UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

YAJAIRA DALILA RIVERO JEREZ

**Efeito dos Parâmetros de Síntese e da Adição de Alumínio na
Propriedade de Fotoluminescência do Composto SrTiO_3**

São Carlos
2018

YAJAIRA DALILA RIVERO JEREZ

**Efeito dos Parâmetros de Síntese e da Adição de Alumínio na
Propriedade de Fotoluminescência do Composto SrTiO_3**

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

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

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Versão Corrigida

**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 elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

R621e Rivero, Dalila
 Efeito dos Parâmetros de Síntese e da Adição de Alumínio na Propriedade de Fotoluminescência do Composto SrTiO₃ / Dalila Rivero; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2018.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.

 1. Perovskita. 2. fotoluminescência. 3. Pechini. 4. SrTiO₃. 5. Alumínio. 6. Raman. 7. XANES. 8. tempo de vida. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **YAJAIRA DALILA RIVERO JEREZ**.

Título da dissertação: "Efeito dos parâmetros de síntese e da adição de alumínio na propriedade de fotoluminescência do composto SrTiO_3 ".

Data da defesa: 16/02/2018.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADO

Prof. Dr. **Luis Fernando da Silva**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Lauro June Queiroz Maia**
(Universidade Federal do ABC/UFABC)

AproVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

A Nelson...

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Valmor Roberto Mastelaro, pela oportunidade e o apoio recebidos além da maravilhosa orientação, e especialmente pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Lauro Maia, pela amizade, orientação e por todos os conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Alain Ibanez, pela oportunidade e a orientação recebida, merci.

A Nathaly Colmenares e Wagner Correr, pelas longas e produtivas discussões sobre o projeto, e especialmente pelo apoio e a amizade.

Ao pessoal Técnico, administrativo e colegas do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais cerâmicos (CCMC) pelo apoio prestado com os equipamentos, pela amizade, especialmente pela paciência para me ensinar e compreender meu português e pelos conhecimentos transmitidos. Muito obrigada à Inês, Cassio, Luís, Geraldo, Lucas, João, Lilian, Vitor, Erika, Jota, Rodney.

Aos professores Andrea Simone Camargo, Hellmut Eckert, Rafael Salomão, Eduardo Bellini, M-Pecko, Renato Goncalves, Chinelatto e Tarpani pelas aulas recebidas e as críticas que de uma maneira ou outra me guiaram para uma melhor formação como cientista.

Ao Thomas Ayuste, estudante de intercambio que colaborou com o desenvolvimento do projeto e contribuiu para o meu desenvolvimento como profissional.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado e as muitas experiências adquiridas em seus corredores.

Ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC – USP), pela oportunidade e as instalações, assim como muitos outros ensinamentos obtidos.

Ao Instituto de Física da Universidade de Goiás pela disposição dos laboratórios.

Ao Prof Maximo Si Liu e ao Laboratório de Fôtonica do IFSC pelos primeiros experimentos de fotoluminescência e a disposição dos equipamentos, assim como a Profa Andrea Bernardes e a Tassia Goncalves do Laboratório de Ressonância

Espectroscopia e Magnetismo pela disposição do equipamento FluoroLog.

À Universidade de São Paulo pelos tantos recursos disponibilizados e por ter me dado uma das melhores oportunidades e experiências da minha vida.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincroton (LNLS) pela disponibilização da linha de luz XAFS2 (projeto 20160797).

As agências de fomento CNPq pela concessão da bolsa de mestrado e a CAPES e a FAPESP (Projeto CEPID 2013/07793-6) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

À minha Família: Yaja, Paula e Rafael Angel, pelo amor e apoio brindados neste caminho.

À memória do meu pai, Rodolfo.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra forma estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus mais sinceros agradecimentos.

Gracias!

*“Science is like sex: sometimes something useful comes out,
but that is not the reason we are doing it.”*

Richard Feynman

RESUMO

RIVERO, D. **Efeito dos parâmetros de síntese e da adição de Alumínio na propriedade de Fotoluminescência do composto SrTiO_3** . 99p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

O titanato de estrôncio (SrTiO_3) é um material de estrutura perovskita que tem sido extensivamente estudado, principalmente no que tange sua propriedade fotoluminescente. Os resultados presentes na literatura mostram que a intensidade fotoluminescente pode depender de muitas variáveis como o estado físico do material, dos precursores utilizados na síntese e da adição de íons dopantes. Apesar dos compostos de estrutura perovskita e em especial do composto SrTiO_3 ter sido muito bem estudado no que tange sua propriedade fotoluminescente, ao nosso conhecimento, o efeito da pureza da água utilizada e da adição do alumínio em substituição ao titânio sobre esta propriedade ainda não foi estudada. Para atingir este objetivo, amostras de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ com x variando de 0.005, 0.01, 0.03 e 0.05 foram preparadas através do método dos precursores poliméricos modificado. As amostras foram caracterizadas por análise térmica, difração de raios X (XRD), espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção de raios X (XANES), espectroscopia de fotoluminescência (PL) e medidas de tempo de vida. Estudos sobre os efeitos da temperatura e tempo de calcinação, pureza da água e quantidade de alumínio nas propriedades fotoluminescentes foram realizados. De uma maneira geral, observou-se que o uso da água ultra-pura (Milli-Q) e da adição de 0,5 % em mol de alumínio aumenta a atividade fotoluminescente do material.

Palavras-chave: Perovskita, fotoluminescência, Pechini, SrTiO_3 , Alumínio, Raman, XANES, tempo de vida.

ABSTRACT

RIVERO, D. **Effect of synthesis parameters and Aluminum addition on the photoluminescent property of the SrTiO_3 compound.** 99p. Thesis (Master) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018

Strontium titanate (SrTiO_3) is a material of perovskite structure that has been extensively studied, mainly with regard to its photoluminescent property. The results in the literature show that the photoluminescent intensity may depend on many variables such as the physical state of the material, the precursors used in the synthesis and the addition of dopant ions. Although the compounds of the perovskite structure and in particular the compound of SrTiO_3 have been very well studied with respect to their photoluminescent property, to our knowledge, the effect of the purity of the water used and the addition of the aluminum in substitution for the titanium on this property has not yet been studied. To achieve this goal, samples of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ composition with x ranging from 0.005, 0.01, 0.03 and 0.05 were prepared by the modified polymer precursor method. The samples were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray absorption spectroscopy (XANES), photoluminescence (PL) spectroscopy and lifetime measurements. Studies on the effects of temperature and calcination time, water purity and amount of aluminum on the photoluminescent properties were performed. In general, it was observed that the use of high purity (Milli-Q) water and the addition of 0.5 mol% of aluminum improves the photoluminescent activity of the material.

Keywords: Perovskite, Photoluminescence, Pechini, SrTiO_3 , Aluminum, raman, XANES, lifetime.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura típica Perovskita ABO_3 .	32
Figura 2: Ilustração esquemática do processo de formação do composto STO através do método dos precursores poliméricos.	36
Figura 3: a) Reação do isoproxido de titânio quando entra em contato com ácido cítrico. b) forno de calcinação para o experimento de TG. c) Cadinhos com TiO_2 depois de feita a TG.	38
Figura 4: a) Resina precursora. b) Puff. c) Pó precursor.	39
Figura 5: Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina das amostras.	41
Figura 6: Transições possíveis em dispersão da luz.	44
Figura 7: Esquema de funcionamento de um Fluorolog: 1 Fonte de Xenon, 2 Espectrômetro de excitação de grade única, 3 Módulo do compartimento de amostras, 4a e 4b Espectrômetro de emissão de grade dupla, 5 Fotomultiplicador, 6 Dispositivo de carga acoplada (CCD), 7 Porta de acoplamento.	47
Figura 8: Diagrama de Perrin-Jablonski que mostra os níveis e transições de energia envolvidas na absorção e fluorescência.	49
Figura 9: Valores típicos dos tempos de transição em segundos.	49
Figura 10: Esquema de funcionamento do Nanoled pulsado adaptado ao Fluorolog para as medidas de PL na porta de acoplamento (7) da Figura 7.	50
Figura 11: Espectro de absorção de raios X na borda-K do gálio de um filme de GaAs cristalino com a região de XANES e EXAFS denotadas e a linha branca indicada.	52
Figura 12: Curva de perda de massa vs temperatura para a amostra STO.	56
Figura 13: Curvas de ATD das amostras STO, STA01 e STA05 na forma de pó precursor.	57
Figura 14: Difratoograma de raios X do resíduo sólido obtido após tratamento a 800°C por 2h ao citrato de titânio comparado a ficha do composto TiO_2 .	58
Figura 15: Difratoogramas de raios X das amostras calcinadas a 1000°C por 2h.	60
Figura 16: Espectros Raman das amostras calcinadas a 1000°C por 2h.	62
Figura 17: Fitting dos espectros Raman para as amostras cristalinas.	63
Figura 18: DRX das amostras STO submetidas a diferentes tempos e temperaturas de	

