratamento térmico dos pós obtidos pelo método dos precursores poliméricos previamente tratados a 300 °C/4 h.

As análises de DSC e de TG foram realizadas simultaneamente em um equipamento com sistema de compensação de potência da NETZSCH STA 409, no Laboratório NaCA, IFSC-USP. As condições de ensaios TG/DSC foram: quantidade de massa de 30 mg por amostra, taxa de aquecimento de 10°C/min, intervalo de temperatura entre a ambiente até 1000°C, sob ar sintético (30 cm³.min⁻¹), utilizando o cadinho de Al₂O₃ como composto de referência.

3.3.2 Caracterização das propriedades estruturais e microestruturais

As técnicas consideradas para a caracterização estrutural e microestrutural foram o método de BET, Difração de Raios X convencional e de alta resolução (usando luz Sincrotron), Espectroscopia de absorção na região do Ultravioleta-Visível, Espectroscopia Raman, Espectroscopia de Absorção de Raios X, Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica. A Tabela 3.2 mostra as técnicas que foram utilizadas para caracterização das amostras na forma de pó e de filmes finos.

Técnicas	Amostras em forma de pó	Amostras em forma de filmes finos
Método de B.E.T.	\checkmark	—
Difração de Raios X	\checkmark	\checkmark
DRX Sincrotron	\checkmark	—
Espectroscopia Raman	\checkmark	—
Espectroscopia de Absorção de Raios X	\checkmark	\checkmark
Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	\checkmark	_
Espectroscopia no ultravioleta visível	\checkmark	\checkmark
Microscopia Eletrônica de Varredura	—	\checkmark
Microscopia de Força Atômica		\checkmark

Tabela 3.2 - Técnicas de	caracterização	utilizadas	para as	amostras	na forma	de pós	e de
filmes finos.	2		-				

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.3.2.1 Método de B.E.T.

A análise da área superficial específica foi realizada nas amostras na forma de pó tratadas a 700 °C/2 h através da técnica das isotermas de adsorção/dessorção de um gás de análise com alta pureza sob uma série de pressões controladas com precisão. O modelo mais aceito para quantificar as isotermas de adsorção e determinar a formação da monocamada de gás é o modelo proposto por Brunauer, Emmet e Teller (BET).¹¹⁰ A análise das isotermas e histereses obtidas foi

realizada de acordo com as normas da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*).¹¹¹ A classificação de um material sólido é baseada no valor do diâmetro *D* de seus poros podendo ser microporoso (D < 20 Å), mesoporoso (20 Å < D < 500 Å) e macroporoso (D > 500 Å).

Valores de área superficial das amostras STSO foram obtidos utilizandose o equipamento Micromeritics ASAP 2020, no Laboratório NaCA, IFSC-USP. O N₂ foi utilizado como gás de adsorção/dessorção. Foram adquiridos 5 pontos de adsorção de N₂ à temperatura de -196 °C (nitrogênio líquido). Previamente à análise, as amostras foram limpas a 200 °C por 2 h em vácuo com a finalidade de tornar as medidas mais precisas e reprodutíveis.

3.3.2.2 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX), por ser este o principal método de caracterização estrutural dos materiais, é uma ferramenta bastante utilizada em diversas áreas do conhecimento. A análise detalhada dos difratogramas permite a identificação das fases cristalinas presentes no material, uma vez que os planos de difração e suas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada sistema cristalino.¹¹²

As medidas de DRX em alta resolução usando luz sincrotron foram realizadas para as amostras em forma de pó no Laboratório Sincrotron Australiano (LSA) e no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) no Brasil. Em uma colaboração internacional com o Prof. Brendan Kennedy da Universidade de Sydney, as medidas realizadas no LSA foram realizadas na linha de Luz de difração de pó utilizando um comprimento de onda de 0,826 Å, capilares com 0,3 mm de diâmetro para acomodação das amostras e amido para diluição das amostras. Para as medidas de DRX no LNLS, foi utilizado um comprimento de onda de 1,033 Å, capilares com 0,5 mm de diâmetro e amido (em razão 1:2; material:amido).

As amostras em forma de filmes finos foram analisadas em um difratômetro RIGAKU Ultima IV, no Laboratório NaCA, IFSC-USP. A radiação Cuk_{α}, cujo comprimento de onda é 1,541 Å, foi utilizada como fonte de excitação. A coleta de dados foi realizada em modo contínuo com ângulo de incidência rasante de 0,5°, passo de 0,01°/min e intervalo de 20 de 20 a 80°.

Os dados coletados por difração de raios X usando luz sincrotron das amostras na forma de pó sinterizadas obtidas por ambas os métodos de síntese, precursores poliméricos e reação de estado sólido, foram usados para obter informações cristalográficas detalhadas por meio de refinamento Rietveld ¹¹³ utilizando o programa GSAS ¹¹⁴ para o processamento e análise. O processo de refinamento Rietveld foi realizado pelo Prof. Brendan Kennedy do Departamento de Química da Universidade de Sydney, Austrália.

3.3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica empregada para obter informações a respeito estrutura molecular, determinando e identificando o tipo de substância através de padrão espectral característico (*fingerprinting*).^{115–117} O processo consiste em espalhamento inelástico por meio da interação entre o feixe de luz monocromática (laser) e o material em estudo, promovendo vibração na rede cristalina ou molecular ou excitação eletrônica.^{115–117} Contudo, amostras podem apresentar problemas quando são expostas ao laser por elevação da temperatura local promovendo fluorescência e/ou degradação.^{115–117}

As medidas de Raman para as amostras na forma de pó foram realizadas em um microscópio Confocal para Microscopia Raman Witec Alpha300 RA, no Laboratório NaCA, IFSC-USP. O laser de argônio, com comprimento de onda λ = 532 nm, foi utilizado como fonte de excitação das amostras. Os espectros foram coletados em várias posições diferentes para verificar a uniformidade das amostras, com uma objetiva de 20x Olympus, com resolução de 4 cm⁻¹ e tamanho de feixe de 1 µm aproximadamente. As análises foram realizadas em temperatura ambiente e dentro de um intervalo de frequência de 100 a 1000 cm⁻¹. Sob condições semelhantes, espectros Raman foram coletados em um espectrômetro Renishaw InVia Reflex Raman, usando uma câmera acoplada a uma carga refrigerada a ar, em colaboração internacional com o Prof. Brendan Kennedy da Universidade de Sydney.

3.3.2.4 Espectroscopia de absorção de raios X

A Espectroscopia de Absorção de raios X na região da borda de

absorção (*X-ray Absorption Near Edge Structure*, XANES, *Spectroscopy*) foi utilizada na investigação das propriedades estruturais de curto-alcance bem como a estrutura eletrônica das amostras do sistema STSO. A região de pré-borda do XANES é baseada nas transições dos fotoelétrons para estados de ligação não ocupados e, portanto, pode fornecer informações características sobre estados de oxidação do átomo absorvente, assim como, sobre a simetria local em torno do átomo que está sendo excitado permitindo uma avaliação da cristalinidade.¹¹⁸

A preparação das amostras STSO para as medidas de XANES consistiu de deposição do material na forma de pó em suspensão de álcool isopropílico sobre uma membrana polimérica. As quantidades de material usadas para deposição na membrana foram determinadas pelo programa Cherokee ¹¹⁹ para cada composição. A análise dos dados de XANES foi realizada de forma comparativa entre as amostras STSO na forma de pó sinterizadas, previamente caracterizada por difração de raios X, e uma amostra padrão para a avaliação qualitativa da cristalinidade das composições em estudo. E, similarmente, a cristalinidade das amostras STSO na forma de filmes finos foi investigada por comparação com os espectros das respectivas composições na forma de pó.

Os espectros XANES foram coletados na linha XAFS2 no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) que foi operado a 1,36 GeV com uma corrente variando de 160 a 220 mA. As medidas foram realizadas na borda K do titânio (E_0 = 4960 eV) à temperatura ambiente usando método de transmissão dentro do intervalo de energia de 4910 a 5150 eV, com 0,3 eV de passo em torno da borda de absorção para as amostras STSO em forma de pó. No caso das medidas das amostras em forma de filmes finos, foram mantidas as mesmas condições de operação, entretanto, usando o método de fluorescência para a coleta de dados. Os dados de XANES foram analisados utilizando o *software* Athena ¹²⁰.

3.3.2.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS - X-ray Photoelectron Spectroscopy) é uma técnica que permite a caracterização superficial empregada na análise de vários tipos de amostras: metais, polímeros, cerâmicas, compósitos, semicondutores e amostras biológicas; na forma de lâminas, fibras, pós, partículas ou filmes. O princípio de XPS consiste em irradiar a superfície de um material com um feixe de raios X e medir simultaneamente a energia cinética e os elétrons que são emitidos dessa superfície a partir do topo 1-10 nm gerando um espectro de XPS.¹²¹ Um cuidado maior faz-se necessário na preparação da amostra para a realização das medidas afim de evitar contaminações. Neste estudo a técnica XPS foi empregada para determinar as valências do estrôncio, estanho e titânio ligados na rede dos compostos STSO.

As medidas de XPS foram feitas em ultra-alto vácuo (pressão ~10⁻⁸ Pa) e a aquisição dos dados foi realizada à temperatura ambiente utilizando-se um espectrômetro da Omicron-Scientra, no Laboratório NaCA, IFSC-USP. Uma fonte de radiação do Al K α , que produz fótons com energia de 1486,7 eV, foi empregada para emissão de raios X. O ajuste dos picos foi feito usando o método de subtração de fundo de Shirley, curvas mistas gaussianas-lorentzianas e um a rotina de mínimos quadrados através do software CASA.¹²² As energias de ligação foram calibradas usando a energia do componente C 1s como referência, cuja energia é de 284,8 eV.

3.3.2.6 Espectroscopia de refletância difusa na região do ultravioleta visível

A espectroscopia UV-Visível baseia-se em medidas de absorção da radiação eletromagnética, nas regiões visível e ultravioleta do espectro, em função do comprimento de onda. A absorção da radiação UV-Visível depende, em princípio, do número de elétrons e de como estes encontram-se arranjados nas moléculas.¹²³ Esses elétrons ao absorverem a radiação transitam para um estado de maior energia e o resultado dessas interações eletrônicas gera um espectro na região UV-Vis. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.¹²³

A determinação da quantidade de luz absorvida pela amostra pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert ¹²⁴, que relaciona a intensidade da luz incidente no material (I_0) com a intensidade da luz transmitida pelo material (I), descrita a seguir

$$\log (I_0 / I) = A = \alpha C d$$
(3.1)

onde *A* é a absorbância, α é o coeficiente de absorção, *C* é a concentração do material absorvedor e *d* é a espessura da amostra através da qual a luz passa.

Os espectros de refletância óptica foram coletados com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV2600, Departamento de Física-UFSCar. A aquisição dos dados foi realizada à temperatura ambiente num intervalo de comprimento de onda de 190 a 800 nm.

As medidas de espectroscopia de refletância difusa na região do UV-Vis foram realizadas com o objetivo de estimar o valor da energia do gap (E_{gap}) óptico das amostras STSO em forma de pó e filmes finos. Nesse caso em que a luz incidente é difusa o modelo Kubelka-Munk¹²⁵ foi considerado para a transformação dos espectros de UV-vis, assim o eixo das ordenadas é convertido em uma quantidade F(R_∞) tal como

$$F(R_{\infty}) = (R_{\infty} - 1)^2 / 2R_{\infty}$$
(3.2)

que é proporcional ao coeficiente de absorção (a) pela relação

$$\alpha = F(R_{\infty}).(s / 2.V_R)$$
(3.3)

onde *s* é o coeficiente de espalhamento, V_R é fração volumétrica das espécies absorventes. Se o coeficiente de absorção for pequeno e a dependência do coeficiente *s* com a frequência for desprezada então o termo (s/2.V_R) será constante.¹²⁶

A através do método empírico proposto por Wood e Tauc ¹²⁷, que permite relacionar a absorbância e energia dos fótons de um material à sua energia de *bandgap* (E_{gap}) e o coeficiente de absorção (α) no *gap* óptico próximo da borda da banda de absorção, que pode ser uma função da frequência conforme

$$(h\nu\alpha)^{1/x} = K(h\nu - E_{gap})$$
 (3.4)

onde *K* é uma constante, *h* corresponde a constante de Planck e v a frequência do fóton incidente. Conforme a natureza da transição eletrônica o exponente *x* pode ter valores diferentes como 1/2, 3/2, 2 e 3 para transição direta permitida, direta proibida, indireta permitida, indireta proibida, respectivamente. A transição entre a banda de valência e a banda de condução pode ocorrer tanto de forma direta quanto indireta para os compostos SrTiO₃ e SrSnO₃.⁵⁶ Em nosso caso, consideramos o espectro de

absorção óptico conduzido por transições indiretas permitidas, ou seja, o índice x = 2 (Eq.3.4).

A determinação do valor de E_{gap} foi realizada através da curva $(hv\alpha)^{1/2}$ versus hv conforme a Equação (3.4). Ao efetuar uma extrapolação da região linear dessa curva para $(hv\alpha)^{1/2} = 0$, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas (hv) indica o valor de E_{gap} , como mostra a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Valor da energia E_{gap} do composto Culn_{0,5}Ga_{0,5}Se₂ obtido através da curva de Tauc.



Fonte: Imagem modificada de Nishikicho et al.¹²⁸

3.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das ferramentas mais versáteis para caracterização de materiais, onde é possível obter informações a respeito da morfologia, topografia da superfície, constituição e distribuição de fases presentes, espessura de camadas superficiais, entre outros. O princípio do MEV baseia-se na incidência de um feixe de elétrons à superfície do material em estudo e detecção do resultado da interação entre eles.¹²⁹ As radiações emitidas pela interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra podem ser: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.¹²⁹ Na caracterização morfológica, topográfica e composicional de um material utilizam-se principalmente os elétrons secundários e elétrons retroespalhados.

Em relação ao preparo das amostras, estas devem estar livres de umidade, limpas, ter boa condução e serem resistentes ao feixe de elétrons. Nesta etapa, as amostras STSO na forma de filmes finos foram depositadas/fixadas diretamente na superfície de uma fita adesiva de carbono sobre o porta amostra (*stub*), com aplicação de tinta prata condutora na extremidade da fita para estabelecer o contato elétrico.

A caracterização microestrutural das composições do sistema STSO na forma de pó e filmes finos foi realizada por meio de um microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Inspect F-50, com fonte de emissão de campo (*Field Emission Gun*-FEG). Os dados foram coletados no Laboratório Interdisciplinar Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), DQ-UFSCar.

3.3.2.8 Microscopia de força atômica

A técnica de Microscopia de Foça Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) permite obter informações sobre a superfície do material em análise com resoluções da ordem de nanômetros. A análise consiste em avaliar a interação entre a superfície do material a ser estudado e uma ponta de prova (com cerca de 50 nm de raio) durante uma varredura superficial.¹³⁰ Essa interação pode ser realizada por três diferentes modos de operação (contato, não contato e contato intermitente), que permite mapear a superfície da amostra obtendo-se uma imagem tridimensional.