tratamentos térmicos.	65
Figura 19: Espectro XANES das amostras calcinadas a 1000 °C por 2hs.....	66
Figura 20: Superposição visualização da região da pré-borda dos espectros XANES da Figura 19.....	67
Figura 21: Espectros XANES normalizados da amostra STO submetida a diferentes temperaturas de calcinação por 2 horas.	68
Figura 22: Região da pré-borda dos espectros XANES da Figura 21.....	69
Figura 23: Espectros XANES normalizados da amostra STO calcinada a 470 °C durante diferentes intervalos de tempo.	70
Figura 24: Região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 23.	71
Figura 25: Espectros XANES normalizados da amostra STAO 0,5% para a temperatura de calcinação de 500°C com diferentes tempos de tratamento.....	72
Figura 26: Região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 25.	73
Figura 27: a) Espectros XANES das amostras STAO1, STAO3 e STAO5 para diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico; b) zoom e superposição da pre borda do espectro XANES correspondente, c) Espectro XANES de 4 amostras baixo tratamento de 470 °C por 8 horas; d) zoom e superposição da pre-borda do espectro XANES correspondente..	74
Figura 28: Espectros de emissão e excitação de fotoluminescência para a amostra STO tratada a 450 °C por 8 horas.....	75
Figura 29: Espectros de Excitação (esquerda) e Emissão (direita) para as amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos: a) Amostras STO, b) Amostras STAO, c) Amostras STO-MLQ.....	76
Figura 30: Espectros de emissão de PL e DRX das amostras STO com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico.	77
Figura 31: Espectro da PL e DRX da amostra STO-MLQ com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico.	78
Figura 32: Espectros de PL e DRX da amostra STAO0,5% calcinada a 500 °C por diferentes tempos.....	79
Figura 33: Área da PL para as amostras calcinadas com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A linha tracejada representa a evolução da amostra STO quando tratada por 2 horas em diferentes temperaturas.	80
Figura 34: Área da emissão PL vs Intensidade da transição P2 presente na região de pré-borda do espectro XANES para as amostras de STO submetidas a diferentes tratamentos	

térmicos.....	81
Figura 35: Espectro da PL comparativo para as amostras em diferentes temperaturas e tempos de calcinação.....	83
Figura 36: Mapa de cores da amostra STO e sua dependência com a temperatura de calcinação.	83
Figura 37: Espectro de PL das amostras STO, STO-MLQ e STAO calcinadas a 1000 °C por 2 horas.....	84
Figura 38: Tempo de vida das amostras medido em 554 nm.	85
Figura 39: Tempo de vida das amostras para a seção T2 correspondente com a region do espalhamento do NanoLed.	86
Figura 40: Tempo de vida das amostras para a seção T1.	87
Figura 41: Tempo de vida das amostras para a seção T1 correspondente com a região fotoluminescente.....	88

LISTA DE SIGLAS

STO: Titanato de Estrôncio (SrTiO_3)

STO-MLQ: Titanato de Estrôncio sintetizado com Água Milli-Q (SrTiO_3)

STAO: Titanato de Estrôncio dopado com Alumínio ($\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$)

STAO 0,5: Titanato de Estrôncio dopado com 0.5% de Alumínio ($\text{SrTi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_3$)

STAO1: Titanato de Estrôncio dopado com 1% de Alumínio ($\text{SrTi}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$)

STAO3: Titanato de Estrôncio dopado com 3% de Alumínio ($\text{SrTi}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_3$)

STAO5: Titanato de Estrôncio dopado com 5% de Alumínio ($\text{SrTi}_{0.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_3$)

PL: Fotoluminescência

XRD: Difração de Raios X

DTA: Análise Térmica Diferencial

LED: Light emission Diode

AC: Ácido Cítrico

EG: Etilenoglicol

ICSD: Inorganic Crystal Structure Database

CCD: Charge Coupled Device

HID: High Intensity Discharge Lamp

CRI: Color Rendering Index

SSL: Solid State Lighting

UV: Radiação Ultravioleta

TG: Análise Termogravimétrica

CCT: Correlated Color Temperature

XAS: X-ray Absorption Spectroscopy (Espectroscopia de absorção de raios X)

XANES: Extended X-ray Absorption Fine Structure (Estrutura na proximidade da borda de absorção dos raios-X)

SUMARIO

AGRADECIMENTOS	9
RESUMO.....	13
ABSTRACT	15
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE SIGLAS	21
SUMARIO.....	23
1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 Fontes de iluminação artificial	29
2.2 Materiais Cerâmicos de Estrutura Perovskita.....	31
2.3 Propriedades fotoluminescentes dos materiais de estrutura perovskita ABO_3	32
2.4 O composto $SrTiO_3$	33
2.5 Efeito do Material Precursor na Fotoluminescência	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Método Pechini ou Método dos Precursores Poliméricos	35
3.2 Síntese dos compostos através do método dos precursores poliméricos modificado.	37
3.2.1. Síntese do citrato de titânio	37
3.2.2. Análise Gravimétrica do citrato de titânio.....	38
3.2.3. Síntese do composto $SrTiO_3$ (STO).....	38
3.2.4. Síntese do composto $SrTiO_3$ usando água Milli-Q (STO – MLQ)	40
3.2.5. Síntese do composto $SrTi_{1-x}Al_xO_3$ (STAO).....	40
3.3 Técnicas de Caracterização	41
3.3.1. Análise Termogravimétrica	41

3.3.2.	Análise Térmica Diferencial.....	42
3.2.3.	Difração de raios X.....	42
3.2.4.	Espectroscopia Raman	43
3.2.5.	Fotoluminescência (PL).....	46
3.2.6.	Tempo de vida	47
3.2.7.	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	50
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Resultados das Propriedades Térmicas	55
4.1.1.	Análise Termogravimétrica.....	55
4.1.2.	Análise Térmica Diferencial.....	56
4.2	Resultados da Caracterização Estrutural	57
4.2.1.	Caracterização estrutural do citrato de titânio	57
4.2.2	Análise das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ por Difração de raios X.....	58
4.2.3	Caracterização por espectroscopia Raman.	61
4.2.4	Efeito do Tratamento Térmico nas propriedades estruturais e ópticas das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$	64
4.2.5	Análise de XANES	65
4.3	Resultados das Medidas de Fotoluminescência.....	74
4.4	Tempo de vida	85
5.	CONCLUSÕES.....	91
5.1	Sugestões para a continuidade do trabalho.....	93
	REFERÊNCIAS	95

1. INTRODUÇÃO

Apesar da fundamental importância para nossa vida diária a iluminação dos espaços onde vivemos, no nosso dia a dia, este fato é muito pouco valorizado. A geração de luz representa um dos principais gastos de energia no mundo e pesquisas vêm sendo realizadas com o objetivo de diminuir estes gastos bem como aumentar o tempo de vida útil dos elementos geradores de luz. Atualmente, as opções de iluminação por lâmpadas se reduzem a 5 principais tipos: Incandescentes, halogênicas, fluorescentes, HID (High Intensity Discharge Lamp) e LED¹. Dentre as propriedades mais procuradas nesta área, está o índice de renderização das cores (CRI – Color Rendering Index) que representa a propriedade de uma fonte de luz para reproduzir as cores de diferentes objetos com referência à luz do sol. Outras qualidades também procuradas são a baixa temperatura de trabalho, menor custo de produção, tempos de vida mais longos e baixo impacto ambiental. Cada uma das fontes de iluminação citadas anteriormente apresenta diversas vantagens e desvantagens. Como desvantagens dos métodos atuais é possível citar a fragilidade das lâmpadas, o perigo de contaminantes quando são quebradas assim como os riscos de queimaduras aos usuários, o impacto ambiental representado tanto na eficiência luminosa como na eliminação dos resíduos, bem como um baixo valor de CRI e tempos de vida relativamente curtos.

A iluminação de estado sólido ou Solid State Lighting (SSL) surgiu como uma alternativa tecnológica inovadora para a geração de luz que vem ganhando popularidade devido ao fato de gerar um baixo impacto ambiental, apresentar uma alta eficiência luminosa com muito menor gasto de energia, bem como maior tempo de vida útil e uma maior resistência a quedas e batidas por se tratar de dispositivos sólidos. Entre as áreas de aplicação destes dispositivos, podemos citar a robótica, na indústria, na ótica, etc. Estes dispositivos baseiam-se na produção de iluminação por meio da excitação UV (Ultravioleta), geralmente feita por um LED-UV, de um material em estado sólido (pó, filme, sólido) que posteriormente emite na região do espectro visível.

Existem até o momento vários trabalhos de investigação nestes compostos e

entre eles podemos destacar aqueles que já são comerciais como os materiais a base de nitreto de gálio-indio (InGaN) que operam na região do ultravioleta próximo (NUV - Near Ultraviolet), produzindo comprimentos de onda na região do azul ². Encontramos também estudos de materiais à base de silício, especialmente os fósforos de sílica, os quais, ao serem estimulados com luz ultravioleta, apresentam emissões em banda larga (especialmente azul ou branca) na faixa da luz visível ^{3,4}. Outros compostos de óxidos metálicos têm sido estudados como emissores de luz e entre eles, destacam-se os zirconatos, aluminatos, tungstanatos e óxidos de titânio e zinco, bem como os fosfatos e os boratos ⁵⁻⁷. Na maioria desses materiais, as emissões ocorrem na região do vermelho e do verde; porém, tornou-se necessário obter novos materiais que absorvam na região do UV e emitam em uma banda larga do espectro visível com preferência pelas emissões brancas, o que asseguraria uma iluminação mais confortável e segura.

Mais recentemente, dentre os compostos que são considerados como promissores em relação a propriedade fotoluminescente, destacam-se os materiais de estrutura perovskita do tipo ABO_3 , que já tem sido amplamente estudado tanto pela versatilidade estrutural e sua adaptabilidade a diferentes íons assim como a grande quantidade de aplicações que vão desde a ótica ⁸, magnetismo ⁹, condutividade ¹⁰, catalisadores ¹¹, etc. Em um trabalho pioneiro, Pizani e colaboradores observaram uma alta intensidade fotoluminescente (PL) em materiais de estrutura perovskita tipo ABO_3 e mostraram que existe uma correlação entre a intensidade PL e a presença de uma fase inorgânica desordenada do material ¹². Mais recentemente, Silva e colaboradores analisaram a variação da PL no composto SrTiO_3 quando preparado com dois diferentes materiais precursores usando a técnica hidrotermal assistida por micro-ondas. Através dos resultados obtidos, foi observado que a PL depende da morfologia das partículas, que a sua vez, depende do material precursor utilizado ¹³.

Alguns estudos mais recentes mostraram que a intensidade de PL em compostos óxidos de composição YAB pode ser afetada de maneira significativa pela pureza dos materiais precursores e também pela qualidade da água utilizada na preparação do material.² Neste estudo foi realizada uma caracterização das

propriedades fotoluminescentes dos vidros aluminoboratos com estrito controle das condições de síntese mostrando como parâmetros como a atmosfera de calcinação ou a taxa de aquecimento usada no tratamento térmico podem influenciar altamente as propriedades fotoluminescentes dos materiais.

Estes resultados brevemente descritos mostram que a intensidade fotoluminescente pode depender de muitas variáveis como o estado físico do material e dos precursores utilizados na síntese. Apesar dos compostos de estrutura perovskita e em especial do composto SrTiO_3 ter sido muito bem estudado no que tange sua atividade PL, ao nosso conhecimento, o efeito da pureza dos precursores utilizados sobre a intensidade PL ainda não foi estudada. Adicionalmente, realizaremos um estudo sobre a adição do alumínio em substituição ao átomo de titânio na atividade PL do composto SrTiO_3 .

Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem por objetivo estudar a atividade fotoluminescente dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ com $x = 0, 0.005, 0.01, 0.03$ e 0.05 quando preparados com diferentes materiais precursores e em função da quantidade de alumínio. Para atingir estes objetivos, as amostras foram preparadas a partir do método dos precursores poliméricos modificado. Além da caracterização da atividade PL, as propriedades térmicas e estruturais foram também caracterizadas através das técnicas de Análise Termogravimétrica (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção de Raios X (EXAFS e XANES) e espectroscopia Raman.

Apresentação da Dissertação

No Capítulo I é feita uma breve revisão sobre os materiais de estrutura perovskita e em especial sobre as propriedades fotoluminescentes e trabalhos anteriores do composto SrTiO_3 relativos a motivação e objetivos deste projeto de pesquisa. No Capítulo II, é apresentada a metodologia de preparação das amostras e das técnicas de caracterização empregadas na caracterização das mesmas. No Capítulo III, são

apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização deste trabalho. Finalmente no Capítulo IV é apresentada uma conclusão geral e algumas sugestões de trabalhos futuros que podem dar continuidade a este projeto de pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fontes de iluminação artificial

Diferentes estudos mostram que o investimento em produção e armazenamento de energia aumentou nas últimas décadas e que o consumo de energia elétrica aumentou exponencialmente na maioria dos países do mundo ¹⁴. Pelo fato de aproximadamente 8% da energia elétrica ser utilizada para iluminação, surge a necessidade de um melhor uso desta energia, isto é, um melhor aproveitamento e se possível, uma diminuição do seu consumo. ¹

Atualmente em iluminação cinco principais tipos são comumente utilizados. O primeiro tipo seria a iluminação por lâmpadas incandescentes, que é uma das tecnologias mais antigas e ineficientes que existem, tanto pelo curto tempo de vida como pela grande quantidade de energia que se perde na forma de calor, tendo menos de 5% de eficiência luminosa nestes dispositivos. Apesar desta ineficiência, estas lâmpadas continuam a ser utilizadas pois o seu CRI (Color Rendering Index) é igual a 100, similar a luz solar. O segundo tipo mais comum de iluminação são as lâmpadas fluorescentes que por sua vez são muito mais eficientes do ponto de vista energético que as lâmpadas incandescentes e possuem um tempo de vida mais longo. Entretanto, estas lâmpadas apresentam um CRI entre 70 e 85 e são muito frágeis além de apresentarem uma quantidade significativa de mercúrio (3 a 5 mg), o que representa um sério problema de descarte e poluição. Um terceiro tipo em uso de lâmpada são as halogêneas as quais apresentam tempos de vida mais longos que as incandescentes mantendo o CRI de 100. Entretanto, estas apresentam problemas como alta temperatura, exposição de raios UV e uma alta tendência a explosão. Finalmente, as lâmpadas HID (High Intensity Discharge) que constituem o quarto tipo da nossa lista apresentam um CRI de 90, uma maior eficiência energética assim como um tempo de vida mais longo. Entretanto, por conter materiais radiativos e tóxicos como mercúrio, kriptônio e tório, pode apresentar um grande problema no momento do descarte e no caso de quebra.

Uma outra tecnologia de iluminação que vem sendo atualmente muito utilizada são os LEDs nomeados assim pelas suas siglas em inglês “Light Emitting Diode”. O LED consiste em um diodo de junção $p-n$ que emite luz quando ativado por uma tensão adequada. A geração de luz através de dispositivos de estado sólido ou SSL (**Solid state Lighting**) são assim denominados pelo uso de materiais semicondutores em estado sólido (orgânicos ou inorgânicos) como fontes de iluminação em vez de filamentos elétricos, plasma ou gás tais como as lâmpadas anteriormente descritas. A SSL emite luz visível com baixa geração de calor e menor dissipação de energia. Outro benefício é o tamanho tipicamente pequeno dos dispositivos LED que proporcionam uma maior resistência ao choque e vibração em comparação com tubos de vidro. Neste caso elimina-se também a evaporação de filamentos aumentando potencialmente a vida útil do dispositivo e diminuindo o impacto ambiental que estes trazem.

Os LEDs "brancos" mais comuns convertem a luz azul de um dispositivo de estado sólido para um espectro de luz branca usando a fotoluminescência (PL), ou seja, o mesmo princípio usado em tubos fluorescentes convencionais. Entretanto, mais especificamente faz uso do princípio de conversão descendente de energia (**Down conversion**) que se baseia na emissão de fótons com menor energia (maior comprimento de onda) em relação ao comprimento de onda usado para a excitação.