Os dados de AFM foram coletados através de um FlexAFM Nanosurf com um controlador C3000 24-bit e com uma ponteira TAP190 Al-G com frequência de ressonância de 190 kHz e raio de < 10 nm, Departamento de Eng. de Materiais-USP. Neste trabalho o equipamento de AFM foi operado em ar no modo contraste de fase, tendo como área de aquisição de dados de 5x5 μ m², velocidade de 1 s por linha e 512 pontos por linha. A aquisição dos dados de AFM foi realizada em temperatura ambiente.

3.3.3 Caracterização das propriedades elétricas dos filmes finos

3.3.3.1 Medidas de resistência elétrica e detecção de gases

As medidas de resistência e detecção de gás foram realizadas em um sistema pertencente ao grupo de pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), IFSC-USP. Este sistema é equipado com uma câmara de medidas, uma fonte de tensão DC Tektronix PW54205, um eletrômetro Keithley 6514, um controlador

de temperatura Eurotherm 2416, fluxímetros do tipo *Mass flow Controller* MDL MC-500sccm-d, um gerador do gás O₃ UVP 970067-02, um detector de gás comercial ATI F12 3513-00-1388, um computador portátil e um *software* de comunicação e aquisição de dados ET2416_GPIB6514_PWS4205_mfc (EGPm), como pode ser visto na Figura 3.5. A câmara onde são realizadas as medidas de resistência elétrica e sensibilidade a diferentes tipos de gases é constituída basicamente por um suporte com uma placa de aquecimento e um porta amostras, um termopar do tipo K, um sensor de umidade, dois posicionadores com agulhas de tungstênio recobertas de ouro para a realização dos contatos elétricos e um direcionador de gás (Fig. 3.5c). O computador, por meio do *software*, faz o controle e a comunicação entre todos esses componentes e registra a aquisição dos dados.

Figura 3.5 - Sistema de medidas elétricas contendo (a) computador portátil (n° 1); controlador de temperatura (n° 2); detector de gás comercial (n° 3); câmara (n° 4); eletrômetro (n° 5); fonte de tensão (n° 6). Em (b) o gerador de gás O₃ (n° 7) e o controlador de fluxo de gás (n° 8). Em (c) uma perspectiva do interior da câmara (n° 4).



Fonte: Elaborada pelo autor.

O gerador de gás ozônio (O₃), item n° 7 na Figura 3.5b, é constituído por uma lâmpada de luz ultravioleta em paralelo com um tubo de quartzo por onde passa o ar sintético que entrará em contato com o filme. A Figura 3.6 mostra uma representação esquemática do gerador de O₃, onde a lâmpada de luz ultravioleta permanece encoberta por uma blindagem metálica (campânula). O procedimento para a produção de O₃ baseia-se na exposição do ar sintético à luz ultravioleta. Quando a lâmpada é descoberta o tubo de quartzo é exposto à radiação ultravioleta transformando as moléculas de O₂, presentes no ar sintético, em moléculas de O₃. A concentração do O₃ produzido é diretamente proporcional à quantidade de luz ultravioleta exposta, mantendo-se o fluxo de ar sintético constante. Para isso, a campânula permite aberturas graduadas da lâmpada que são devidamente calibradas para diferentes concentrações de O₃ (0,15; 0,30; 0,60 e 0,90 ppm). A calibração do sistema é realizada através do detector comercial acoplado em série após o gerador de gás ozônio. Este detector é capaz de medir concentrações de 0 a 5 ppm de O₃ (Fig. 3.5b, item n° 3).

Figura 3.6 - Representação esquemática da produção de gás ozônio e da exposição do filme ao gás no sistema de medidas elétricas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Os filmes são colocados no interior da câmara no porta amostras sobre a placa de aquecimento, que permite variar a temperatura da amostra de ambiente a 350 °C. Inicialmente, é estabelecido um contato elétrico entre as agulhas de tungstênio e os eletrodos interdigitados aplicando-se uma tensão DC (1 a 4 V) em atmosfera ambiente (Fig. 3.5c). Em seguida, o filme é exposto ao ar sintético para obtenção da linha de base (Fig. 3.7) em cada temperatura de operação. Os valores de resistência das amostras são, então, coletados pelo *software* ao longo do tempo, da temperatura e do gás a ser testado.

O comportamento do filme quando exposto a um gás é, geralmente, acompanhado por uma variação da resistência do material. Uma variação típica é ilustrada na Figura 3.7 onde pode-se observar um deslocamento do valor da resistência elétrica em relação a linha de base.

Figura 3.7 - Curva típica de resistência em função do tempo para um material semicondutor tipo-p simulando uma exposição a um gás oxidante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A resistência do material na condição inicial, exposto ao ar sintético, é chamada de R_{ar} e R_{gás} é a resistência do material na presença do gás a ser analisado. Quando o filme é exposto a um gás oxidante e a resistência elétrica apresenta um aumento, o material é considerado como um sensor do tipo-n; se a resistência elétrica apresenta uma diminuição em seu valor, o material é do tipo-p. Por outro lado, um material do tipo-n exposto a um gás redutor leva a uma diminuição da resistência, enquanto que se o material do tipo-p for exposto a um gás redutor, a resistência elétrica elétrica sofre um aumento.¹³¹

3.3.3.2 Desempenho dos filmes STSO em relação a detecção de gases tóxicos

O desempenho dos filmes STSO aplicados como sensores de gases tóxicos foi avaliado através da medida da resistência elétrica durante a exposição ao gás a ser analisado. Os parâmetros considerados nessa avaliação são a sensibilidade, a seletividade, o tempo de resposta e o tempo de recuperação. A sensibilidade é definida como a mudança relativa na resistência em relação a linha de base, ou seja, R_{ar}/R_{gás} para o caso de um material do tipo-p e R_{gás}/R_{ar} para um material do tipo-n. A seletividade define a eficácia em detectar apenas o gás de interesse dentre outros em um mesmo ambiente. O tempo de resposta é o tempo necessário para que a resistência atinja um valor limite (geralmente 90%) da diferença entre R_{gás} e R_{ar}. O tempo de recuperação é o tempo necessário para que a resistência R_{ar}.¹³¹

O ozônio (O₃) foi o gás considerado neste trabalho para o estudo da propriedade sensora dos filmes finos STSO. As medidas de resistência elétrica foram realizadas fixando a tensão DC em 1 V e variando a temperatura de 25 °C a 350 °C em intervalos de 50 °C. A linha de base foi definida utilizando o ar sintético como gás de partida em um fluxo constante de 500 cm³.min⁻¹. Em cada temperatura de investigação, as medidas de resistência elétrica dos filmes STSO em presença de O₃ foram coletadas após os valores de resistência apresentarem-se estáveis. E para avaliação da propriedade sensora, foram usadas quatro diferentes concentrações do gás ozônio, tais como 0,15, 0,30, 0,60 e 0,90 ppm, permanecendo em contato o filme durante tempos de 30 s, 1 min, 3 min e 5 min.

O desempenho dos filmes STSO foi avaliado através da seguinte relação

$$Resposta_{oxidante} = S = \frac{R_{O_3}}{R_{ar}}$$
(3.5)

onde S é a sensibilidade do filme investigado em função da razão entre os valores da resistência do filme em presença do ar sintético, R_{ar} , e da resistência do filme quando exposto ao gás ozônio, R_{o_3} .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados referentes à síntese e caracterização das amostras na forma de pó e na forma de filmes finos do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃, onde x varia de 0 a 1.

4.1 AMOSTRAS NA FORMA DE PÓ

4.1.1 Resultados de análise térmica

4.1.1.1 Resultados de termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

As curvas de TG e DSC das amostras do sistema STSO, preparadas pelo método dos precursores poliméricos e pré-calcinadas a 300 °C por 4 h, são apresentadas simultaneamente nas Figuras 4.1(a) a 4.1(f). Analisando as curvas de TG, estas sugerem que a decomposição dos precursores pode ser dividida em três estágios.¹³² O primeiro estágio pode ser atribuído principalmente ao processo de desidratação do material e eliminação de gases adsorvidos sobre a superfície dos pós; podendo apresentar algum pico endotérmico na curva de DSC correspondente. O segundo estágio atribuído aos processos de combustão de matéria orgânica residual, decomposição da cadeia polimérica e transformação da fase; de maneira correspondente, as curvas de DSC são acompanhadas de picos endotérmicos e exotérmicos e de grandes perdas de massa nas curvas de TG. E, finalmente, o terceiro estágio referente ao momento em que o material apresenta-se termicamente estável.

As curvas de TG das amostras STSO mostram que o primeiro estágio ocorreu entre a temperatura ambiente e 250 °C. Observa-se perdas de massa de aproximadamente 8% para amostra STO, 4% para as composições STSO20 e STSO40, 5% para a amostra STSO60 e cerca de 3% para as composições STSO80 e SSO. Na maioria das curvas de DSC pode ser observado um pequeno pico endotérmico próximo a 90 °C, que pode ser atribuído a volatilização de água adsorvida.¹³²

As amostras apresentaram comportamentos diferentes durante o segundo estágio compreendido entre 250 °C e 800 °C. Observa-se perdas de massa

de aproximadamente 44% para as amostras STO, STSO20 e STSO60, 25% para a composição STSO40 e cerca de 16% para as amostras STSO80 e SSO. Essas perdas de massa podem ser atribuídas à quebra de cadeias orgânicas, combustão do material orgânico, eliminação de carbonatos presentes no material, oxidação dos cátions e à formação da fase.^{45,71,72} Essas perdas são acompanhadas de picos exotérmicos nas curvas de DSC que foram observados para os todos os compostos. As composições com 0%, 20% e 60% de estanho apresentaram dois picos exotérmicos, as amostras contendo 80% e 100% de estanho apresentaram apenas um pico, enquanto que o composto STSO40 apresentou três picos. Estes picos exotérmicos podem ser associados às reações de decomposição de carbonatos (SrCO₃) e subsequente cristalização das fases envolvidas e possivelmente mudanças de estruturas cristalinas.^{45,71} Também foi observado um pico endotérmico nas curvas de DSC para a composição STSO60 a 670 °C e para STSO80 a 700 °C, ao passo que, para a amostra SSO foram observados dois picos a 730 °C e a 760 °C. Esses picos endotérmicos podem estar associados a processos decorrentes de reações de oxidação/redução.45

Durante o terceiro estágio, nenhuma perda de massa significativa é observada nas curvas de TG. As temperaturas a partir das quais se tem o início do terceiro estágio são: 650 °C para o STO e STSO20, 675 °C para o STSO40, 700 °C para o STSO60, 750 °C para o STSO80 e 800 °C para o SSO. De uma maneira geral, as amostras STSO apresentaram diferentes valores de perda total em massa, a amostra STO20 acima de 60%, as amostras STO e STSO60 cerca de 50%, a amostra STSO40 abaixo de 30% e as amostras STSO80 e SSO em torno de 20%. As curvas de DSC não apresentaram nenhum pico endotérmico ou exotérmico durante este estágio.

Os resultados de análise térmica (TG e DSC) sugerem que a cristalização das amostras estudadas ocorra acima de 700 °C. Essa temperatura foi considerada para o processo de calcinação das amostras STSO em forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos modificado.



Figura 4.1 - Análise térmica de TG e DSC das amostras (a) STO, (b) STSO20, (c) STSO40, (d) STSO60, (e) STSO80 e (f) SSO, pré-calcinadas a 300 °C/4 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 Resultados das análises estruturais e microestruturais

4.1.2.1 Resultados do método de BET

As Figuras 4.2 a 4.4 apresentam as isotermas de adsorção/dessorção e as curvas de área superficial BET dos compostos STO, SSTO40 e SSO em forma de pó obtidos através do método dos precursores poliméricos modificado e tratados a 700 °C por 2 h. As análises das formas das isotermas revelaram informações sobre as características da superfície e dos poros do material. Todas as amostras apresentaram comportamentos semelhantes de histerese nas isotermas de adsorção/dessorção.

Essas isotermas podem ser classificadas como sendo do tipo II (classificação IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*). Pela forma estreita e inclinada da histerese apresentada na dessorção, são classificadas como do tipo H3, indicativa da presença de microporos mais largos e principalmente de mesoporos/macroporos na forma de fendas ou placas paralelas, de acordo com Lecloux.⁶³

A relação linear nas curvas de área superficial BET é obedecida para todas as composições do sistema $SrTi_{1-x}Sn_xO_3$ na faixa de valores de pressão relativa entre 0,06 e 0,20, como pode ser observado nas Figuras 4.2b, 4.3b e 4.4b.



Figura 4.2 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção e (b) curva de área superficial BET para a amostra STO calcinada a 700 °C/2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 4.3 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção e (b) curva de área superficial BET para a amostra STSO40 calcinada a 700 °C/2 h.

Figura 4.4 - (a) Isotermas de adsorção/dessorção e (b) curva de área superficial BET para a amostra SSO calcinada a 700 °C/2 h.



Os resultados da análise de BET também podem ser utilizados para obtenção do tamanho médio de partículas (Tabela 4.1). A estimativa do tamanho médio de partícula, Φ_{mp} , pode ser feita pela relação entre os valores de densidade das composições das amostras, ρ , e os valores das áreas, S_{BET} , resultantes do processo de adsorção/dessorção do gás N₂ na amostra da seguinte maneira:

$$\Phi = \frac{6000}{\rho \cdot S_{\text{BET}}} \tag{4.1}$$

A área superficial específica das amostras em estudo variou de 19 a 26 m²/g. Os resultados indicam que é possível observar uma tendência de aumento da área com o aumento da concentração do estanho. Por outro lado, pode-se observar

uma tendência de diminuição do tamanho das partículas conforme o aumento da quantidade de estanho no sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃. A Tabela 4.1 apresenta os valores obtidos para área superficial específica e diâmetro médio de partícula.

Amostras	S _{BET} (m²/g)	$\Phi_{\sf mp}$ (nm)	ρ (g/cm³)
STO	20	68	4,5
SSTO20	24	51	5,0
SSTO40	25	45	5,3
SSTO60	26	42	5,7
SSTO80	24	43	5,9
SSO	16	60	6,2

Tabela 4.1 - Resultados de área superficial (S_{BET}) e tamanho médio de partícula (Φ_{mp}) das amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ tratadas a 700 °C por 2 h.

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2.2 Resultados de difração de raios X

As Figuras 4.5 a 4.7 apresentam os padrões de difração de raios-X obtidos a partir da fonte de luz sincrotron das amostras SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO) preparadas por método dos precursores poliméricos (MPP), tratadas em diferentes temperaturas. A Figura 4.8 apresenta os resultados das medidas de difração de raios X sincrotron das amostras preparadas através do método de reação de estado sólido (MRES). As análises dos padrões de difração mostraram a presença da estrutura perovskita independentemente das temperaturas de tratamento térmico e do método de síntese utilizado. As amostras obtidas através do MPP apresentaram, como esperado, um aumento do grau de cristalinidade com o aumento da temperatura de tratamento.