A maioria dos dispositivos diodos emissores de luz LED desenvolvidos recentemente são baseados em materiais a base de nitreto de gálio (GaN) ou nitreto de gálio-indio (InGaN), os quais operam na região do ultravioleta próximo (NUV - Near Ultraviolet), produzindo comprimentos de onda na região do azul e o violeta.² O fosfato de Alumínio e Gálio-Índio (AlGaInP) com comprimentos de onda na região do vermelho e amarelo são também utilizados. Encontramos na literatura trabalhos descrevendo o estudo de materiais à base de silício, especialmente os fósforos de sílica, os quais exibem emissões em banda larga (especialmente azul ou branca) na faixa da luz visível ao ser estimulada com luz ultravioleta^{3,4}. Outros compostos de óxidos metálicos têm sido também estudados como emissores de luz e entre eles, destacam-se os zirconatos, aluminatos, tungstanatos e óxidos de titânio e zinco, bem como os fosfatos e os boratos^{5,7,15,16}.

Apesar destes avanços, ainda existem muitas barreiras a serem superadas para esta tecnologia, uma das principais e atuais está em tentar obter materiais fotoluminescentes que não sejam a base de fósforos assim como também o uso de materiais que não contenham íons de terras raras com o objetivo de diminuir o custo de produção bem como aspectos relacionados ao descarte dos materiais. Um dos desafios nesta área é a descoberta de materiais emissores na região do laranja-vermelho mais eficientes quando excitados com luz azul ou ultravioleta próximo (NUV), para produzir iluminação branca quente confortável e segura.

A tabela 1 apresenta uma comparação das propriedades dos diferentes tipos de fontes luminosas mais comumente utilizadas. O termo CCT refere-se a temperatura de cor correlacionada (Correlated Color Temperature), onde temperaturas ~3000K estão associadas com uma luz branca quente e ~6000K é considerada uma luz branca fria.

	Potência (W)	Eficiência Luminosa (lm/W)	CCT (K)	CRI	Tempo de vida (kh)
Incandescente	60	15	2760	100	1
Fluorescente	56	108	4100	85	25
Halogênio	50	22	3000	100	5
HID	337	115	3100	90	30
LED	11	69	2700	80	25

Tabela 1: Resumo do típico desempenho da iluminação convencional.

Fonte: Dados obtidos a partir de ¹

2.2 Materiais Cerâmicos de Estrutura Perovskita

Entre os compostos que são considerados promissores em relação às propriedades fotoluminescentes, destacam-se os materiais de estrutura perovskita do tipo ABO_3 ^{4,13,17-19} Materiais apresentando esta estrutura são especialmente atrativos devido as diferentes propriedades que podem apresentar como luminescência ^{20,21}, ferroeletricidade ⁹ e piezoeletricidade ²² e serem aplicados como fotocatalisadores e sensores de gases ²³, etc. Além disso, a estrutura perovskita tem

dois cátions de diferentes tamanhos tornando possível a introdução de uma grande variedade de dopantes em sua rede cristalina. Esta flexibilidade na introdução de dopantes permite o controle das propriedades de transporte e propriedades catalíticas, podendo levar à otimização de diferentes propriedades exibidas por estes materiais.

Na estrutura ABO_3 , os cátions A ocupam os vértices do cubo, os cátions B ocupam a posição central do cubo e os ânions O^{2-} encontram-se no centro das faces do cubo formando uma rede de octaedros de oxigênio (BO_6) ligado entre si pelos vértices, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Estrutura típica Perovskita ABO_3 .
Fonte: adaptado de ²⁴

2.3 Propriedades fotoluminescentes dos materiais de estrutura perovskita ABO_3

Em um trabalho pioneiro, Pizani e colaboradores observaram uma alta intensidade fotoluminescente (PL) em materiais de estrutura perovskita ¹² Estes autores mostraram que a intensidade PL aumentava com o tempo de calcinação das amostras ¹⁹. Constataram também que existia uma correlação entre a intensidade da emissão PL e a presença de uma fase inorgânica desordenada do material emissor com o comprimento de excitação e com a natureza do cátion presente na estrutura ABO_3 .

Um estudo das propriedades PL do composto $PbTiO_3$ amorfo realizado por

Leite e colaboradores²⁵ utilizando a técnica de XAS (espectroscopia de absorção de raios-X) mostrou que o átomo de titânio apresenta um número de coordenação igual a cinco quando no estado amorfo e igual a seis quando totalmente cristalizado. Na forma totalmente cristalina, não foram encontradas unidades piramidais do tipo $^{[5]}\text{Ti}$ e a intensidade PL do material cristalino era virtualmente igual a zero à temperatura ambiente. Estes autores então concluíram que para que o material apresentasse intensidade PL significativa, o material deveria conter unidades $^{[5]}\text{Ti}$ e $^{[6]}\text{Ti}$.

Pizani e colaboradores propuseram um modelo que descreve a origem da PL nos compostos de estrutura perovskita²⁶. Eles basearam-se na hipótese de que, quando altamente desordenados, estes materiais não têm uma banda de energia bem definida apresentando uma distribuição de estados eletrônicos localizados. Supondo que esses estados estejam acoplados a modos de vibração locais, cada nível eletrônico é composto por uma distribuição uniforme de estados vibrônicos, permitindo as transições vibrônicas. Baseado nestes resultados, eles concluíram que o modelo é adequado para descrever a PL em sólidos não cristalinos e inferiram que materiais com um gap abaixo da energia da luz visível podem apresentar uma boa intensidade PL.

2.4 O composto SrTiO_3

O composto SrTiO_3 (STO), na ausência de defeitos, é um material isolante com uma elevada constante dielétrica e uma “*band-gap*” de $\sim 3,2$ eV.²⁷ Devido a defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio ou de estrôncio, este material pode se tornar condutor ou mesmo um supercondutor em baixas temperaturas.²⁸

A origem da PL no composto SrTiO_3 foi também estudada por Orhan e colaboradores²⁹ que confirmaram mais uma vez que a atividade PL nestes compostos está relacionada com a desordem estrutural associada com defeitos relacionados a fase amorfa do material. Além disso, enfatizaram que a intensidade da PL não depende da temperatura de medida e sim da estrutura cristalina do material, corroborando com a presença de pares elétron-buraco confinados existentes antes da excitação, fator principal que permite a emissão radiativa.

Mais recentemente, Silva e colaboradores analisaram a variação da intensidade PL no composto SrTiO_3 quando preparado com dois diferentes materiais precursores usando a técnica hidrotermal assistida por micro-ondas¹³. Através dos resultados obtidos, foi observado que a PL depende da morfologia das partículas, que depende do material precursor utilizado na síntese do composto.

A influência do processo de síntese nas propriedades fotoluminescentes do STO cristalino foi estudada por Silva³⁰ e colaboradores. Os resultados obtidos sugeriram que o método dos precursores poliméricos modificado pode ser considerado um método de síntese eficiente para obter materiais com alto controle nas condições de preparação e especialmente pelo fato de que mudanças nas condições de síntese podem afetar de maneira positiva as propriedades fotoluminescentes do material.

Utilizando uma outra técnica de síntese mas confirmando mais uma vez a importância da fase amorfa na atividade fotoluminescência no composto STO, o estudo feito por Kan e colaboradores⁸ associou a emissão na região do azul com as vacâncias de oxigênio induzidas no material.

2.5 Efeito do Material Precursor na Fotoluminescência

Um trabalho de importância significativa para o desenvolvimento deste projeto foi a investigação realizada por Vinicius F. Guimarães e colaboradores sobre a atividade fotoluminescente em compostos aluminoboratos $(\text{g-YAl}_3(\text{BO}_3)_4)^2$. De acordo com os resultados obtidos por estes autores, a intensidade da PL foi alterada de forma significativa pelas condições de síntese utilizada como a pureza dos precursores utilizados e a taxa de aquecimento e tempos de calcinação utilizados na obtenção do material¹⁶.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, será apresentada a metodologia da síntese dos compostos e as técnicas de caracterização que foram utilizadas ao longo deste trabalho.

3.1 Método Pechini ou Método dos Precursores Poliméricos

Este método foi patenteado por Maggio Pechini em 1967³¹ e vem sendo usado amplamente na preparação de uma vasta gama de compostos óxidos policatiônicos, resultando na obtenção de amostras onde é possível um controle eficiente da estequiometria, morfologia dos materiais e da reprodutibilidade dos experimentos. As principais desvantagens apresentadas por este método são a grande quantidade de perda de massa e na formação de partículas fortemente aglomeradas durante o processo de decomposição térmica (calcinação).