Em análise dos padrões de difração de raios-X, não foi observada uma clara evidência de separação de fases, embora exista uma suave assimetria nas reflexões da amostra com x = 0,60 tratada a 700 e 900 °C (Fig. 4.5 e 4.6). Entretanto, ao se tratar essa mesma amostra a 1400 °C por 12 horas não há presença desta assimetria (Fig. 4.7). A ausência de separação de fases é consistente com os resultados encontrados por Oliveira *et al.*⁴⁵ Para qualquer composição, os padrões de DRX sincrotron dos compostos STSO obtidos através do método dos precursores

poliméricos e tratadas a 700 °C e 900 °C (Fig. 4.5 e 4.6) são bem similares, demonstrando uma ausência de qualquer mudança estrutural significativa induzida pelo aquecimento para este intervalo de temperatura. Em todos os casos, os picos em maiores ângulos são alargados os guais são indicativos de menores tamanhos de cristalitos ou da existência de tensões. Este alargamento foi consideravelmente reduzido após aquecimento das amostras a 1400 °C. Independentemente do tratamento térmico, as amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos mostraram um deslocamento sistemático das posições dos picos para menores ângulos à medida em que o íon Ti⁴⁺ (raio iônico de 0,61 Å) foi substituído pelo íon Sn⁴⁺ (raio iônico de 0,69 Å) na rede do composto SrTiO₃ (Fig. 4.5b e 4.6b). Esse comportamento também foi observado em estudos anteriores das amostras STSO por difração de raios X.^{42,45,47-49} Como esperado, os picos de difração das amostras tratadas a 1400 e 1450 °C (Fig. 4.7 e 4.8) encontram-se mais bem definidos e mudanças sistemáticas nas formas dos picos em altos ângulos foram evidentes. Em particular, a reflexão (211) no difratograma das amostras x = 0,40 e 0,60 próxima a 2θ = 38° mostra uma separação ou uma inversão de assimetria, como pode ser visto na Figura 4.9 abaixo.

Figura 4.5 - (a) Padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP) e calcinadas a 700 °C/2 h. (b) Intervalo 2θ entre 20° e 22°.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.6 - (a) Padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP) e calcinadas a 900 °C/2 h. (b) Intervalo 20 entre 20° e 22°.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.7 - (a) Padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP) e sinterizadas a 1400 °C durante 12 h. (b) Intervalo 2θ entre 20° e 22°.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.8 - (a) Padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO obtidas através do método de reação de estado sólido (MRES) e sinterizadas a 1450 °C/24 h. (b) Intervalo 20 de 20° a 22°.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.9 - Visualização da reflexão do plano (211) próximo a 38° nos padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO sinterizadas obtidas através dos métodos dos (a) precursores poliméricos (MPP) e de (b) reação de estado sólido (MRES).



Fonte: Elaborada pelo autor.

A tendência de que as amostras STSO de estrutura perovskita possa apresentar uma simetria mais baixa que a cúbica pode ser prevista através da avaliação do fator de tolerância Goldschmidt.^{51,52} No nosso caso, espera-se a ocupação dos sítios octaédricos B pelos íons Sn⁴⁺ podendo desta forma escrever a Equação 2.1 da seguinte forma:

$$t = \frac{r_{sr^2+} + r_{o^2-}}{\sqrt{2}[(1-x).r_{ri^4+} + (x).r_{sn^{4+}} + r_{o^{2-}}]}$$
(4.2)

onde os valores de raios iônicos foram obtidos considerando os números de coordenação apropriados dos íons Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, O²⁻ e Sr²⁺ a partir da tabela de raios iônicos de Shannon.¹³³ O valor calculado do fator de tolerância (*t*) diminui com o aumento da quantidade de estanho e varia de 0,96 a 1,00, intervalo apropriado para as estruturas perovskitas (0,71 < *t* < 1,05). A redução de *t*, quando a quantidade de estanho aumenta, favorece a presença da inclinação cooperativa dos octaedros compartilhados pelo vértice e consequentemente uma estrutura de mais baixa simetria.

Um refinamento foi realizado através do método de Rietveld utilizando os dados de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO sinterizadas obtidas por ambos os métodos de síntese para interpretar quantitativamente as tendências observadas nos padrões obtidos. Antes de fazer esta análise, os padrões de raios-X foram examinados para verificar a presença de reflexões de super-rede fracas, o que seria um indicativo de inclinação cooperativa dos octaedros. A presença de inclinações dos octaedros em-fase (+) e fora-de-fase (-) pode ser identificada através da presença de reflexões de super-redes inteiras duas-ímpares e uma-par (ooe) e todas-ímpares (ooo), respectivamente. A primeira está associada com o amolecimento no ponto R (k = $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) e a última com o amolecimento no ponto M (k = $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$) da zona de Brillouin de uma rede cúbica simples, como pode ser visto na Figura 4.10.



Figura 4.10 - Zona de Brillouin da rede cúbica simples.

Fonte: Setyawan e Curtarolo.134

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam os grupos espaciais, simetria e parâmetros de rede obtidos através do refinamento dos padrões de difração de raios-X sincrotron das amostras STSO sinterizadas através do método dos precursores polimérico e do método de reação de estado sólido, respectivamente. Estes resultados estão em bom acordo com os dados presentes na literatura para os compostos STO e SSO (SrTiO₃ e SrSnO₃, respectivamente).⁴⁵

Considerando primeiramente as amostras preparadas pelo método de reação de estado sólido, os resultados obtidos através do refinamento Rietveld encontram-se na Tabela 4.2. Um modelo cúbico $Pm\bar{3}m$ com a = 3,91001(1) Å ajustou bem com os dados de difração da amostra STO. Os dados de difração de raios-X sincrotron da amostra STSO20 mostram a presença de uma reflexão bem fraca em 25°, indicando a presença de uma inclinação fora-de-fase do octaedro e que, portanto, a estrutura não seria cúbica. Inicialmente, foi feita uma tentativa de ajustar os dados usando um modelo de fase simples tetragonal *I4/mcm*, característica do composto SrTiO₃ abaixo de 105 K de acordo com Ball *et al*.¹³⁵ no estudo do sistema Ca_{1-x}Sr_xTiO₃. Contudo, esta simetria não contempla a assimetria/separação de um pequeno número de reflexões tais como a reflexão (222)p próxima a 54°, onde o índice *p* refere-se à cela cúbica primitiva. A estrutura tetragonal *I4/mcm* surge como resultado das inclinações fora-de-fase em relação ao eixo c (a⁰a⁰c⁻ na notação de Glazer ¹³⁶). Para ajustar o padrão de difração, um modelo considerando duas fases, tetragonal *I4/mcm* + ortorrômbico *Imma*, foi então utilizado tendo 43,4% e 56,4% em peso, respectivos a

68

cada fase. O modelo ortorrômbico Imma contém também inclinações fora-de-fase, mas neste caso, elas estão sobre o eixo [110] (sistema de inclinação a⁻a⁻c⁰). Howard e Stokes ¹³⁷ mostraram que uma transição de *14/mcm* para *Imma* deve ser de primeira ordem desde que envolva uma reorientação da inclinação de [110] para [001] e a coexistência destas duas fases tem sido observada em alguns sistemas que apresentam a estrutura do tipo perovskita, como Ba_{1-x}Sr_xSnO₃ e Ba_{1-x}Sr_xHfO₃.^{138,139} Os dados de difração da amostra STSO40 também mostraram a presença de reflexões de super-rede, associadas com a inclinação fora-de-fase dos octaedros BO₆, ainda que não tenha apresentado evidências da presença da inclinação em-fase. A reflexão (222)p próxima a 54° é claramente dividida e refinar esta fase exigiu os mesmos modelos, Imma (com 58,9% em peso) e I4/mcm (com 41,1% em peso), usados para a amostra STSO20. A separação de fase pode ocorrer por algumas razões, incluindo defeitos ou heterogeneidades da amostra, ou pode ser uma consequência da cinética de transformação. No presente caso, foi postulado que defeitos são formados, possivelmente por agregação local dos átomos de Ti ou Sn dentro de nanodomínios ricos em Sn e Ti, os quais agem para estabilizar a estrutura de mais alta simetria, 14/mcm, quando do resfriamento a partir da temperatura de síntese. Os espectros Raman, que serão discutidos no próximo tópico, fornecem uma evidência para a existência desta desordem. As únicas reflexões de super-redes observadas no padrão de difração da composição STSO40 foram indicativas de inclinações fora-de-fase dos octaedros e juntamente com a separação das reflexões de Bragg mais significativas sugeriram que esta fosse ortorrômbica no grupo espacial Imma, reproduzindo bem os dados experimentais. Os perfis dos padrões de difração das cinco amostras remanescentes mostraram reflexões de super-redes indicativas da presença de inclinações em-fase e fora-de-fase dos octaedros, sugerindo que o grupo espacial ortorrômbico Pnma observado para a fase SrSnO3 fosse o apropriado. Os refinamentos de Rietveld confirmaram isso e os dados para as cinco amostras (STSO80, STSO85, STSO90, STSO95 e SSO) foram bem ajustados por um modelo ortorrômbico Pnma.

O refinamento de Rietveld dos dados de difração das amostras sinterizadas e preparadas através do método dos precursores poliméricos levou a obtenção de resultados muito semelhantes aos obtidos para as amostras preparadas pelo método de reação de estado sólido. Estes resultados encontram-se organizados na Tabela 4.3. A única exceção foi a amostra STSO20 para a qual um ajuste

satisfatório foi obtido usando um modelo de fase única tetragonal *I4/mcm*. Para a amostra STSO40, os dados de difração foram consistentes com o mesmo modelo de duas fases, modelo ortorrômbico *Imma* + tetragonal *I4/mcm*, descrito anteriormente, com aproximadamente a mesma porcentagem em peso para cada fase, 56,8% e 43,2%, respectivamente. Reflexões de super-redes, associadas à inclinação em-fase dos octaedros BO₆, não foram observadas no padrão de difração da amostra STSO60 e o grupo espacial *Imma* pareceu ser o mais apropriado. Os dados de difração de raios-X das amostras SSO, STSO95, STSO90, STSO85 e STSO80 foram bem refinados utilizando o grupo espacial *Pnma* e para cada um deles os padrões continham reflexões de super-rede consistentes com a presença de inclinações em-fase e fora-de-fase.

A Figura 4.11 apresenta um exemplo dos ajustes realizados através da técnica de refinamento Rietveld para os dados de difração de raios-X da amostra STSO20. Nestes ajustes, amostra preparada através do método de reação de estado sólido (Fig. 4.11a) foi refinada usando um modelo ortorrômbico *Imma* e tetragonal *I4/mcm*, enquanto os dados de difração da amostra de mesma composição obtida a partir do método dos precursores poliméricos (Fig. 4.11b) foram ajustados apenas com um modelo tetragonal *I4/mcm*. Se considerarmos a possibilidade de que ainda pudesse haver uma segunda fase (ortorrômbico *Imma*) presente na amostra obtida através do método dos precursores poliméricos, provavelmente a quantidade deveria ser mínima a ponto do ajuste ser satisfatório apenas com uma única fase.

A evolução do volume da cela unitária com a quantidade de estanho no sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃, para as composições preparadas a partir dos métodos de reação de estado sólido e dos precursores poliméricos é apresentada na Figura 4.12. Nessa figura, também são apresentados os respectivos grupos espaciais. O comportamento da dependência do volume com a concentração de estanho na rede da fase STO segue um padrão linear consistente com a lei de Vegard ¹⁴⁰, onde os átomos ou íons envolvidos na substituição (em nosso caso, os íons Ti⁴⁺ e Sn⁴⁺) são distribuídos aleatoriamente numa solução sólida à temperatura constante. Este comportamento foi também observado por Liu *et al.*⁴²

Amostra	Simetria	Grupo espacial	Parâmetros de rede [α=β=γ= 90°]	
STO	cúbica	Pm3m	a=b=c= 3,91001(1) Å	V _{cel} = 59,777(1) Å ³
070000	ortorrômbica	Imma	a= 5,56484(8) Å b= 5,5722(1) Å c= 7,8736(2) Å	V _{cel} = 244,146(5) Å ³
515020	tetragonal	I4/mcm	a= 5,5703(5) Å b= a c= 7,8748(14) Å	V _{cel} = 244,347(6) Å ³
070040	ortorrômbica	Imma	a= 5,61478(9) Å b= 5,59604(8) Å c= 7,9213(1) Å	V _{cel} = 248,892(9) Å ³
515040	tetragonal	I4/mcm	a= 5,60772(9) Å b= a c= 7,9347(2) Å	V _{cel} = 249,520(9) Å ³
STSO60	ortorrômbica	Imma	a= 5,65575(4) Å b= 5,63901(4) Å c= 7,96770(6) Å	V _{cel} = 254,112(5) Å ³
STSO80	ortorrômbica	Imma	a= 5,68630(5) Å b= 5,67432(5) Å c= 8,02329(6) Å	V _{cel} = 258,879(5) Å ³
STSO85	ortorrômbica	Pnma	a= 5,68875(2) Å b= 5,67731(2) Å c= 8,02734(3) Å	V _{cel} = 259,260(2) Å ³
STSO90	ortorrômbica	Pnma	a= 5,69609(2) Å b= 5,6865(2) Å c= 8,04053(3) Å	V _{cel} = 260,423(2) Å ³
STSO95	ortorrômbica	Pnma	a= 5,70338(2) Å b= 5,695987(2) Å c= 8,05442(2) Å	V _{cel} = 261,654(2) Å ³
SSO	ortorrômbica	Pnma	a= 5,71069(6) Å b= 5,69931(6) Å c= 8,05930(8) Å	V _{cel} = 262,306(7) Å ³

 Tabela 4.2 - Refinamento Rietveld dos dados de difração de raios-X sincrotron das amostras sinterizadas e obtidas pelo método de reação de estados sólido.

Fonte: Elaborada pelo autor.
Amostra	Simetria	Grupo espacial	Parâmetros de rede [α=β=γ= 90°]	
STO	cúbica	Pm3m	a=b=c= 3,90177(2) Å	V _{cel} = 59,400(1) Å ³
STSO20	tetragonal	I4/mcm	a= 5,5568(2) Å b= a c= 7,8604(4) Å	V _{cel} = 242,714(4) Å ³
STS040	ortorrômbica	Imma	a= 5,60286(9) Å b= 5,58422(8) Å c= 7,90436(13) Å	V _{cel} = 247,31(1) Å ³
313040	tetragonal	I4/mcm	a= 5,59555(9) Å b= a c= 7,9185(1) Å	V _{cel} = 247,93(1) Å ³
STSO60	ortorrômbica	Imma	a= 5,64382(5) Å b= 5,62710(4) Å c= 7,95087(6) Å	V _{cel} = 252,506(6) Å ³
STSO80	ortorrômbica	Imma	a= 5,67432(4) Å b= 5,66238(5) Å c= 8,00642(6) Å	V _{cel} = 257,248(5) Å ³
STSO85	ortorrômbica	Pnma	a= 5,68565(1) Å b= 5,67492(1) Å c= 8,02473(2) Å	V _{cel} = 258,923(1) Å ³
STSO90	ortorrômbica	Pnma	a= 5,69333(1) Å b= 5,68431(1) Å c= 8,03833(2) Å	V _{cel} = 260,142(1) Å ³
STSO95	ortorrômbica	Pnma	a= 5,70067(9) Å b= 5,69375(1) Å c= 8,05164(1) Å	V _{cel} = 261,342(1) Å ³
SSO	ortorrômbica	Pnma	a= 5,69918(3) Å b= 5,68756(3) Å c= 8,04257(4) Å	V _{cel} = 260,695(2) Å ³

Tabela 4.3 -	Refinamento	Rietveld d	os dados	de difração	de raios->	<pre>< sincrotron</pre>	das a	mostras
	sinterizadas e	obtidas pe	lo método	dos precur	sores poli	méricos.		