Este método é baseado na formação de complexos de metais alcalinos com agentes quelantes orgânicos bi-dentados e tri-dentados como, por exemplo, o ácido cítrico¹⁶. O processo de quelação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em uma solução aquosa. Em seguida, é adicionado a esta solução um polihidroxi-álcool (comumente o etilenoglicol) a fim de promover a polimerização através da reação de poliesterificação entre os sais dos citratos e o poliálcool. Esta reação ocorre após a completa eliminação da água. Após o aquecimento, ocorre a formação de uma resina polimérica amorfa onde os íons metálicos estão distribuídos aleatoriamente.

Na etapa final do processo, a resina polimérica é aquecida dando início a pirólise do material orgânico, ou seja, a quebra das cadeias poliméricas nas quais os íons metálicos estão fracamente ligados. Assim, durante o processo de calcinação, estes íons são oxidados para formarem a fase desejada.

Trabalhos presentes na literatura mostraram que a preparação da resina precursora STO realizada através do método dos precursores poliméricos tradicional

apresentavam picos relativamente intensos associados à fase SrCO_3 mesmo após terem sido calcinadas a temperaturas superiores a 700°C ^{32,33}. Foi então realizada uma alteração do processo tradicional que consistiu na preparação da resina do composto SrTiO_3 através do preparo de um poliéster de titânio e de outro poliéster de estrôncio, os quais foram misturados e aquecidos para a formação da resina polimérica precursora final. Esta nova maneira de realizar a síntese foi denominada de método dos precursores poliméricos modificado, o qual possibilitou a obtenção da fase SrTiO_3 sem a presença de fases secundárias (carbonatos). Esta modificação do método foi aplicada com sucesso por Tsay e colaboradores ^{34,35} na síntese do composto BaTiO_3 , e por *Da Silva* e colaboradores ³⁶ na síntese de amostras de composição $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

É importante ressaltar que todas as reações deste processo químico ocorrem em meio aquoso não havendo a necessidade de nenhum tipo de atmosfera especial ou mesmo vácuo durante o processo de síntese. A representação esquemática do processo dos precursores poliméricos é apresentada na Figura 2.

Figura 2: Ilustração esquemática do processo de formação do composto STO através do método dos precursores poliméricos.

Fonte: Adaptado de ³⁷

3.2 Síntese dos compostos através do método dos precursores poliméricos modificado.

Para a síntese dos compostos os seguintes materiais precursores foram utilizados:

- Água destilada / Água ultra-pura (Milli-Q)
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) - Sólido - Synth 99,5%
- Etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) - Líquido - Synth 99,0%
- Isopropóxido de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) - Líquido - Alfa Aesar 97%
- Nitrato de estrôncio ($Sr(NO_3)_2$) - Sólido - Synth 99,0%
- Nitrato de alumínio nonahidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) - Sólido - Synth 98,0%

Conforme mostra a ilustração apresentada na Figura 2, na preparação das amostras de $SrTi_{1-x}Al_xO_3$, o primeiro passo é o cálculo estequiométrico para cada composição e a pesagem dos reagentes. Em seguida, foi realizada a preparação dos citratos de titânio e estrôncio que foram posteriormente misturados para formar a resina precursora. Esta resina precursora foi submetida a um tratamento térmico para eliminar a água e o material orgânico presente na amostra, dando origem a um material denominado de "puff". O puff, após ser moído, é denominado de pó precursor, o qual vai ser tratado em diferentes temperaturas e condições para assim avaliar a influência destas condições nas propriedades físicas e químicas do material.

3.2.1. Síntese do citrato de titânio

Inicialmente, o ácido cítrico (AC) foi dissolvido em água destilada sob agitação térmica a 50°C. O composto isopropóxido de titânio ($Ti[OCH(CH_3)_2]_4$) que foi utilizado como precursor do titânio foi adicionado na solução mantendo a razão molar AC:Ti de 4:1. Com a finalidade de aumentar a dissolução do isopropóxido de titânio e aumentar a evaporação da água, a temperatura foi aumentada até 100 °C mantendo a velocidade de agitação. Como resultado, obteve-se uma resina de coloração levemente amarelada que foi mantida sob agitação magnética a

temperatura ambiente por mais 12 horas, e após este tempo, a solução foi filtrada e guardada em um recipiente lacrado.

3.2.2. Análise Gravimétrica do citrato de titânio

A técnica de termogravimetria foi usada para determinar a concentração de óxido de titânio (TiO_2) presente na solução de citrato de titânio. Foi utilizada 1g de citrato de titânio em um cadinho de platina que foi submetido a um recozimento de 800°C com uma rampa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e um patamar de 2 horas. Assim, durante o tratamento térmico, os componentes orgânicos do citrato são eliminados, restando no cadinho só o TiO_2 . Esta massa é pesada e se determina o valor da concentração de TiO_2 na solução do citrato. O valor final da gravimetria foi obtido através da média de quatro desses procedimentos, onde uma grama de citrato equivale a 0,02046 gramas de TiO_2 .

Figura 3: a) Reação do isoproxido de titânio quando entra em contato com ácido cítrico. b) forno de calcinação para o experimento de TG. c) Cadinhos com TiO_2 depois de feita a TG.
Fonte: Realizada pela autora.

3.2.3. Síntese do composto SrTiO_3 (STO)

Uma quantidade de ácido cítrico (AC) foi adicionada a água destilada sob

agitação magnética constante em uma placa elétrica a 50°C na qual foi posteriormente adicionada uma quantidade de nitrato de estrôncio, sempre em pequenas porções, aguardando até a homogeneização. Na solução de citrato de estrôncio foi adicionada a quantidade estequiométrica pesada de citrato de titânio mantendo a agitação magnética até a solução se tornar homogênea. A temperatura de todo o sistema foi então aumentada até 120°C para que ocorresse a complexação dos íons de estrôncio e titânio, a solução foi mantida sob agitação contínua até que toda a solução se tornar homogênea. Finalmente, foi adicionada a quantidade correspondente de etilenoglicol (EG) na proporção em massa AC:EG de 60:40. Em seguida, a temperatura foi aumentada até 150 °C para melhorar o processo de evaporação da água e promover a reação de polimerização. A solução foi mantida nesta temperatura evaporando até se tornar viscosa e a cor mudar de transparente para uma cor ligeiramente amarelada.

A solução viscosa foi despejada em uma bandeja de vidro borosilicato (Pirex) e colocada em um forno por 4 horas a uma temperatura de 250°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra obtida é uma espécie de espuma de cor preta denominada de “Puff”. Após este processo, a amostra foi moída em um almofariz de ágata para obter um pó mais fino e homogêneo denominado de pó precursor.

Figura 4: a) Resina precursor. b) Puff. c) Pó precursor.

Fonte: Realizada pela Autora

3.2.4. Síntese do composto SrTiO_3 usando água Milli-Q (STO – MLQ)

Com a finalidade de avaliar a influência da pureza da água na atividade de PL, uma solução de titanato de estrôncio exatamente igual a aquela descrita na seção 3.2.2 foi preparada usando água ultra-pura (chamada aqui de Milli-Q) em substituição da água destilada.

3.2.5. Síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (STAO)

Amostras de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (STAO) com razão estequiométrica Sr:Ti:Al:O igual a 1:1-X:X:3 com as quantidades de alumínio de $x = 0,005, 0,01, 0,03$ e $0,05$; foram também sintetizadas através do método dos precursores poliméricos modificado. Seguindo a metodologia mostrada na seção anterior, as resinas foram preparadas por dissolução a 90°C de isopropóxido de titânio com ácido cítrico (AC) em água destilada, nitrato de estrôncio com AC em água destilada e nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) com AC em água destilada em proporções 4:1 AC:Metal. Estes três citratos foram combinados numa solução e posteriormente com etilenoglicol (EG) em proporção AC:EG = 60:40. a 120°C para que ocorra a complexação e a reação de poliesterificação dos reagentes,

A resina foi posteriormente tratada termicamente a 250°C com uma taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 4h sob atmosfera de ar e depois triturada para obter um pó amorfo preto e fino. Diferentes temperaturas de tratamentos térmicos foram testadas entre $450 \sim 500^\circ\text{C}$ bem como diferentes tempos de calcinação entre 2h e 8h.

O tratamento térmico das amostras na forma de pó foi realizado em um forno elétrico sob atmosfera de ar utilizando uma taxa de aquecimento de $10^\circ/\text{min}$ e temperaturas de 400, 450, 460, 470, 480, 490 e 500°C usando diferentes tempos de calcinação que vão desde 2,4,6,8,10 e 12 h.