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.11 - Refinamento Rietveld aplicado aos padrões de difração de raios-X sincrotron da amostra STSO20 sinterizada obtida através dos métodos de (a) reação de estado sólido e (b) precursores poliméricos. Em vermelho o ajuste dos dados experimentais; seguido logo abaixo dos picos de difração (i) e, por fim, a diferença entre os dados experimental e o calculado (ii).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.12 - Variação do volume da cela primitiva das amostras STSO com relação à concentração de estanho no sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃. O valor da cela unitária cúbica da amostra STO (x = 0,00) foi multiplicado por 4 para permitir a comparação dos dados de todas as composições.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2.3 Resultados de espectroscopia Raman

Os dados de espectroscopia Raman para cada conjunto de amostras são apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14. Os espectros foram corrigidos em temperatura e linha de base e as intensidades foram escalonadas para facilitar a comparação. O espectro Raman coletado para a amostra STSO80, obtida através do método dos precursores poliméricos (MPP) e calcinada a 700 °C/2 h, apresentou uma estrutura inconsistente com a estrutura perovskita, apresentando picos diferentes do restante da série, indicando que provavelmente os precursores utilizados na síntese desta amostra não reagiram totalmente. Por esse motivo, os dados dessa amostra foram omitidos da série. Adicionalmente, os espectros Raman das amostras preparadas utilizando o método dos precursores poliméricos em mais baixas temperaturas (700 e 900 °C) revelam picos pertencentes ao carbonato de estrôncio, SrCO₃, em 150, 185, 690 e 1075 cm⁻¹, marcados com asteriscos na Figura 4.13. Stanulis *et al.*⁴⁸ relataram a presença da fase SrCO₃ em amostras apenas aquecidas a baixas temperaturas. A presença da fase SrCO₃ não é evidente nos espectros de amostras aquecidas acima de 900 °C, sugerindo que esta fase seja proveniente de uma reação incompleta dos materiais precursores e não como uma consequência da exposição da amostra ao CO₂ atmosférico. Nenhuma evidência da fase SrCO₃ foi observada nos espectros Raman das amostras obtidas através do MPP após terem sido sinterizadas a 1400 °C, nem nos espectros das amostras preparadas usando o método de reação de estado sólido sinterizadas a 1450 °C.

A simetria cristalográfica do composto STO é cúbica no grupo espacial $Pm\bar{3}m$, com base nos resultados de difração de raios-X. Os modos normais óticos de fônon previstos pela teoria de grupos para esta estrutura são $3F_{1u} + F_{2u}$, onde F_{1u} é um modo ativo no infravermelho, e F_{2u} é um modo opticamente não ativo.¹⁴¹ Nenhum dos modos é, em uma estrutura $Pm\bar{3}m$ perfeitamente ordenada, ativo em Raman. A região entre 200 e 500 cm⁻¹ seria predominantemente marcada por várias vibrações envolvendo o cátion *B*, cátion *A* e flexões das ligações com oxigênio.¹⁴² O intervalo entre 600 a 800 cm⁻¹ seriam marcados por vibrações de alongamento dos octaedros BO₆ na distorção diagonal local [111] da simetria cúbica. Estas bandas largas estão presentes nos espectros Raman da fase STO indicando que, mesmo após o aquecimento acima de 1400 °C, existe desordem na sub-rede *B*. Devido a largura das bandas observadas foi muito difícil determinar, com precisão, os modos de

contribuição individuais e, além disso, o composto STO produzido através dos métodos dos precursores poliméricos e de reação de estado sólido geraram espectros Raman muito semelhantes.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.14 - Espectros Raman das amostras preparadas através do (a) método de reação de estado sólido e sinterizadas a 1450 °C/24 h e do (b) método dos precursores poliméricos e sinterizadas a 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Ao considerarmos o composto SSO, a simetria Pnma ortorrômbica

permite 24 modos ativos Raman, ou seja, $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$. Os dois picos mais intensos, perto de 223 cm⁻¹ e de 259 cm⁻¹, são ambos relativamente nítidos e têm sido atribuídos aos modos A_g envolvendo o movimento de flexão da ligação Sn-O ao longo e perpendicularmente ao eixo *c*, respectivamente.¹⁴³ A adição de Ti resulta no alargamento destes picos, assim como o crescimento de picos largos pode ser visto na região próxima de 500 cm⁻¹ (Figura 4.14), indicativo de algum grau de desordem local devido à ocupação mista do Sn e Ti no centro do octaedro BO₆.

Os resultados difração confirmam que a adição de Sn na rede resulta em um aumento no volume da célula unitária e uma redução na simetria. Com relação aos modos vibracionais, é razoável postular que a presença de dois cátions com diferentes massas e raios efetivos afeta mais os modos associados ao cátion no sítio B que os modos derivados do cátion no sítio A. Esta desordem posicional complica a aparência dos espectros Raman e pode mascarar as mudanças devido à redução da simetria de longo alcance. No entanto, as alterações nos espectros ilustradas na Figura 4.14 sugerem que existem fases estruturais intermediárias entre os compostos STO e SSO sintetizados pelos métodos de reação de estado sólido ou precursores poliméricos. Para ambas as séries, os espectros do composto STO são dominados por bandas características próximas a 350 e 650 cm⁻¹ e a adição de Sn resulta em uma banda próxima de 800 cm⁻¹ que se desloca para uma frequência menor à medida que a quantidade de Sn aumenta. A evolução dos espectros Raman sugere que pode haver pelo menos duas fases intermediárias, entre 20 e 60% de Sn e 80 a 95% de Sn nas amostras por reação de estado sólido e entre 20 e 80% de Sn e 85 a 95% de Sn para amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos. Estas observações são semelhantes, mas não idênticas, às transições observadas na análise de dados de difração de raios-X, que mostra a presença de quatro fases distintas. A falta de uma correlação simples e direta entre os resultados de difração e Raman reflete as escalas de medidas das duas técnicas, a primeira sonda a desordem da estrutura a longo ou médio alcance, enquanto a segunda é sensível a desordem a curto alcance. Por exemplo, o alargamento das linhas Raman é visível nas amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos até 40% Sn (Fig. 4.14b) e não parece possível identificar uma região onde a fase tetragonal *I4/mcm* esteja presente. Similarmente, os espectros de Raman das amostras preparadas por reação de estado sólido sugerem uma ordenação local na sub-rede B quando o teor de Ti é inferior a 80% (Fig. 4.14a). Em amostras ricas em estanho, com teor de Ti abaixo de 20%, o aparecimento de modos adicionais entre 200 e 250, 300 e 400, 500 e 600 e 750 a 800 cm⁻¹ é um indicativo de mudança na simetria.

Para quantificar as mudanças espectrais observadas, os espectros foram ajustados usando perfis Lorentzianos. Devido a diferente quantidade de Lorentzianas necessárias para ajustar os espectros para os compostos STO e SSO em cada série de solução sólida, a estratégia de ajuste foi realizada a partir da fase STO e a adequação dos parâmetros até chegar à fase SSO, bem como a partir da fase SSO avaliando a evolução dos parâmetros em relação a fase STO. Para confirmar os resultados, ajustes cegos aleatórios foram realizados para as composições intermediárias sem referência à evolução estabelecida dos parâmetros. Essa estratégia, embora demorada, resultou na obtenção de resultados satisfatórios entre as curvas experimentais e calculadas, com os valores médios de χ^2 reduzidos da ordem de 10⁻⁵ e de R^2 é da ordem de 0,999. As Figuras 4.15 e 4.16 mostram a evolução dos parâmetros relevantes dos modos vibracionais relacionados aos cátions B para as amostras obtidas através do método de reação de estado sólido e do método dos precursores poliméricos, respectivamente. Os deslocamentos dos picos situados entre 150 e 950 cm⁻¹ são apresentados nas Figuras 4.15a, 4.15b, 4.16a e 4.16b e as intensidades somadas relacionadas aos picos presentes no mesmo intervalo são apresentadas nas Figuras 4.15c, 4.15d, 4.16c e 4.16d. Os valores das intensidades são estabelecidos como intensidades normalizadas calculadas, onde as intensidades individuais são escalonadas pela soma de todas as intensidades de pico para cada espectro. Desta forma, é mais fácil contextualizar a evolução das intensidades de picos individuais em relação à transformação estrutural com o aumento do teor de estanho. As intensidades normalizadas somadas (Fig. 4.15c, 4.15d, 4.16c e 4.16d) mostram a evolução dos picos com a estrutura nas regiões entre 200 e 300, 300 e 450, 500 e 650 e 700 a 900 cm⁻¹. As Figuras 4.15a e 4.16a apresentam os deslocamentos Raman de picos para modos envolvendo vibrações dos cátions *B* e cátions no sítio *A* e *B* acoplados. As Figuras 4.15b e 4.16b apresentam os deslocamentos Raman de picos para modos que incluem flexão e alongamento do octaedro BO6. A soma das intensidades normalizadas envolvendo vibrações entre as sub-redes A e B (intervalo de 200 a 300 cm⁻¹), assim como, as envolvendo predominantemente modos B-O (intervalo de 300 a 400 cm⁻¹) são mostradas nas Figuras 4.15c e 4.16c. A soma das intensidades normalizadas na região de altos

números de onda mostrando a queda de intensidades e desaparecimento dos modos de flexões (intervalo de 500 a 600 cm⁻¹) e modos de alongamento (intervalo de 600 a 800 cm⁻¹) do octaedro BO₆ podem ser observadas nas Figuras 4.15d e 4.16d. A mudança de simetria induz uma mudança em alguns modos vibracionais na região de altos números de onda. A evolução dos parâmetros dos modos através do intervalo de composições difere dos valores obtidos para a série de amostras a partir do estado sólido.

Figura 4.15 - Evolução dos parâmetros de ajuste dos espectros Raman com a concentração de estanho para amostras sinterizadas (1450 °C/24 h) e obtidas através do método de reação do estado sólido: deslocamento dos picos Raman dos modos no intervalo (a) 150 a 450 cm⁻¹ e (b) 500 e 900 cm⁻¹; soma das intensidades normalizadas agrupadas (c) no intervalo 200 a 300 cm⁻¹ e 300 a 400 cm⁻¹ e (d) no intervalo 500 a 600 cm⁻¹ e 600 a 900 cm⁻¹



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.16 - Evolução dos parâmetros de ajuste dos espectros Raman com a concentração de estanho para amostras sinterizadas (1400 °C/12 h) e obtidas através do método dos precursores poliméricos: modos vibracionais nos intervalos (a) de 150 a 450 cm⁻¹ e (b) de 500 e 900 cm⁻¹; soma das intensidades normalizadas agrupadas (c) nos intervalos 200 a 300 cm⁻¹ e 300 a 400 cm⁻¹ e (d) nos intervalos 400 a 600 cm⁻¹ e 600 a 900 cm⁻¹



Fonte: Elaborada pelo autor.

A evolução da interpretação das bandas difere entre as amostras obtidas pelos dois métodos de síntese, indicando que a ordenação local dos cátions Sn e Ti é extremamente sensível às condições de estequiometria de síntese. O aumento no teor de Sn conduz o ordenamento espacial na sub-rede *B* e afeta os modos que envolvem o cátion no sítio *A*. A inclusão do cátion Sn com raio iônico maior também promove a deformação da cela unitária na simetria ortorrômbica, como observado por difração. Os parâmetros derivados do ajuste das curvas são apresentados nas Figuras 4.15 e 4.16, indicam que a transformação na simetria ortorrômbica desassocia os modos espacialmente relacionados, tais como as vibrações translacionais entre os

cátions nos sítios *B* e *A* via ligações de oxigênio ou torção octaédrica, o que ocorreria como consequência de diferentes tipos de cátions *B*. Parece que no composto SSO, os modos que envolvem os cátions *B* versus os átomos oxigênios vizinhos são modos de Raman inativos.

4.1.2.4 Resultados de espectroscopia de absorção de raios X

Os espectros XANES na borda K do Ti das amostras STSO obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP) calcinadas a 700 °C e 900 °C e sinterizadas a 1400 °C são apresentados nas Figuras 4.17 a 4.19. Os espectros das amostras STSO obtidas pelo método de reação de estado sólido (MRES) e sinterizadas a 1450 °C são apresentados na Figura 4.20. Os espectros XANES de todas as amostras mostram a presença de três picos na região de pré-borda característicos do composto SrTiO₃ cristalino.^{62,144,145} De acordo com a literatura, o pico *A* corresponde à transição quadrupolar 1*s*-3*d* (*t*_{2*g*}) e uma componente dipolar *p* induzidas pela hibridização dos estados 3*d* com os estados *p* dos átomos de oxigênio situados na primeira esfera de coordenação.⁶² O pico *C* está relacionado à vizinhança de átomos de titânio e tem um caráter dipolar. De acordo com a literatura, em compostos com estrutura do tipo perovskita, a área do pico *B* é proporcional ao deslocamento médio do átomo de Ti em relação à sua posição centrossimétrica no octaedro TiO₆.^{146,147}

A análise dos espectros XANES mostra que a substituição de Ti⁴⁺ por Sn⁴⁺ provoca mudanças significativas nas transições pré-borda, assim como na região pós-borda. A posição da borda, no entanto, não varia com a concentração de Sn⁴⁺ e é um indicativo que o átomo de titânio apresenta estado de oxidação 4+ independente da composição. A substituição do íon Ti⁴⁺ pelo íon Sn⁴⁺ no sítio *B* na estrutura da perovskita ABO₃ não requer compensação de carga. Há, no entanto, uma diferença entre os raios iônicos dos íons Ti⁴⁺ e Sn⁴⁺ que promove uma mudança na ordem local e de longo alcance da estrutura.

Para as amostras calcinadas a 700 °C (Figura 4.17), o aumento da quantidade de Sn promove um aumento da intensidade do pico *B* da pré-borda, que indica um aumento da desordem local em torno dos átomos de Ti. O aumento da

intensidade do pico *B*, à medida em que o Sn é adicionado, pode estar relacionado à inclinação do octaedro TiO₆, observado em dados de difração. A suavização das oscilações após a borda, à medida que a quantidade de Sn aumenta, é um indicativo de uma maior desordem em torno dos átomos de Ti. Diferentes comportamentos foram observados entre as amostras calcinadas a 900 °C e para as amostras sinterizadas obtidas através de ambos os métodos de sínteses (Fig. 4.18 a 4.20), com uma diminuição significativa na intensidade do pico *B*, indicando uma diminuição na desordem em torno dos átomos de titânio. Além disso, o aumento de Sn também causa uma modificação significativa no pico *C*, que está relacionado a mudanças estruturais na região dos átomos vizinhos ao titânio induzidas pela substituição de Ti⁴⁺ por Sn⁴⁺.

Figura 4.17 - Espectros XANES na borda K do titânio (a) das amostras STSO calcinadas a 700 °C/2 h e obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP). (b) Região da pré-borda dos espectros apresentados na figura (a).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.18 - Espectros XANES na borda K do titânio (a) das amostras STSO calcinadas a 900 °C/2 h e obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP). (b) Região da pré-borda dos espectros apresentados na figura (a).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.19 - Espectros XANES na borda K do titânio (a) das amostras STSO obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP) e sinterizadas a 1400 °C durante 12 h. (b) Região da pré-borda dos espectros apresentados na figura (a).