O fluxograma referente à síntese da resina precursora polimérica STO, STO–MLQ e STAO é apresentado na Figura 5.

. Figura 5: Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina das amostras.
Fonte: Realizada pela Autora

3.3 Técnicas de Caracterização

No desenvolvimento deste estudo, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização:

3.3.1. Análise Termogravimétrica

Esta técnica mede a perda percentual da massa inicial da amostra em função

da temperatura. Neste estudo, esta técnica foi utilizada na determinação da temperatura em que ocorre a perda do material orgânico presente nas diferentes amostras.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um equipamento Netzsch 409, faixa de temperatura de 20°C até 800°C com taxa de aquecimento de 10°C/min com a amostra sendo colocada em um recipiente de alumina, com atmosfera de aire sintético (20% O₂/ 80% N₂) com fluxo de 30 ml/min e foi usado como referencia uma amostra de alumina (Al₂O₃).

3.3.2. Analise Térmica Diferencial

A Análise Térmica Diferencial (ATD) é uma técnica usada para determinar mudanças de fase do material em função da temperatura. A temperatura da amostra é comparada com a de um material de referência que são submetidos a uma mesma temperatura. Os processos térmicos, absorção (reação endotérmica) e perda de energia (reação exotérmica) são observados dependendo dos processos físicos (transições de fase, cristalização, fusão, etc) que ocorrem quando a amostra é aquecida.

As medidas de ATD forem realizadas no equipamento DSC 2910 da TA Instruments, usando 30mg de amostra em um cadinho de platina, em atmosfera de aire sintético com temperaturas variando desde temperatura ambiente até 800°C.

3.2.3. Difração de raios X

A difração de Raios X (DRX) é usada para determinar o grau de cristalinidade de um material além de poder identificar as fases cristalinas presentes na amostra. Por definição, um material cristalino, corresponde a um arranjo de átomos com espaçamento constante entre eles e entre os planos que os contem, cujo arranjo se repete em longas distâncias na rede.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Rigaku Ultima IV, com o ângulo 2θ variando de 20° a 80°, com passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. A radiação de raios X usada foi emissão Kα do

cobre (CuK α , $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

A partir dos dados obtidos nos difratogramas, é possível calcular o tamanho de cristalito a partir da equação de Sherrer (equação 1) ³⁸. A equação de Scherrer pode ser escrita como:

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

onde τ é o tamanho médio dos cristalitos que podem ser menores ou iguais ao tamanho do grão, K é um fator de forma adimensional, com um valor próximo da unidade, o fator de forma tem um valor típico cerca de 0,9, mas varia com a forma real do cristalito, λ é o comprimento de onda do raio-X, β é a largura máxima a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de Bragg (em graus). É necessário fazer uma correção em relação ao alargamento dos picos devido ao próprio instrumento, considera-se que:

$$\beta^2 = \beta_{\text{obs}}^2 - B^2 \quad (2)$$

Onde β_{obs} é largura a meia altura do pico de difração da amostra a ser analisada e B a largura a meia altura de uma amostra padrão, no caso o silício.

Após obter o difratograma de raios-X das amostras, foram utilizadas as informações disponíveis no banco de dados cristalográficos do ICSD (Inorganic Crystal Structures Database). A análise dos dados foi realizada utilizando o software Winplot do programa FullProff suíte e o programa OriginPro[®] 8.6.

3.2.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva, que utiliza a informação proveniente dos níveis vibracionais das moléculas, para obter informações referentes à composição química, estrutura, cristalinidade e interações

moleculares de um material. A espectroscopia Raman não é uma técnica de absorção de radiação; a interação radiação-matéria utilizada para análises Raman é a dispersão ou espalhamento da luz pela matéria. No efeito Raman, observado pela primeira vez pelo cientista indiano C. V. Raman em 1928, o fóton incidente na amostra não é necessariamente absorvido e perde parte de sua energia na interação com a molécula ao ser dispersado. A intensidade da radiação em função da perda de energia (deslocamento em relação a radiação incidente na amostra) é o que conhecemos como espectro Raman.

Considere um material qualquer interagindo com radiação de energia $h\nu_0$. Se esta radiação incidente possui energia maior que a energia envolvida em transições vibracionais, porém menor que a energia necessária para excitar as transições eletrônicas, onde o fóton promove transitoriamente a molécula a um estado de energia maior virtual, o qual decairá para um estado vibracional real. Nesse caso, há remissão do fóton cuja energia é a diferença entre a energia do nível virtual e final. Na figura 6 mostra-se um esquema dos níveis de energia vibracionais e das transições possíveis em dispersão da luz.

É importante destacar que a variação da energia no fóton dispersado está relacionada diretamente com as energias dos níveis vibracionais da molécula. Além disso este deslocamento com respeito a energia inicial do fóton é independente do comprimento de onda da radiação incidente.

Figura 6: Transições possíveis em dispersão da luz

Fonte: Adaptado de ³⁹

Dependendo da natureza do material, junto com a dispersão Raman pode-se

observar o efeito de fluorescência, no qual parte da radiação é absorvida em uma transição eletrônica, e a relaxação desta transição tem como consequência a emissão de um fóton. O fóton fluorescente da amostra pode inviabilizar a detecção dos picos Raman, pois esta transição pode ser muito mais provável que o espalhamento Raman.

As medidas do espectro Raman foram realizadas em um equipamento WiTec alpha 300 com filtros passa banda e espectrômetro WITec UHTS 300 que possui grades de 600 e 1800 linhas.mm⁻¹. O detector é uma CCD resfriada com pastilhas peltier a 203 K. A fonte de excitação espectral usada foi um laser de íons de Argônio com $\lambda = 514$ nm. Os espectros coletados foram corrigidos do efeito térmico e, posteriormente, ajustados com funções Lorentzianas mediante as expressões:

$$S_o(\nu) = \left[1 - e^{\frac{-hc\nu}{k_B T}} \right] S(\nu) \quad (3)$$

$$S_o(\nu) = S_{bg} + \sum_{j=1}^N \frac{I_j \gamma_j^2}{\gamma_j^2 + (\nu - \nu_j)^2} \quad (4)$$

Onde, $S_o(\nu)$ e $S(\nu)$ denotam os espectros reduzido (mediante correção térmica) e experimental, respectivamente. Os parâmetros da Lorentziana constituem a intensidade I_j , largura γ_j e centro ν_j . Finalmente, ajustou-se uma função do background (S_{bg}) e a somatória das bandas detectadas. A simulação (*fitting*) das curvas Lorentzianas foi realizado com o programa Fitik, os cálculos, análises e representações gráficas forem feitas com programa OriginPro.

3.2.5. Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência é um método não destrutivo de sondagem da estrutura eletrônica dos materiais. A luz é dirigida para uma amostra onde é absorvida e transmite energia em excesso ao material em um processo chamado foto-excitação. Uma maneira como esse excesso de energia pode ser dissipada pela amostra é através da emissão de luz ou luminescência. No caso da foto-excitação, esta luminescência é chamada de fotoluminescência. A foto-excitação faz com que os elétrons dentro de um material se movam para estados excitados permitidos. Quando esses elétrons retornam aos estados de equilíbrio, o excesso de energia é liberado e pode incluir a emissão de luz (um processo radiativo) ou não (um processo não radioativo). A energia da luz emitida (fotoluminescência) relaciona-se com a diferença nos níveis de energia entre os dois estados de elétrons envolvidos na transição entre o estado excitado e o estado de equilíbrio. A quantidade de luz emitida está relacionada à contribuição relativa do processo radiativo.⁴⁰

Os estudos de fotoluminescência foram realizados na Universidade Federal de Goiás sob a supervisão do Prof. Lauro Maia. As medidas foram sempre realizadas nas mesmas condições e parâmetros.

Os espectros de excitação e emissão de fotoluminescência (PL) foram obtidos em um Fluorolog®-3 Spectrofluorometer (Horiba-Jobin Yvon), uma esquema do arranjo do Fluorolog FL3-221 apresenta-se na figura 7, este conta com uma lâmpada de xenônio como fonte de radiação, e uso configuração experimental FF (Front Face), e fendas para *bandpass* de 2 nm, o sinal foi registrado com um detector PPD ou detector de fótons de pico segundos (Picosecond Photon Detector, Horiba PPD-850); os espectros de emissão foram obtidos com excitação de 365 nm e coletados com uma resolução espectral de 1 nm. As análises foram realizadas com a ferramenta PeakFit do OriginPro.