Fonte: Elaborada pelo autor.





Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2.5 Resultados de absorção na região ultravioleta-visível

Os espectros de absorção óptica na região do ultravioleta-visível das amostras STSO na forma de pós obtidas através do método dos precursores poliméricos tratadas a 650 °C/2 h e 1400 °C/12 h são apresentados na Figura 4.21a e 4.21b, respectivamente. Como descrito na seção 3.3.2.5, o valor da energia do *band-gap* (E_{bg}) foi estimado a partir da extrapolação do ajuste na região linear destes espectros de acordo com o método proposto por Wood e Tauc ¹²⁷. Em ambas condições de tratamento térmico, foi possível observar um deslocamento da borda de absorção para comprimentos de onda menores devido ao aumento da concentração de estanho no sistema STSO promovendo, assim, um aumento do *gap* de energia (Fig. 4.21).

Figura 4.21 - Espectro de absorção das amostras STSO em forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP), tratadas a (a) 650 °C/2 h e (b) 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

As amostras STSO em forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos tratadas a 650 °C apresentaram uma oscilação nos valores de energia de *band-gap* (E_{bg}) encontrados. Nessa condição de tratamento térmico algumas composições podem apresentar regiões desordenadas e, portanto, o grau de ordem e desordem estrutural na rede STO pode promover essa oscilação. De modo geral, houve um ligeiro aumento com o aumento da porcentagem de estanho presente na estrutura do STO (Fig. 4.22). Esse comportamento tornou-se mais evidente para as amostras tratadas a 1400 °C, provavelmente seja um indicativo de que o aumento da energia de *band-gap* seja devido ao efeito principalmente da adição dos íons Sn⁴⁺. Os valores de E_{bg} encontrados para as amostras sinterizadas são ligeiramente maiores que os das amostras calcinadas, este aumento pode estar associado ao aumento da cristalinidade do sistema STSO; este fenômeno foi também observado por Longo *et al.*¹⁴⁸ Os valores de energia de *band-gap* encontram-se organizados na Tabela 4.4 abaixo.

Figura 4.22 - Variação da energia de *band-gap*, E_{bg}, para as amostras STSO na forma de pós obtidas através do método dos precursores poliméricos tratadas em diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.4 - Valores de energia d	e band-gap das	s amostras STS	SO em forma	a de pó	obtidas
através do método dos	precursores po	liméricos.			

Amostra -	E _{bg} (eV)			
	650 °C /2 h	1400 °C/12 h		
STO	3,2	3,1		
STSO20	3,2	3,2		
STSO40	3,1	3,2		
STSO60	3,2	3,5		
STSO80	3,3	3,4		
SSO	3,3	4,0		

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2.6 Resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) das amostras STSO sinterizadas obtidas através dos métodos dos precursores poliméricos são apresentadas nas Figuras 4.23 a 4.27. As análises quantitativas mostraram a presença de oxigênio, estrôncio, titânio e estanho na superfície dos compostos STSO em quantidades correspondentes para cada composição. Em nenhum dos compostos foi observada uma clara evidência de presença de impurezas.

Nos ajustes realizados durante as quantificações dos espectros XPS de

alta resolução foram considerados as diferenças de energia entre os dubletos Sr 3d, Sn 3d e Ti 2p como 1,78 eV, 8,41 eV e 5,70 eV, respectivamente, conforme o banco de dados de XPS.¹⁴⁹ Os espectros do Sr 3d das amostras STO e STSO20 foram ajustados com um componente para cada pico do dubleto, com energias equivalentes ao composto SrTiO₃ (Fig. 4.23 e 4.24). Contudo, para o ajuste dos espectros das demais amostras foi necessário considerar um componente a mais, com energia equivalente ao composto SrCO₃. Acredita-se que nesses casos, pode ter ocorrido a formação de carbonato de estrôncio devido à grande quantidade de carbono no ambiente. Estes ajustes indicaram a valência +2 para o estrôncio. Os espectros de Sn 3d foram bem ajustados com dois componentes respectivos ao seu dubleto, tendo suas energias equivalentes ao composto SnO₂, o que demonstra uma valência +4 para o estanho. Nos espectros do Ti 2p das amostras STSO os ajustes foram realizados considerando apenas um componente para cada pico do dubleto, em que a energia encontrada foi equivalente ao composto SrTiO₃ indicando a valência +4 para o titânio. Portanto, diante dos resultados obtidos através da análise dos espectros de alta resolução, não houve alteração das valências do estrôncio, titânio e estanho em razão da adição do estanho no composto SrTiO₃.

Uma mudança para valores mais baixos de energia de ligação dos picos Ti $2p^{3/2}$ e Ti $2p^{1/2}$ foi observado no espectros XPS de alta resolução do Ti 2p para as amostras contendo estanho a partir de 20%, sugerindo que o íon Sn⁴⁺ esteja substituindo o íon Ti⁴⁺ (Fig.4.27a).¹⁵⁰ Contudo, um deslocamento dos picos Sr 3d^{5/2} e Sr 3d^{3/2} para valores mais baixos de energia também foi observado nos espectros XPS de alta resolução do Sr 3d das amostras com 20% e 80% de estanho (Fig.4.27b). Isto pode ser um indicativo de que os íons Sn⁴⁺ podem estar entrando em sítios de Sr²⁺.

Figura 4.23 - Espectro XPS de alta resolução do (a) Sr 3d e (b) Ti 2p da amostra STO em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.24 - Espectro XPS de alta resolução do (a) Sr 3d, (b) Ti 2p e (c) Sn 3d da amostra STSO20 em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.25 - Espectro XPS de alta resolução do (a) Sr 3d, (b) Ti 2p e (c) Sn 3d da amostra STSO40 em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.26 - Espectro XPS de alta resolução do (a) Sr 3d, (b) Ti 2p e (c) Sn 3d da amostra SSO em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Os espectros de alta resolução das amostras STSO60 e STSO80 siterizadas a 1400 °C obtida através do método dos precursores poliméricos (MPP) são apresentados em anexo A. Os resultados de quantificação dos espectros de XPS de alta resolução das amostras STSO-MPP sinterizadas encontram-se organizados na Tabela A.1 em mesmo anexo.

4.2 AMOSTRAS NA FORMA DE FILMES FINOS

As amostras na forma de filmes finos do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO) obtidas através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD) foram nomeadas de forma a facilitar a discussão durante a apresentação dos resultados e são apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Nomenclatura utilizada para as amostras STSO na forma de filmes finos obtidos através dos métodos de deposição por feixe de elétrons (EBD).

A	Sigla	
Amostra	Método EBD	
SrTiO₃	STO EBD	
SrTi _{0,80} Sn _{0,20} O ₃	STSO20_EBD	
SrTi0,60Sn0,40O3	STSO40_EBD	
SrTi0,40Sn0,60O3	STSO60_EBD	
SrTi0,20Sn0,80O3	STSO80_EBD	
SrSnO₃	SSO_EBD	

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1 Resultados das análises estruturais e microestruturais

4.2.1.1 Resultados de difração de raios X

Amostras SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO) na forma de filmes finos preparadas através dos métodos de deposição por feixe de elétrons (EBD) foram submetidas a um tratamento térmico a 650 °C/2 h após a deposição. A Figura 4.28 apresenta os padrões de difração de raios-X, em modo contínuo e incidência rasante, dos filmes finos obtidos por EBD comparado com os resultados encontrados para as amostras STSO na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos (DRX de alta resoluçãi). Por conveniência de comparação, os padrões de raios-X das amostras STSO_EBD foram convertidos para o mesmo comprimento de onda (λ = 1,033 Å) utilizado nas medidas das amostras em forma de pó usando luz Sincrotron.

Figura 4.28 - (a) Padrões de difração de raios-X convencional (CuK_α) das amostras STSO na forma de filmes finos obtidas através do método de deposição por feixe de elétrons e tratadas a 650 °C/2 h para as composições STO_EBD, STSO20_EBD, STSO40 EBD e STSO80 EBD. (b) Intervalo 2θ de 30 a 34°.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.29 - Comparação entre os padrões de difração de raios-X das amostras STSO tratadas a 650 °C/2 h na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos e das amostras na forma de filmes finos obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons entre as composições: (a) x = 0, (b) x = 0,20, (c) x = 0,40 e (d) x = 0,80 no sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃.





Fonte: Elaborada pelo autor.

As análises dos padrões de difração mostraram a presença de picos de difração correspondentes a estrutura do tipo perovskita e, em alguns padrões, também foi encontrada a presença da fase SrCO₃. Os filmes finos apresentam picos de difração alargados indicando menores tamanhos de cristalitos ao comparar com os picos de difração das amostras na forma de pó (Fig. 4.29). O deslocamento das posições dos picos de difração para menores ângulos à medida em que se aumenta a quantidade de Sn⁴⁺ na rede do composto STO também é observado nas amostras na forma de filmes finos, similarmente ao apresentado para as amostras na forma de pó (Fig. 4.28b). Esse comportamento também foi observado através das medidas de difração de raios-X por Liu *et al.*⁴² em que destacaram o plano (002) dos filmes finos obtidos através de deposição física por laser (PLD) das amostras STSO.

4.2.1.2 Resultados de espectroscopia de absorção de raios X (XANES)

Como foi comentado anteriormente, em alguns casos, devido a espessura dos filmes finos, foi difícil de obter informações estruturais de longadistância através da técnica de difração de raios X, ou seja, é difícil verificar se o filme encontra-se ou não totalmente cristalizado após o tratamento térmico. Em pesquisa anterior ⁷¹, foi mostrado que é possível usar de forma qualitativa o espectro XANES para inferir se o filme apresenta um grau de cristalização comparável ao de uma amostra cristalina na forma de pó.

Como mostra a Figura 4.30, o espectro XANES do filme fino de

composição STO obtido através do método de deposição por feixe de elétrons sem tratamento térmico apresenta características de um de um material amorfo quando comparado com o espectro do composto STO na forma de pó tratado a 700 °C (cristalino) e tratado a 400 °C, que segundo dados de difração de raios-X, encontrase no estado amorfo. Este resultado mostrou a necessidade de tratar os filmes em temperaturas mais elevadas.

Figura 4.30 - Espectros XANES na borda K do titânio (a) do filme STO obtido através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD) pós deposição e calcinado a 650 °C/2 h comparado com o espectro do STO na forma de pó amorfo (450 °C/2 h) e cristalino (650 °C/2 h e 1450 °C/24 h). (b) Região da pré-borda dos espectros apresentados na figura (a).





Ao submeter o filme a um tratamento térmico a 650 °C por 2 h é possível observar as mudanças nas transições na região pré-borda e pós-borda (Fig. 4.30b e 4.30a, respectivamente), aproximando-se do espectro XANES da amostra cristalina na forma de pó. Estas mudanças estariam, então, indicando um ordenamento local e a média distância dos átomos de titânio, ou seja, o tratamento foi efetivo em induzir uma cristalização do material. Desta forma, as amostras na forma de filmes finos foram tratadas nesta temperatura por um tempo de duas horas.

Os espectros XANES na borda K do átomo de titânio das amostras STSO na forma de filmes finos obtidas através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD) tratadas a 650 °C após a deposição são apresentados na Figura 4.31. Como observado nas amostras na forma de pó, os espectros XANES dos filmes finos mostraram a presença de três picos na região de pré-borda característicos do

composto SrTiO₃ cristalino. Comportamento este que foi também reportado em trabalhos anteriores.^{62,144,145}

Mudanças significativas nas transições na região pré-borda e pós-borda são promovidas pela substituição do Ti⁴⁺ pelo Sn⁴⁺. A posição da borda mantém-se invariável com a concentração de Sn⁴⁺ indicando que o átomo de titânio encontra-se em seu estado de oxidação 4+ independente da composição.

Figura 4.31 - Espectros XANES na borda K do titânio (a) dos filmes STSO calcinados a 650 °C/2 h e obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD). (b) Região da pré-borda dos espectros apresentados na figura (a).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando a região da pré-borda dos espectros XANES dos filmes obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD) e calcinados a $650 \,^{\circ}C$ (Figura 4.31b), não foi possível observar mudanças significativas nas intensidades dos picos *A*, *B* e *C* da pré-borda devido a adição de estanho diferentemente do que foi observado nas amostras na forma de pó. Os filmes finos apresentaram um comportamento similar na região pós-borda com uma diminuição das amplitudes das oscilações com o aumento da quantidade de Sn, indicando uma maior desordem em torno dos átomos de titânio.

4.2.1.3 Resultados de microscopia eletrônica de varredura

Filmes finos STSO preparados pelo método de deposição por feixe de elétrons (EBD), tratados termicamente a 650 °C durante 2 horas, foram analisados

por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os filmes finos de 100 nm de espessura não foram caracterizados pela técnica de MEV devido a degradação do material pela aproximação do feixe de elétrons à superfície do filme. As micrografias da vista superior e da seção transversal foram realizadas apenas para os filmes finos STSO EBD de 200 nm de espessura e são apresentadas na Figura 4.32 e 4.33. A dificuldade encontrada anteriormente para os filmes de 100 nm também foi observada para os filmes de 200 nm. As imagens foram obtidas submetendo-se as amostras a um tempo curto de exposição ao feixe de elétrons, contudo, não foi possível obter uma melhor aproximação para os filmes contendo uma maior quantidade de estanho. Dentre as imagens obtidas, os filmes STSO de composições contendo $0 \le x \le 0,60$ foram analisados e estes apresentaram uma estrutura aparentemente densa que aumenta com o aumento da quantidade de estanho, assim como, a presença de poros ao longo da superfície. Houve também o surgimento de trincas na superfície dos filmes podendo ser visto nas amostras com 0%, 40% e 60% de estanho, indicando um aumentando em tamanho e quantidade de trincas com o aumento de estanho na composição do filme fino. A qualidade das imagens obtidas da superfície dos filmes não foi suficientemente adequada para permitir o cálculo de tamanho de grão. Contudo, os resultados mostram que a adição do estanho no composto STO leva a diminuição do tamanho dos grãos dos filmes STSO.

Amostras distintas foram utilizadas para a obtenção das imagens da seção transversal dos filmes finos sem e com tratamento térmico. Os resultados produzidos por MEV não tiveram uma resolução adequada a ponto de averiguar a interface filme-substrato de maneira nítida o suficiente. Um melhor resultado foi alcançado para uma imagem em perspectiva da seção transversal para o filme STSO60_EBD, onde foi possível observar uma distribuição uniforme do material no substrato e confirmando o aspecto denso (Figura 4.33c). As demais imagens da seção transversal foram usadas para confirmação da espessura dos filmes pós deposição e submetidos posteriormente a tratamento térmico sob o regime de 650 °C durante 2 h (Fig. 4.33). Os valores da espessura dos filmes finos obtidos por EBD foram calculados a partir de uma média entre diferentes pontos na imagem obtida por MEV com o auxílio do *software* ImageJ e são apresentados na Tabela 4.6 abaixo.

Figura 4.32 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura de filmes finos obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons para as amostras:
(a) STO_EBD, (b) STSO20_EBD, (c) STSO40_EBD, (d) STSO80_EBD e (e) SSO_EBD em substrato de silício.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.33 - Imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes finos obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons para as amostras: (a) STO_EBD, (b) STSO40_EBD, (c) STSO_60, (d) STSO80_EBD e (e) SSO_EBD em substrato de silício com camada de SiO₂.







Fonte: Elaborada pelo autor.

Filmes Finos	Espessura (nm)			
	Programada	Sem trat. térmico	Com trat. térmico	
STO EBD	100	116	106	
010_200	250	247	182	
STSO20 EBD	100	110	84	
010020_200	200	210	167	
STSO40 EBD	100	116	88	
010040_000	200	217	154	
STSO60 EBD	100	100	83	
010000_EDD	200	198	177	
STSO80 EBD	100	106	70	
313000_LBD	250	248	152	
SSO FBD	100	108	92	
	200	183	128	

Tabela 4.6 - Valores de espessura calculados a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal dos filmes finos STSO preparados através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD).

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.1.4 Resultados de microscopia de força atômica

A Figura 4.34 apresenta as imagens de superfície obtidas através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes finos do sistema STSO obtidos através das técnicas de deposição por feixe de elétrons (EBD). Nestas figuras são apresentadas imagens da superfície dos filmes após sua deposição e após serem submetidos a um tratamento térmico (650 °C/2 h). De uma maneira geral, a superfície dos filmes após o processo de deposição para ambas as técnicas adotadas na obtenção dos filmes.

Os filmes apresentaram uma superfície contínua indicando um processo de deposição homogêneo ao longo do substrato, o sistema de rotação dos substratos durante o processo de deposição contribuiu para este fato. Observa-se que nas amostras como obtidas, o tamanho de grão aumenta à medida que aumenta a quantidade de estanho em substituição ao titânio para a amostras STSO20. Na imagem da amostra SSO como obtida, observa-se também a presença de grão pequenos e grandes como no caso da amostra STSO20.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Após as amostras terem sido submetidas ao tratamento térmico observa-se diferentes comportamentos em função da composição das amostras. No caso da amostra STO, o processo de aquecimento causou um pequeno aumento no tamanho de grãos e a superfície continua bem homogênea. No caso da amostra STSO20, os grãos menores cresceram e apresentam um tamanho bem maior que na

amostra STO. No caso da amostra STSO40, observa-se a presença de grãos sobre uma superfície relativamente lisa após tratamento térmico. Finalmente em relação a amostra SSO, após o tratamento térmico, observa-se também uma superfície mais lisa e alguns grãos maiores presentes na superfície.

Figura 4.35 - Variação da rugosidade com o aumento da quantidade de estanho na rede do composto SrTiO₃ para os filmes finos STSO tratados a 650 °C obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD).



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.7 - Valores de rugosidade calculados correspondentes às áreas das superfícies em estudo para os filmes obtidos através da técnica de deposição por feixe de elétrons (EBD).

Filmos	Rugosidade (nm)			
Fiimes	Sem trat. térm.	Com trat. térm.		
STO	0,8	0,9		
STSO20	9,4	2,9		
STSO40	13,8	3,0		
STSO60	8,3	5,3		
STSO80	13,1	4,2		
SSO	14,6	7,4		

Fonte: Elaborada pelo autor.

As áreas estudadas revelaram a presença de uma baixa rugosidade, cujo valor aumentou com a quantidade de estanho presente na composição (Fig. 4.35). Este comportamento também foi observado nos resultados obtidos por Liu *et al.*⁴² Além disso, foi constatado também uma diminuição da rugosidade após o filme

ter sido submetido a um tratamento térmico. A diminuição da rugosidade com o aumento da temperatura também indica uma maior densificação dos filmes após tratamento térmico. Na Tabela 4.8 são colocados os valores de rugosidade das áreas superficiais estudadas. Em alguns casos, a superfície do filme apresentou a presença de pequenas fissuras em algumas regiões.

4.2.1.5 Resultados de absorção na região do ultravioleta-visível

Os filmes finos depositados em substrato de quartzo através das técnicas de deposição por feixe de elétrons (EBD) foram utilizados na medida do espectro de absorção na região do ultravioleta-visível. As curvas de Tauc para as amostras STSO na forma de filmes finos obtidas através do método de EBD e tratadas a 650 °C/2 h são apresentadas na Figura 4.36.

Similarmente aos resultados obtidos para as mesmas composições na forma de pó, um comportamento linear também foi apresentado em uma determinada faixa do espectro para os filmes finos. Mantendo-se a hipótese de que o tipo de transição seja indireta, as energias de *band-gap* (E_{bg}) dos filmes finos foram obtidas extrapolando-se a porção linear das curvas para $(\alpha hv)^{1/2} = 0$. Os valores de E_{bg} para os filmes finos obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD) apresentaram um comportamento contrário ao observado para os resultados das amostras na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos e tratadas à mesma temperatura (650 °C/2 h). Houve uma tendência da diminuição da energia de *band-gap* com o aumento da quantidade de estanho na rede do composto SrTiO₃, como pode ser visto na Figura 4.37.

Os valores de E_{bg} das amostras na forma de filmes finos foram um pouco maiores que os encontrados para as amostras na forma de pó; com exceção das amostras STSO80 e SSO (Fig. 4.36). Isto pode ser devido a uma cristalinidade relativamente baixa dos filmes finos tratados a 650 °C quando comparada às amostras na forma de pó em mesma condição de tratamento, também observado na análise dos dados de difração de raios-X apresentadas nas Figuras 4.28 e 4.29 (seção 4.2.1.1) com a presença de picos de difração mais alargados. Uma outra justificativa seria a presença de contornos de grão nos filmes finos, que possuem estruturas diferentes do grão podendo apresentar uma maior barreira de potencial.⁶¹ Uma outra

consequência da influência da cristalinidade relativamente baixa foi constatada em alguns espectros de absorção pela formação de estados intermediários ao *gap*. Nos espectros dos filmes STO_EBD e SSO_EBD (Fig. 4.36a e 4.36d) foi possível observar um aumento contínuo suave na absorção em função da energia. Os valores estimados de energia de *band-gap* encontram-se na Tabela 4.8.

Figura 4.36 - Comparação entre os espectros de absorção das amostras em forma de pó (obtidas através do método dos precursores poliméricos) e filmes finos (obtidas através do método de deposição por feixe de elétrons), tratadas a 650 °C/2 h para as composições (a) STO, (b) STSO20, (c) STSO40 e (d) SSO.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.37 - Variação da energia de transição entre as bandas de valência e de condução, E_{bg}, para as amostras STSO na forma de filmes finos e na forma de pó tratadas a 650 °C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.9 - Valores de energia de *band-gap* das amostras de filmes finos com espessuras em torno de 200 nm comparadas com os das amostras na forma de pó; ambos tratados a 650 °C/2 h.

A	E _{bg} (eV)			
Amostra	Filmes	Pós		
STO_EBD	3,5	3,2		
STSO20_EBD	3,3	3,2		
STSO40_EBD	3,6	3,1		
STSO60_EBD	3,3	3,2		
STSO80_EBD	2,9	3,3		
SSO_EBD	3,1	3,3		

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Resultados de caracterização elétrica

4.2.2.1 Resultados das medidas da variação da resistência elétrica

Inicialmente, a investigação sobre o comportamento da resistência elétrica em função do tempo variando a quantidade de estanho e a temperatura das amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO) na forma de filmes foi realizada uma vez

que, como comentado anteriormente, a medida de sensibilidade aos gases é feita através da observação da variação da resistência elétrica para os semicondutores a base de óxidos metálicos.

Os filmes finos STSO obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD), tratados termicamente a 650 °C por 2 h, foram submetidos avaliação dessa propriedade. A Figura 4.38 apresenta as curvas de resistência em função do tempo variando a temperatura para os filmes STSO20_EBD, STSO40_EBD e SSO_EBD. As medidas elétricas mostraram que a resistência diminuiu com o aumento da temperatura e com a substituição do titânio pelo estanho, indicando que a adição do estanho promoveu alterações na natureza condutora do composto STO.¹⁵¹ Em todas as composições foi possível observar esta mesma dependência da resistência elétrica com a temperatura.

Figura 4.38 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura para os filmes obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD): (a) STSO20_EBD, (b) STSO40_EBD e (c) SSO_EBD.



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2.2 Resultados da medida de sensibilidade dos filmes na detecção de gases tóxicos

As medidas de sensibilidade foram realizadas com os filmes finos obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons (EBD). Este trabalho teve como foco o estudo da sensibilidade dos filmes STSO como sensor do ozônio (O₃). A escolha desse gás baseou-se na preocupação de sua toxidade que pode causar danos à saúde humana por exposição mesmo em pequenas concentrações $(0,1 \text{ ppm de } O_3)^{23}$ e pelo fato de estar disponível no sistema de medidas utilizado.

Os filmes finos STSO obtidos por EBD, tratados termicamente a 650 °C por 2 h, foram expostos a 0,15; 0,30; 0,60 e 0,90 ppm do gás ozônio em diferentes tempos de exposição de 1 min, 3 min e 5 min. Dessa forma, a influência da adição do estanho na propriedade sensora do SrTiO₃ foi investigada, assim como, a temperatura na qual os filmes apresentam um melhor desempenho para uma dada concentração do gás ozônio.

Em todas as medidas, inicialmente foi realizada uma linha de base com a exposição do filme ao ar sintético que é utilizado como gás vetor. Os filmes com espessuras de 200 nm apresentaram uma resistência elevada durante as medidas elétricas de resistência tornando-se impossível investigar a sensibilidade ao gás ozônio. Dessa forma, somente os filmes com espessuras de 100 nm foram utilizados para a avaliação da propriedade sensora do sistema STSO (Fig. 4.39).

Ao expor os filmes do sistema STSO ao gás ozônio, a resistência elétrica apresentou uma alteração significativa em seus valores para temperaturas entre 250 °C e 350 °C, exceto para as temperaturas abaixo de 250 °C onde não houve resposta dos filmes ao gás. Dentro dessa faixa de temperatura em que houve resposta sensora, as amostras apresentaram uma boa sensibilidade ao gás O₃ para tempos de exposição acima de um minuto, contudo, a resistência elétrica não atingiu o nível de saturação mesmo em longos períodos de tempo. Em cada temperatura de operação, a resposta do sensor ao gás ozônio aumenta de acordo com o aumento da concentração do gás, como pode ser visto na Figura 4.40.

O filme STO_EBD, como esperado, apresentou uma resistência elétrica elevada e ao ser exposto ao ozônio não exibiu nenhuma resposta ao gás dentro do intervalo de temperatura (25 a 350 °C) e concentrações utilizados. A sensibilidade, o tempo de recuperação e tempo de resposta do sensor de gás são diretamente

influenciados por fatores como morfologia, porosidade, tamanho de partícula e grau de aglomeração do filme.^{90,152} Um estudo mais detalhado sobre as propriedades de detecção de gases deste sistema STSO deverá ser realizado na sequência deste trabalho.

A Figura 4.40 apresenta o desempenho da amostra STSO60_EBD ao gás ozônio (O₃). A amostra apresentou valores satisfatórios de tempo de resposta bem como tempo de recuperação, os valores obtidos são apresentados em conjunto com os valores de sensibilidade calculados para cada concentração na Tabela 4.9. É possível observar que a sensibilidade ao gás ozônio aumenta com o aumento da temperatura (Fig. 4.40 e Tab.4.9). Este comportamento da resposta em função da temperatura é similar para todas as amostras e é usualmente explicado com base no mecanismo e cinética dos processos de adsorção e dessorção do gás na superfície de óxidos metálicos semicondutores como o ZnO.¹⁵¹

Figura 4.39 - Medida de resistência elétrica dos filmes obtidos através do método de deposição por feixe elétrons (EBD) durante exposição ao gás ozônio para as composições: (a) STSO20_EBD, (b) STSO40_EBD e (c) SSO_EBD, variando a concentração do O₃ em C1 = 0,15 ppm; C2 = 0,30 ppm; C3 = 0,60 ppm e C4 = 0,90 ppm.




Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 4.40 - Medida de resistência elétrica do filme STSO60_EBD durante exposição ao gás ozônio para diferentes temperaturas: (a) 250 °C, (b) 300 °C e (c) 350 °C, variando a concentração do O₃ em C1 = 0,15 ppm; C2 = 0,30 ppm; C3 = 0,60 ppm e C4 = 0,90 ppm.





Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4.10 - Tempo de exposição ao ozônio (t_{exp}) e concentração de ozônio (C_{oz}) usados durante as medidas de resistência elétrica e os valores de tempo de resposta (t_{res}), tempo de recuperação (t_{rec}) e sensibilidade (S) calculados para o filme STSO60_EBD tratado a 650 °C/2 h.

	$T_{op} \rightarrow$ 250 °C 30			300 °C	300 °C 35			50 °C		
t _{exp} (min)	C _{oz} (ppm)	t _{res} (s)	t _{rec} (S)	S (%)	t _{res} (s)	t _{rec} (s)	S (%)	t _{res} (s)	t _{rec} (s)	S (%)
1	0,15	0,7	0,7	1,1	-	-	-	0,9	0,6	4,1
	0,30	0,8	1,3	1,5	0,9	0,4	1,2	0,9	0,5	16,0
	0,60	0,9	1,5	2,0	0,9	0,6	4,6	0,9	0,5	36,6
	0,90	0,9	2,2	2,8	1,0	0,8	10,2	0,9	0,4	74,3
3	0,15	2,1	2,3	1,5	2,2	0,4	1,4	2,3	0,8	4,8
	0,30	2,2	2,8	2,3	2,3	1,1	4,3	2,3	0,9	18,6
	0,60	2,4	2,9	3,4	2,4	1,2	9,3	2,5	0,6	46,1
	0,90	2,5	3,5	5,0	2,4	1,2	15,6	2,5	0,5	101,5
5	0,15	1,8	3,4	2,9	2,8	0,9	1,7	3,3	1,2	4,4
	0,30	2,7	3,5	3,3	3,4	1,3	4,5	3,7	1,0	16,5
	0,60	3,8	4,3	3,1	3,6	1,3	8,6	3,8	0,7	44,5
	0,90	5,9	3,9	4,0	3,6	1,4	15,3	3,9	0,5	112,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

O filme fino STSO60_EBD de 100 nm, anteriormente testado com o gás ozônio, foi submetido a uma avaliação de sua seletividade testando com um outro gás para verificar a capacidade do sensor, quando exposto a uma mistura de gases, de ser sensível a um tipo específico de gás. O gás usado para essa averiguação foi a amônia onde primeiramente foram testadas as condições de ensaio variando sua concentração mantendo-se a temperatura de operação de 350 °C a qual o filme apresentou o melhor desempenho. A mínima concentração em que o filme apresentou resposta ao gás amônia foi de 50 ppm, abaixo dessa concentração não houve resposta significativa. Foram consideradas mais duas concentrações de amônia para o teste de 100 ppm e 150 ppm com tempos de exposição de 1 min, 3 min e 5 min. O filme STSO60 EBD respondeu de maneira significativa ao gás amônia apresentando uma redução de sua resistência quando exposto ao gás (Fig. 4.41). Os resultados indicaram uma boa sensibilidade do filme para o caso do gás amônia para uma temperatura de operação de 350 °C. Ao cessar a exposição do filme ao gás amônia não ocorreu o retorno à linha de base indicando um longo tempo de dessorção do gás na superfície do material. Os testes indicaram que o filme fino com 60% de estanho pertencente ao sistema STSO não atua como um sensor seletivo por apresentar respostas significativas quando em presença de mais de um tipo de gás, no caso o gás amônia.