Figura 7: Esquema de funcionamento de um Fluorolôgio: 1 Fonte de Xenon, 2 Espectrômetro de excitação de grade única, 3 Módulo do compartimento de amostras, 4a e 4b Espectrômetro de emissão de grade dupla, 5 Fotomultiplicador, 6 Dispositivo de carga acoplada (CCD), 7 Porta de acoplamento.
Fonte: Adaptado de ⁴¹

3.2.6. Tempo de vida

Uma molécula que está excitada pode retornar ao estado fundamental através de várias combinações de etapas, como mostradas na Figura 9. O processo de desativação por fluorescência e fosforescência envolve uma emissão de uma radiação eletromagnética como mostrado pela seta direta na figura 8, as setas onduladas na Figura 8 são processos de desativação não radiativos que levam a excitação de fônons ou modos vibracionais. O processo de desativação favorecido é a rota mais rápida e que gasta menos tempo no estado excitado. Se a constante de taxa de fluorescência for mais favorável para o caminho sem radiação, a fluorescência será menos intensa ou ausente.

Na figura 9 o tempo para cruzamento intersistemas é mostrado com um "?" porque este tempo é variável e depende da possibilidade de interação spin-orbita de elétrons de um átomo pesado próximo. ⁴²

Ambos os métodos de domínio de tempo e frequência aproveitam a lei de decaimento de fluorescência, que é baseada na cinética de primeira ordem. A lei de decaimento postula que, se uma população de moléculas é instantaneamente excitada quando os fótons são absorvidos, então a população excitada - e, portanto, a intensidade de fluorescência em função do tempo, $I(t)$ - decresce gradualmente até o estado fundamental. A cinética de decaimento pode ser descrita por:

(5)

$$I(t) = \alpha e^{\frac{-t}{\tau}}$$

Onde α é a intensidade no tempo $t = 0$, t é o tempo após a absorção, e τ é a vida útil, ou seja, quando a fração da população de moléculas no estado excitado (e a intensidade de fluorescência) diminuiu por um fator de $1/e$, ou $\sim 37\%$. Note-se que antes da absorção, $I(t) = 0$. Esta lei de decaimento por fluorescência implica que todas as moléculas excitadas existem em um ambiente homogêneo, como é verdade para muitos padrões de vida de fluorescência de uma única exponencial na solução. Além de tais padrões, no entanto, as decomposições únicas são geralmente uma exceção da vida real, porque a maioria das populações de moléculas excitadas não existe em ambientes homogêneos e podem ser influenciados por vários fatores, incluindo a presença de elementos supressores, processos de transferência de energia entre os membros da população e diferentes taxas de rotação molecular. Assim, na maioria dos casos, as formas multi-exponenciais ou não exponenciais da equação da lei de decaimento devem ser aplicadas.⁴¹

Figura 8: Diagrama de Perrin-Jablonski que mostra os níveis e transições de energia envolvidas na absorção e fluorescência.

Fonte: Tomada de ⁴²

Figura 9: Valores típicos dos tempos de transição em segundos.

Fonte: Adaptada de ⁴²

As medidas do tempo de vida também foram obtidas no equipamento Fluorolog®-3 FL3-221 Spectrofluorometer (Horiba-Jobin Yvon) utilizando uma excitação pulsada fornecida por um nanoLED (NanoLED-390 Horiba), com comprimento de onda de 390 nm e duração do pulso de 1,2 ns. As análises dos dados de decaimento foram realizadas no programa DAS6 da Horiba (DecayAnalyse Software) e plotadas com o programa OriginPro.

Figura 10: Esquema de funcionamento do Nanoled pulsado adaptado ao Fluorolog para as medidas de PL na porta de acoplamento (7) da Figura 7.
Fonte: Adaptado de ⁴³

3.2.7. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) surgiu na década de 70 como uma importante ferramenta experimental de análise estrutural ^{59,60}. Desde então, esta técnica vem sendo empregada na investigação estrutural de diversos materiais em diferentes áreas da ciência tal como a biologia, a química e a física ⁴⁴.

Um dos pontos atraentes desta técnica espectroscópica está no fato de se tratar de uma técnica de investigação da estrutura de curto-alcance, ou seja, ao contrário da técnica de DRX, ela não necessita da existência de uma estrutura de

longo-alcance na amostra. Esta importante característica possibilita a investigação da estrutura molecular das espécies químicas presentes em soluções ou em sólidos amorfos. No caso de materiais cristalinos, a técnica de XAS fornece informações suplementares às obtidas por outras técnicas.^{44,45}

O espectro de absorção é dividido em duas regiões como mostra a Figura 11. A primeira região denominada de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) está compreendida entre aproximadamente ± 50 eV em torno da borda de absorção. As principais informações obtidas através da análise do espectro XANES são a simetria da estrutura local e o estado de oxidação do átomo absorvedor.

A energia da borda de absorção é dependente da valência do átomo absorvedor⁴⁶, ou seja, o aumento do estado de oxidação de um determinado átomo causa o deslocamento da borda de absorção juntamente com a pré-borda para maiores valores de energias. Isto ocorre, pois, o aumento do estado de oxidação está diretamente relacionado à força de atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons. Por exemplo, o pico da pré-borda do Fe^{3+} está localizado em 7131 eV enquanto o do Fe^{2+} está localizado em 7127 eV⁴⁷.

A segunda região do espectro, denominada de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) é definida a partir de 50 eV após a borda de absorção e estende-se para valores de até 1000 eV após a borda⁴⁴. A análise adequada desta região do espectro permite identificar para cada esfera de coordenação o elemento vizinho, a distância média entre o átomo central e este elemento, o número médio de vizinhos ou número de coordenação e o fator de Debye-Waller, que fornece informações a respeito da desordem térmica e estrutural. Na borda de absorção, temos a linha branca que corresponde na maioria dos casos à região de máxima absorção do espectro, como indicado na Figura 11. A linha branca pode ser utilizada na obtenção de informações sobre a estrutura do átomo absorvedor.

Figura 11: Espectro de absorção de raios X na borda-K do gálio de um filme de GaAs cristalino com a região de XANES e EXAFS denotadas e a linha branca indicada.

Fonte: Adaptado de ⁴⁸.

Neste trabalho, foram realizadas somente medidas do espectro XANES no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha XAFS2. O anel de armazenamento foi operado a 1,36 GeV com uma corrente variando de 250 a 160 mA. Os espectros de XANES foram coletados na borda-K do Ti (4966 eV) utilizando o modo de transmissão. A radiação síncrotron foi monocromatizada através da utilização de um monocromador de Si (111) tipo “channel-cut”. As câmaras de ionização foram utilizadas para detectar o fluxo transmitido e incidente. Os espectros XANES na borda-K do Ti foram medidos no intervalo de 4940 a 5050 eV utilizando um passo de 0,3 eV em torno da borda.

A fim de obter uma boa reprodutibilidade durante a coleta dos espectros XANES, a calibração em energia do monocromador foi verificada durante a medida da amostra utilizando uma folha metálica de titânio. Para a comparação das diferentes amostras, todos os espectros tiveram o “*background*” removido e os espectros foram normalizados usando como unidade a posição da primeira oscilação de EXAFS. Para esta análise, foi utilizado o programa Cherokee.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos durante a realização dessa dissertação de Mestrado. A apresentação dos resultados será feita em 3 seções, a primeira terá como foco as propriedades térmicas do material, a segunda uma caracterização estrutural dos materiais por diferentes técnicas experimentais e por ultimo a caracterização da propriedade fotoluminescente.

4.1 Resultados das Propriedades Térmicas

4.1.1. Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de determinar a quantidade de massa perdida durante o processo de calcinação, o *Puff* resultante do tratamento térmico da resina precursora foi moído em um almofariz de ágata e submetido a uma análise termogravimétrica. Os dados obtidos da amostra STO são apresentados na Figura 12. Observa-se que entre 310°C e 612°C, o material perde massa devido a evaporação do material orgânico presente, que tem como origem, os materiais precursores utilizados no processo de síntese. É possível também observar que acima de 612°C não se observa mais perda de massa. O mesmo resultado foi observado para as amostras obtidas utilizando água ultra-pura (Milli-Q) bem como as amostras contendo alumínio.