Fonte: Elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÃO

Amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ foram preparadas com sucesso usando os métodos de reação de estado sólido e dos precursores poliméricos modificado. Distintas substituições de Ti⁴⁺ por Sn⁴⁺ alteraram o ordenamento estrutural das amostras.

A estrutura cristalina das amostras sinterizadas foi determinada através do refinamento Rietveld de dados de difração de raios-X de alta resolução coletados no laboratório de luz sincrotron, LNLS. Os resultados encontrados mostraram que a fase SrTiO₃ apresentou uma simetria cúbica *Pm*3*m*, enquanto o composto SrSnO₃ uma simetria ortorrômbica *Pnma*. As estruturas das composições intermediárias foram caracterizadas com simetria ortorrômbica *Imma* + tetragonal *I4/mcm* para os compostos STSO20 e STSO40, ortorrômbica *Imma* para o STSO60 e ortorrômbica *Pnma* para os compostos STSO 80 a STSO95. As medidas de difração de raios-X sincrotron demonstraram que os métodos de síntese usados na preparação das amostras não influenciaram de modo significativo a estrutura do sistema STSO a longo alcance. Os resultados obtidos neste trabalho auxiliaram na solução de algumas inconsistências apresentadas na literatura em relação as estruturas encontradas para o sistema STSO no intervalo completo, ou seja, do SrTiO₃ ao SrSnO₃.

Os espectros Raman forneceram evidências de transições estruturais nas amostras sinterizadas preparadas através dos métodos de reação de estado sólido e dos precursores poliméricos modificado. Os resultados de Raman foram suportados pelas medidas de XANES na borda K do titânio, que mostrou que a simetria local do cátion Ti evolui sistematicamente conforme os íons Sn⁴⁺ substituem os cátions Ti⁴⁺ no sistema STSO; independe da temperatura de tratamento térmico à qual as amostras foram submetidas.

As medidas elétricas das amostras na forma de filmes finos mostraram que a substituição do titânio pelo estanho levou a uma significativa diminuição da resistência elétrica das amostras. As medidas de detecção de gás indicaram que o filme fino com 60% de estanho (STSO60_EBD) depositado por feixe de elétron com 100 nm de espessura exibiu uma boa sensibilidade aos gases de teste (ozônio e amônia). O filme fino STSO60_EBD apresentou características desejáveis em material aplicado como sensor de gás, como boa sensibilidade ao gás ozônio em uma temperatura de operação relativamente baixa e com um rápido tempo de recuperação comparado aos demais filmes do sistema. Contudo, na avaliação do parâmetro seletividade os filmes finos STSO não apresentaram um desempenho favorável, indicando um comportamento de um sensor não seletivo.

5.1 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Realizar testes de detecção de gás para os filmes obtidos através do método de deposição por feixe de elétrons utilizando outros tipos de gases como NO₂ e CO, contribuindo na melhor compreensão do grau de seletividade das amostras do sistema SrTi_{1-x}Sn_xO₃ (STSO).

Sintetizar amostras do sistema STSO para preparação de alvos que serão usados na obtenção de filmes finos através da técnica de deposição por *RF sputtering* com o intuito de verificar quais mudanças podem ser ocasionadas pelo uso dessa técnica quando comparadas com os resultados obtidos pelo método de deposição por feixe de elétrons.

Realizar caracterizações de absorção de raios X (XANES e EXAFS), microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X para os filmes STSO investigando o efeito do íon estanho na rede do composto SrTiO₃.

Realizar as medidas de sensores de gases (ozônio, amônia, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio) nos filmes finos obtidos através do método de *RF sputtering*.

Realizar as medidas de sensores de gases em filmes espessos das amostras na forma de pó obtido através de ambos os métodos de deposição (feixe de elétrons e *rf sputtering*).

Realizar medidas de espectroscopia de impedância para as amostras na forma de filmes finos na busca de informações como a determinação dos portadores de carga e seus mecanismos de condução.

REFERÊNCIAS

1 MEGAW, H. D. Crystal structure of double oxides of the perovskite type. **Proceedings of the Physical Society**, v. 58, n. 2, p. 133–52, 1 mar. 1946.

2 FUKUNAGA, O.; FUJITA, T. The relation between ionic radii and cell volumes in the perovskite compounds. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 8, n. 4, p. 331–8, 1973. 3 FENG, L. M. et al. Formability of ABO3 cubic perovskites. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 69, n. 4, p. 967–74, 2008.

4 VERMA, A. S.; JINDAL, V. K. Lattice constant of cubic perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 485, n. 1–2, p. 514–8, 2009.

5 BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The preoviskite structure: A review of its role in ceramic science and technology. **Mat Res Innovat**, v. 4, p. 3–26, 2000.

6 ZHANG, H. et al. Structural stability and formability of ABO3-type perovskite compounds. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, v. 63, n. 6, p. 812–8, 2007.

7 NILSEN, W. G.; SKINNER, J. G. Raman spectrum of potassium tantalate. **The Journal of Chemical Physics**, v. 47, n. 4, p. 1413–8, 1967.

8 MACKE, A. J. H.; BLASSE, G. Vibrational spectra of oxidic stannates in relation to order-disorder phenomena. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 38, n. 7, p. 1407–9, 1976.

9 FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors** and Actuators B: Chemical, v. 123, n. 2, p. 1169–79, 2007.

10 COMINI, E. Metal oxide nano-crystals for gas sensing. **Analytica Chimica Acta**, v. 568, n. 1–2, p. 28–40, 24 maio 2006.

11 MORRISON, S. R. Semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators**, v. 2, p. 329–41, 1982.

12 WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088–106, 2010.

13 MASTELARO, V. R. et al. Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi1-xFexO3 thin films. Sensors and Actuators B: Chemical, v. 181, p. 919–24, 2013.
14 HU, Y.; TAN, O. K.; ZHU, W. Nanosized metal-oxide semiconducting SrTi1±xO3-δ oxygen gas sensors for low-temperature application. IEEE Sensors Journal, v. 6, n.

15 ERANNA, G. et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors - A comprehensive review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 29, n. 3–4, p. 111–88, 2004.

16 MEIXNER, H.; LAMPE, U. Metal oxide sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 33, n. 1–3, p. 198–202, 1996.

17 BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 121, n. 1, p. 18–35, 2007.

18 DI NATALE, C. et al. Solid-state gas sensors for breath analysis: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 824, p. 1–7, 2014.

19 PATIL, S. J. et al. Semiconductor metal oxide compounds based gas sensors: A literature review. **Frontiers of Materials Science**, v. 9, n. 1, p. 14–37, 2015.

20 BRUNET, J. et al. An optimised gas sensor microsystem for accurate and real-time measurement of nitrogen dioxide at ppb level. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 134, n. 2, p. 632–9, 2008.

21 DOLL, T. et al. Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 34, n. 1–3, p. 506–10, 1996.

22 KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. K. Ozone measuring: What can limit application of SnO2-based conductometric gas sensors? **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, n. 1, p. 28–44, 3 jan. 2012.

23 HEALTH ORGANIZATION REGIONAL OFFICE FOR EUROPE, W. Evolution of WHO air quality guidelines: Past, present and future. **Sensors and Actuators B: Chemical**, p. 32 pages, 2017.

24 TOAN, N. VAN et al. Fabrication of highly sensitive and selective H2 gas sensor based on SnO2 thin film sensitized with microsized Pd islands. **Journal of Hazardous Materials**, v. 301, p. 433–42, 2016.

25 DAS, S.; JAYARAMAN, V. SnO2: A comprehensive review on structures and gas sensors. **Progress in Materials Science**, v. 66, p. 112–255, 2014.

26 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2–4, p. 47–154, 2005.

27 SHARMA, A.; TOMAR, M.; GUPTA, V. A low temperature operated NO2 gas sensor based on TeO2/SnO2 p-n heterointerface. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, n. 2, p. 875–83, 2013.

28 ZHAO, X. et al. Templated bicontinuous tin oxide thin film fabrication and the NO2 gas sensing. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 659, n. 2, p. 60–5, 2016.

29 MISRA, S. Transition metal substituted SrTiO3 perovskite oxides as promising functional materials for oxygen sensor. **AIP Conference Proceedings**, v. 1461, p. 379–82, 2012.

30 CHO, S. G.; JOHNSON, P. F.; CONDRATE, R. A. Thermal decomposition of (Sr, Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science**, v. 25, n. 11, p. 4738–44, 1990.

31 TRAGUT, C.; HÄRDTL, K. H. Kinetic behaviour of resistive oxygen sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 4, n. 3–4, p. 425–9, 1991.

32 KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, v. 139, n. 1, p. 1–23, 2007.

33 YING HU et al. Fabrication and characterization of nano-sized SrTiO3-based oxygen sensor for near room-temperature operation. **IEEE Sensors Journal**, v. 5, n. 5, p. 825–32, out. 2005.

34 MENESKLOU, W. et al. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO3. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 59, n. 2–3, p. 184–9, 19 out. 1999.

35 KENNEDY, B. J.; QASIM, I.; KNIGHT, K. S. Low temperature structural studies of SrSnO3. Journal of Physics: Condensed Matter, v. 27, p. 365401-1-365401–5, 2015.

36 CHEN, D.; YE, J. SrSnO3 Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties. **Chem. Mater.**, v. 19, p. 4585–91, 2007.

37 GLERUP, M.; KNIGHT, K. S.; WILLY POULSEN, F. High temperature structural phase transitions in SrSnO3 perovskite. **Materials Research Bulletin**, v. 40, n. 3, p. 507–20, 2005.

38 DE OLIVEIRA, A. L. M. et al. Evolution of the structural and microstructural characteristics of SrSn1-xTixO3 thin films under the influence of the composition, the substrate and the deposition method. **Surface & Coatings Technology**, v. 313, p. 361–73, 2017.

39 XIE, J. et al. Dielectric relaxation behavior and energy storage properties of Sn modified SrTiO3 based ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 11, p. 12796–801, 15 ago. 2016.

40 WANG, T. et al. Chemistry, growth kinetics, and epitaxial stabilization of Sn2+ in Sndoped SrTiO3 using (CH3)6Sn2 tin precursor. **APL Materials**, v. 4, n. 12, p. 126111, 2016.

41 LAURITA, G. et al. Average and local structure of the Pb-free ferroelectric perovskites (Sr,Sn)TiO3 and (Ba,Ca,Sn)TiO3. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 92, n. 21, 2015.

42 LIU, Q. et al. Composition dependence of structural and optical properties in epitaxial Sr(Sn1-xTix)O3 films. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 54, n. 3, p. 0–4, 2015.

43 NAKANO, T. et al. Raman spectroscopic study of ferroelectric Sn-doped SrTiO3. **Ferroelectrics**, v. 464, n. 1, p. 72–9, 2014.

44 INGLÊS, D. Estrutura e propriedades ópticas do sistema titanato-estanato de estrôncio [Sr(Ti1-xSnx)O3, x=0;0,25;0,50;0,75;1]. [s.l.] Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2013.

45 DE OLIVEIRA, A. L. M. et al. Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn1xTixO3 precursor prepared by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 114, n. 2, p. 565–72, 2013.

46 SUZUKI, S. et al. Effects of Sn2+ ion size on Sn doped SrTiO3. Japanese Journal of Applied Physics, v. 52, p. 09KC04-1-09KC04-3, 2013.

47 -. Ferroelectricity of Sn-doped SrTiO3 perovskites with tin at both A and B sites. **Physical Review B**, v. 86, n. 6, p. 060102-1-060102-4, 14 ago. 2012.

48 STANULIS, A. et al. Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate-titanate ceramics. **Materials Chemistry and Physics**, v. 130, n. 3, p. 1246–50, 2011.

49 SINGH, S. et al. Synthesis, microstructure and electrical properties of Ti doped SrSnO3. **Advances in Applied Ceramics**, v. 106, n. 5, p. 231–4, 18 out. 2007.

50 WU, L.; WU, C. C.; WU, M. M. Humidity sensitivity of Sr(Sn, Ti)O3 ceramics. **Journal of Electronic Materials**, v. 19, n. 2, p. 197–200, 1990.

51 GOLDSCHMIDT, V. M. Die Gesetze der Krystallochemie. Die Naturwissenschaften, v. 14, n. 21, p. 477–85, maio 1926.

52 LIU, X.; HONG, R.; TIAN, C. Tolerance factor and the stability discussion of ABO3type ilmenite. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 4, p. 323–7, 25 abr. 2009.

53 PEÑA, M. A.; FIERRO, J. L. G. Chemical structures and performance of perovskite

oxides. Chemical Reviews, v. 101, n. 7, p. 1981–2017, 2001.

54 BAEDI, J. et al. Structural, electronic and optical properties of lead zirconate. **Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics**, v. 245, n. 11, p. 2572–80, 2008. 55 BOHNEMANN, J. et al. High-efficient microwave synthesis and characterisation of SrSnO3. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 905–9, 2009.

56 ZHANG, W. F.; TANG, J.; YE, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO3 perovskite. **Chemical Physics Letters**, v. 418, n. 1–3, p. 174–8, 2006.

57 GRABOWSKA, E. Selected perovskite oxides: Characterization, preparation and photocatalytic properties - A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 97–126, 5 jun. 2016.

58 ANDREASSON, B. P. **Oxygen vacancies in SrTiO3: An X-ray absorption study**. [s.l.] Göteborgs Universitet, 2009.

59 HAYWARD, S. A.; SALJE, E. K. H. Cubic-tetragonal phase transition in SrTiO3 revisited: Landau theory and transition mechanism. **Phase Transitions**, v. 68, n. 3, p. 501–22, 19 abr. 1999.

60 SHIRANE, G.; YAMADA, Y. Lattice-dynamical study of the 110 K phase transition in SrTiO3. **Physical Review**, v. 177, n. 2, p. 858–63, 1969.

61 BAO, D. et al. Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO3 thin films. **Applied Physics Letters**, v. 79, n. 23, p. 3767–9, 3 dez. 2001.

62 LONGO, V. M. et al. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO3: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 023515, 15 jul. 2008.

63 HU, L. et al. SrTiO3 Nanocuboids from a lamellar microemulsion. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 3, p. 378–84, 12 fev. 2013.

64 SOUZA, A. E. et al. Photoluminescence of SrTiO3: Influence of particle size and morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671–9, 7 nov. 2012.

65 HWANG, H. Y. Perovskites: Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v. 4, n. 1, p. 803–4, 2005.

66 HASHIMOTO, S.; POULSEN, F. W.; MOGENSEN, M. Conductivity of SrTiO3 based oxides in the reducing atmosphere at high temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 439, n. 1–2, p. 232–6, 2007.

67 JOURDAN, M.; BLÜMER, N.; ADRIAN, H. Superconductivity of SrTiO3-d. Eur. Phys. J. B, v. 33, p. 25–30, 2003.

68 SAHNER, K. et al. HC-sensor for exhaust gases based on semiconducting doped SrTiO3 for on-board diagnosis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, n. 2, p. 861–8, 2006.

69 JELÍNEK, M. et al. Laser-deposited thin films for butane detection. **Laser Physics**, v. 16, n. 2, p. 217–22, fev. 2006.

70 CORDERO, F. et al. Anelastic spectroscopy for studying O vacancies in perovskites. Journal of the European Ceramic Society, v. 26, n. 14, p. 2923–9, 2006. 71 ESCANHOELA JÚNIOR, C. A. Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado Sr1-xLaxTi1-yFeyO3: Aplicação como sensor de gás. [s.l.] Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2015.

72 DA SILVA, L. F. et al. An improved method for preparation of SrTiO3 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1–2, p. 168–73, 2011.

73 KOROTCENKOV, G. et al. Grain size effects in sensor response of nanostructured SnO2- and In2O3-based conductometric thin film gas sensor. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 34, n. 1–2, p. 1–17, 2009.

74 XU, C. et al. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO2-based elements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 3, n. 2, p. 147–55, 1991.

75 YAMAZOE, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 5, n. 1–4, p. 7–19, 1991.

76 BECKER, T. et al. Air pollution monitoring using tin-oxide-based microreactor systems. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 69, n. 1, p. 108–19, 2000.

77 HE, Y. et al. Ultrafast response and recovery ethanol sensor based on SnO2 quantum dots. **Materials Letters**, v. 165, p. 50–4, 2016.

78 KAUR, J.; ROY, S. C.; BHATNAGAR, M. C. Highly sensitive SnO2 thin film NO2 gas sensor operating at low temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 2, p. 1090–5, 2007.

79 TYAGI, P. et al. Metal oxide catalyst assisted SnO2 thin film based SO2 gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 224, p. 282–9, 2016.

80 RODRIGUES, E. C. P. E.; OLIVI, P. Preparation and characterization of Sb-doped SnO2 films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 64, n. 7, p. 1105–12, 2003.

81 HUANG, X.-J.; CHOI, Y.-K. Chemical sensors based on nanostructured materials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 122, n. 2, p. 659–71, 26 mar. 2007.

82 YUNUSA, Z. et al. Gas sensors: A review. Sensors & Transducers, v. 168, n. 4, p.

61–75, 2014.

83 DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering B**, v. 229, p. 206–17, 2018.

84 KANAN, S. et al. Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection. **Sensors**, v. 9, n. 10, p. 8158–96, 16 out. 2009.

85 MOSELEY, P. T. Progress in the development of semiconducting metal oxide gas sensors: a review. **Measurement Science and Technology**, v. 28, n. 8, p. 082001, 1 ago. 2017.

86 FINE, G. F. et al. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoringSensors, 2010.

87 HARA, T.; ISHIGURO, T. Oxygen sensitivity of SrTiO3 thin film prepared using atomic layer deposition. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 136, n. 2, p. 489–93, 2009.

88 ROTHSCHILD, A. et al. Temperature-independent resistive oxygen sensors based on SrTi1-xFexO3-δ solid solutions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 108, n. 1–2 SPEC. ISS., p. 223–30, 2005.

89 KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Thin film SnO2-based gas sensors: Film thickness influence. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 142, n. 1, p. 321–30, 2009.

90 KOROTCENKOV, G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 61, n. 1–6, p. 1–39, 2008.

91 HÜBNER, M. et al. Influence of oxygen backgrounds on hydrogen sensing with SnO2 nanomaterials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 154, n. 2, p. 264–9, 2011.

92 BECKER, T. et al. Ozone detection using low-power-consumption metal-oxide gas sensors. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 74, n. 1, p. 229–32, 1999.

93 THANGADURAI, V.; HUGGINS, R. A.; WEPPNER, W. Use of simple ac technique to determine the ionic and electronic conductivities in pure and Fe-substituted SrSnO3 perovskites. **Journal of Power Sources**, v. 108, n. 1–2, p. 64–9, jun. 2002.

94 SHIMIZU, Y. et al. Perovskite-type oxides having semiconductivity as oxygen sensors. **Chemistry Letters**, v. 14, n. C, p. 377–80, 5 mar. 1985.

95 PRATHIBA, G.; VENKATESH, S.; HARISH KUMAR, N. Structural, magnetic and

semiconducting properties of Fe doped SrSnO3. **Solid State Communications**, v. 150, n. 31–32, p. 1436–8, ago. 2010.

96 HADJARAB, B.; BOUGUELIA, A.; TRARI, M. Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO3. Journal of Physics and Chemistry of Solids, v. 68, n. 8, p. 1491–9, ago. 2007.

97 MISRA, S. et al. Electrical conductivity and oxygen sensing behavior of SrSn1xFexO3- δ (x = 0-0.2). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 506, n. 1, p. 285–92, 10 set. 2010.

98 ISHIHARA, T.; FUJITA, H.; TAKITA, Y. Effects of Pt addition for SrSnO3–WO3 capacitive type sensor on NO detection at high temperature. Sensors and Actuators
B: Chemical, v. 52, n. 1–2, p. 100–6, 15 set. 1998.

99 ISHIHARA, T. et al. SrSnO3-WO3 as capacitive-type nitrogen oxide sensor for monitoring at high temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 65, n. B, p. 319–24, 2000.

100 BERBENNI, V. et al. Mechanothermal Synthesis of SrSnO3. Zeitschrift für Naturforschung B, v. 69, n. 3, 1 mar. 2014.

101 PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor Google Patents,

, 11 jul. 1967. Disponível em: http://www.freepatentsonline.com/3330697.html. Acesso em: 27 jan. 2018

102 DE MELO, D. S. et al. Thermal and structural investigation of SnO2/Sb2O3 obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 697–701, 7 mar. 2007.

103 SILVA, M. R. S. et al. Stability studies on undoped and doped Mg2TiO4, obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, n. 2, p. 421–4, jan. 2005.

104 SILVA, M. R. S. et al. Influence of the network former on the properties of magnesium spinels. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p. 753–7, 7 mar. 2007.

105 WEST, A. R. Solid state chemistry and its applications. Second Edi ed. Chichester: Wiley, 2014.

106 GRUM, J. Book Review: Microfabrication and Nanomanufacturing by M.J. Jackson. **International Journal of Microstructure and Materials Properties**, v. 3, n. 2/3, p. 463, 2008.

107 SINGH, J.; WOLFE, D. E. Nanostructured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 14, n. 4, p. 448–59, 2005.

108 COATS, A. W.; REDFERN, J. P. Thermogravimetric analysis. A review. **The Analyst**, v. 88, n. 1053, p. 906–24, 1963.

109 GABBOTT, P. **Principles and applications of thermal analysis**. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2008.

110 BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 60, n. 2, p. 309–19, 1938.

111 GREGG, S. J.; SING, K. S. W.; SALZBERG, H. W. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press, 1982.

112 CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. Third Edit ed. Harlow: Pearson, 2014.

113 RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, n. 2, p. 65–71, 1969.

114 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System (GSAS)Los Alamos Laboratory Report. Lo Alamos: [s.n.]. Disponível em: http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-

mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>. Acesso em: 14 maio. 2018.

115 SMITH, E.; DENT, G. Modern Raman spectroscopy - A practical approach. Chichester: Wiley, 2005.

116 LARKIN, P. Infrared and Raman spectroscopy - Principles and spectral interpretation. Waltham: Elsevier, 2011.

117 KUMAR, C. S. S. R. Raman spectroscopy for nanomaterials characterization. New York: Springer, 2012.

118 SCHNOHR, C. S.; EDITORS, M. C. R. X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors. Atlanta: Springer US, 2015.

119 MICHALOWICZ, A. et al. MAX (Multiplatform pplications for XAFS) new features. Journal of Physics: Conference Series. Anais...2013

120 RAVEL, B.; NEWVILLE, M.; IUCR. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537–41, 1 jul. 2005.

121 O'CONNOR, D. J.; SEXTON, B. A.; SMART, R. S. C. Surface Analysis Methods

in Materials Science. [s.l.] Wiley-Blackwell, 1992.

122 CASA XPS. Basic Quantification of XPS Spectra. **CasaXPS Software user's manual**, p. 1–7, 2008.

123 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Principles of Instrumental Analysis. [s.l: s.n.].

124 SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, jul. 1962.

125 MYRICK, M. L. et al. The Kubelka-Munk Diffuse Reflectance Formula Revisited. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 46, n. 2, p. 140–65, 24 fev. 2011.

126 JENTOFT, F. C. Ultraviolet–Visible–Near Infrared Spectroscopy in Catalysis. In: **Advances in catalysis volume 52**. [s.l: s.n.]. p. 129–211.

127 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144–51, 15 abr. 1972.

128 NISHIKICHO, K.; KU, C. Measurements of band gap in compound semiconductors - Band gap determination from diffuse reflectance spectra. **Applications news**, v. A428, p. 1–2, 2011.

129 DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. Microscopia eletrônica de varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: ediPUCRS, 2007.

130 MATTOX, D. M. Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing: Film formation, adhesion, surface preparation and contamination control. New Mexico: Noyes Publications, 1998.

131 JAANISO, R.; TAN, O. K. **Semiconductor gas sensors**. First ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013.

132 ZHU, Q.-A. et al. Preparation of SrTiO3 nanoparticles by the combination of solid phase grinding and low temperature calcining. **Materials Letters**, v. 65, n. 5, p. 873–5, 15 mar. 2011.

133 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n. 5, p. 751–67, 1 set. 1976.

134 SETYAWAN, W.; CURTAROLO, S. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. **Computational Materials Science**, v. 49, n. 2, p. 299–312, 1 ago. 2010.

135 BALL, C. . et al. Structures in the System CaTiO3/SrTiO3. Journal of Solid State

Chemistry, v. 139, n. 2, p. 238–47, 1 set. 1998.

136 GLAZER, A. M. The classification of tilted octahedra in perovskites. Acta Crys. Section B S. Cryst. and Crystal Chem., v. B28, n. 11, p. 3384–92, 1972.

137 HOWARD, C. J.; STOKES, H. T. Group-theoretical analysis of octahedral tilting in perovskites. Acta Crystallographica Section B: Structural, Science, Crystal Engineering and Materials, v. B54, p. 782–9, 1998.

138 PRODJOSANTOSO, A. K.; ZHOU, Q.; KENNEDY, B. J. Synchrotron X-ray diffraction study of the Ba1-xSrSnO3 solid solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 200, p. 241–5, 1 abr. 2013.

139 LI, L. et al. Structures and phase transitions in Sr1-xBaxHfO3 perovskites. **J. Mater. Chem.**, v. 14, n. 2, p. 263–73, 2004.

140 VERGARD, L. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfullung der Atome. **Zeitschrift für Physik**, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.

141 ROUSSEAU, D. L.; BAUMAN, R. P.; PORTO, S. P. S. Normal mode determination in crystals. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 10, n. 1, p. 253–90, 1 jan. 1981.

142 MIHAILOVA, B. et al. Local structure and dynamics in relaxor-ferroelectric PbSc1/2Nb1/2O3 and PbSc1/2Ta1/2O3 single crystals. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 14, n. 5, p. 1091–105, 11 fev. 2002.

143 MOREIRA, M. L. et al. Structural and optical properties of CaTiO3 perovskitebased materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, p. 5174–85, 2009.

144 DA SILVA, L. F. et al. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO3 powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 12386–93, 2013.

145 DA SILVA, L. F. et al. Synthesis and thermal decomposition of SrTi1-xFexO3 powders obtained by the polymeric precursor method. **J. Therm. Anal. Calorim.**, v. 97, p. 173–7, 2009.

146 VEDRINSKII, R. V. et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 10, p. 9561–80, 1998.

147 LONGO, V. M. et al. Strong violet-blue light photoluminescence emission at room temperature in SrZrO3: Joint experimental and theoretical study. **Acta Materialia**, v. 56, p. 2191–202, 2008.

148 LONGO, V. M. et al. On the photoluminescence behavior of samarium-doped strontium titanate nanostructures under UV light. A structural and electronic understanding. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 27, p. 7566, 21 jul. 2010.

149 NAUMKIN, A. V. et al. **NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database**. Disponível em: https://srdata.nist.gov/xps/>. Acesso em: 21 out. 2018.

150 ADASME, E. C. et al. Behavior of Eu ions in SrSnO3: Optical properties, XPS experiments and DFT calculations. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 771, p. 162–8, 2018.

151 ALENEZI, M. R. et al. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties. **Nanoscale**, v. 6, n. 1, p. 235–47, 5 dez. 2014.

152 VOLANTI, D. P. et al. The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1759–66, 12 abr. 2013.

ANEXO A – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

Espectros XPS de alta resolução das amostras STSO60 e STSO80 sinterizadas (1400 °C/12 h) na forma de pó, obtidas através do método dos precursores poliméricos (MPP), são apresentados nas Figuras A1 e A2. Os resultados da quantificação dos componentes nos espectros de alta resolução de todas amostras STSO sinterizadas obtidas por MPP são apresentados na Tabela A1.

Figura A1 - Espectros XPS de alta resolução do (a) Sr 3d, (b) Ti 2p e (c) Sn 3d da amostra STSO60 em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura A2 - Espectros XPS de alta resolução do (a) Sr 3d, (b) Ti 2p e (c) Sn 3d da amostra STSO80 em forma de pó obtida através do método dos precursores poliméricos sinterizada a 1400 °C/12 h.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Amostra	Nome	Posição E _l (eV)	FWHM (eV)	Área (cps eV)	Line shape
070	Ti 2p ^{3/2}	459,0	2,3	18387,1	GL(55)
510	Sr 3d ^{5/2}	133,6	2,2	24586,7	GL(37)
	Sn 3d ^{5/2}	486,3	2,3	14505,8	GL(50)
STSO20	Ti 2p ^{3/2}	458,4	2,0	12963,4	GL(65)
	Sr 3d ^{5/2}	133,1	2,1	19718,4	GL(40)
	Sn 3d ^{5/2}	486,1	2,2	50502,0	GL(19)
070040	Ti 2p ^{3/2}	458,3	1,8	18217,9	GL(55)
STSO40	Sr 3d	134,0	2,8	32322,5	GL(5)
	Sr 3d ^{5/2}	132,5	1,3	15363,7	GL(5)
	Sn 3d ^{5/2}	486,2	2,1	52243,4	GL(25)
070000	Ti 2p ^{3/2}	458,5	1,6	13750,4	GL(55)
515060	Sr 3d ^{3/2}	134,2	2,4	36205,7	GL(15)
	Sr 3d ^{5/2}	132,6	1,3	17637,2	GL(15)
	Sn 3d ^{5/2}	486,5	2,7	33122,5	GL(22)
070000	Ti 2p ^{3/2}	458,7	2,4	5261,6	GL(25)
STSO80	Sr 3d ^{3/2}	134,5	3,4	4957,3	GL(7)
	Sr 3d ^{5/2}	132,8	1,6	7435,9	GL(7)
	Sn 3d ^{5/2}	486,2	2,4	66550,1	GL(15)
SSO	Sr 3d	134,0	2,9	20498,1	GL(7)
	Sr 3d ^{5/2}	132,4	1,5	4566,0	GL(7)

Tabela A1 - Quantificação do espectro XPS de alta resolução das amostras STSO na forma de pó obtidas através do método dos precursores poliméricos.

Fonte: Elaborada pelo autor.