Figura 12: Curva de perda de massa vs temperatura para a amostra STO.
Fonte: Realizada pela Autora

4.1.2. Análise Térmica Diferencial

Os pós precursores (*puffs*) das amostras com ou sem alumínio foram submetidos a tratamentos térmicos de calcinação afim de determinar as melhores condições em relação a atividade fotoluminescente. Com o objetivo de trabalhar numa faixa de temperatura que não comprometa o rendimento fotoluminescente das amostras, isso é, antes que tenha início a cristalização do material, medidas de ATD dos pós precursores das amostras STO, STAO1 e STAO5 foram realizadas e são apresentados na Figura 13. É possível observar que para temperaturas menores que 250°C não se observam variações térmicas significativas pelo fato das amostras já terem sido submetidas a um tratamento térmico prévio. Entre 300 e 400°C, observa-se uma reação exotérmica que foi relacionada a evaporação e decomposição dos compostos orgânicos remanescentes como CO₂ ou outros compostos orgânicos a base a nitrogênio e carbono. Entre 400 e 580°C, observa-se um pico exotérmico bem intenso que foi associado com a cristalização do material que tem início em aproximadamente 500°C até 580 °C onde o processo foi completado. Baseado nestes resultados, foi estabelecido que os tratamentos térmicos das amostras seriam realizados entre 400 °C até 500 °C.

Figura 13: Curvas de ATD das amostras STO, STA01 e STA05 na forma de pó precursor.
Fonte: Realizada pela Autora.

4.2 Resultados da Caracterização Estrutural

4.2.1. Caracterização estrutural do citrato de titânio

Para confirmar que no processo de síntese do citrato de titânio ocorreu a formação da fase TiO_2 , o resíduo sólido ligeiramente amarelado do material que restou no cadinho após calcinação a 800°C por 2h foi analisado através da técnica de DRX. Conforme pode ser observado na Figura 14, o DRX experimental está em bom acordo com os dados da literatura estão correspondendo a ficha cristalográfica ICSD 9161⁴⁹ referente ao óxido de titânio (TiO_2), com parâmetros da rede $a = 4.59208 \text{ \AA}$ e $c = 2.95991 \text{ \AA}$, pertencendo ao sistema tetragonal com grupo espacial $P4_2/mnm$.

Figura 14: Difratoograma de raios X do resíduo sólido obtido após tratamento a 800°C por 2h ao citrato de titânio comparado a ficha do composto TiO_2 .

Fonte: Realizada pela Autora

Uma vez que o estudo consiste na adição do átomo de alumínio na estrutura cristalina do material em substituição ao átomo de titânio, é necessário confirmar se esta substituição realmente ocorreu. O átomo de alumínio apresenta um raio iônico menor e um estado de oxidação menor que o átomo de titânio. Duas técnicas foram utilizadas para este propósito, a difração de raios X e a espectroscopia Raman.

4.2.2 Análise das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ por Difração de raios X

Com a finalidade de verificar se todas as amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ (STAO) formavam a fase cristalina desejada, todas as amostras foram tratadas a 1000°C por 2 h. Na Figura 15 são apresentados os difratogramas de raios X destas amostras.

Os dados foram analisados através do programa DICVOL e os parâmetros de rede assim como grupo espacial e largura a meia altura dos picos presentes foram determinados. Esses parâmetros assim como o tamanho de cristalito calculado através da equação de Scherrer (equação 1) são apresentados na Tabela 2. Os parâmetros $\bar{d}$ e $\bar{d}_{\text{médio}}$ correspondem respectivamente ao tamanho de cristalito

calculado para o plano específico ou a média de todos valores de todos planos de difração presentes no difratograma de raios X.

Como mostram os dados apresentados na Tabela 2, as amostras apresentam uma fase cúbica e o parâmetro da rede é muito próximo ao da literatura correspondendo a fase SrTiO_3 (ICSD 80873) ⁵⁰. Observa-se uma leve modificação do parâmetro de rede pela adição do alumínio em substituição ao titânio, isto pode se associar ao fato de que o átomo de alumínio possui um raio iônico menor que o titânio e porem uma meia do efeito da presença dele na rede produz esta leve modificação, embora este resultado coincida com nossa suposição não é suficiente para afirmar a presença do alumínio na rede.

Figura 15: Difratogramas de raios X das amostras calcinadas a 1000°C por 2h.
Fonte: Realizada pela Autora.

Tabela 2: Parâmetros estruturais das amostras tratadas a 1000°C por 2h obtidos a partir dos dados de DRX.

Amostra	a (Å)	Δa (Å)	Vol (Å ³)	δ (110) (nm)	$\bar{\delta}_{\text{médio}}$ (nm)	$\Delta \bar{\delta}_{\text{médio}}$ (nm)
STO-MLQ	3,9071	0,0003	59,64	33,02	51	26
STO	3,9057	0,0002	59,58	55,68	90	32
STAO 0.5%	3,9070	0,0001	59,64	48,84	70	28
STAO 1%	3,9068	0,0001	59,63	48,40	76	29
STAO 3%	3,9083	0,0005	59,70	40,43	51	25
STAO 5%	3,9052	0,0002	59,56	34,93	53	28

4.2.3 Caracterização por espectroscopia Raman.

Uma vez que através da técnica de difração de Raios X não foi possível observar a presença de segundas fases ou segregação de uma fase contendo alumínio, o uso da espectroscopia Raman tem como objetivo verificar que o alumínio realmente foi inserido na estrutura da fase SrTiO_3 .

Os espectros Raman das amostras foram tratados através do programa Fitik e os resultados são apresentados na Figura 16. É possível observar que não existem diferenças significativas entre as amostras STO e STO-MLQ, sugerindo uma estrutura e composição semelhantes que apresentaram as mesmas vibrações dos modos normais. A medida que aumenta a quantidade de alumínio nas amostras, observa-se a presença de 4 picos associados com vibrações que diferem dos observados na estrutura base do STO. Quando os espectros foram deconvoluídos (Figura 17), observa-se que é necessário a inserção de mais dois picos, um em 100 cm^{-1} e um outro ao redor de 480 cm^{-1} assim como também ocorre o deslocamento de outros 2 picos. Estes picos em 180 , 540 e 790 cm^{-1} estão associados respectivamente com as ligações Ti-O, mostrando que a dopagem está, como esperado, substituindo o titânio. Este resultado está em bom acordo com dados da literatura.⁵¹ Nota-se também que os espectros apresentam uma banda muito larga por causa da fotoluminescência presente na amostra e, desta forma, para ter um espectro contendo somente os modos vibracionais (sem a presença de banda de emissão fotoluminescente), um laser operando com comprimento de onda mais longo deveria ser utilizado, porém no momento não temos a nossa disposição.

Figura 16: Espectros Raman das amostras calcinadas a 1000°C por 2h.
Fonte: Realizada pela Autora.

Figura 17: Fitting dos espectros Raman para as amostras cristalinas.
Fonte: Realizada pela autora.

A Tabela 3 apresenta os valores dos centros das curvas Lorentzianas simuladas em cada espectro, ressaltado em cinza os valores dos principais modos vibracionais que se modificam com o aumento da quantidade de alumínio na amostra.

Tabela 3: Valores do centro em cm^{-1} das curvas Lorentzianas utilizadas na deconvolução dos espectros Raman para cada amostra.

STO	MLQ	STAO 0.5	STAO 1	STAO 3	STAO 5
--	--	106	121	122	130
182	180	178	179	180	181
243	243	242	242	240	237
302	301	299	300	302	298
369	369	357	362	364	361
430	431	408	414	419	417
		466	471	482	482
528	534	538	537	538	537
617	617	617	618	618	618
670	671	673	675	677	676
728	729	724	725	726	725
798	800	796	793	795	796

4.2.4 Efeito do Tratamento Térmico nas propriedades estruturais e ópticas das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$

Uma vez que a PL nos compostos de estrutura perovskita está associada com a fase amorfa do material, tratamentos térmicos em diferentes temperaturas e tempos foram realizados para avaliar a mudança da atividade fotoluminescente em função do ordenamento da estrutura. É possível observar na Figura 18 que o material apresenta uma fase amorfa para temperaturas menores de 450°C e que somente acima desta temperatura tem início a observação de picos de difração da fase cristalina Titanato de Estrôncio, observase também a presença de picos de menor intensidade (ao redor de 25° , 36° e 44°) que foram indexados e correspondem com a fase carbonato de estrôncio (ICSD 15195⁵²) SrCO_3 a presença da fase carbonato esta vinculada ao processo de síntese do método dos precursores poliméricos²³.

Figura 18: DRX das amostras STO submetidas a diferentes tempos e temperaturas de tratamentos térmicos.

Fonte: Realizada pela Autora.

4.2.5 Análise de XANES

Como parte da avaliação estrutural de curto alcance das amostras, espectros de absorção de raios X foram coletados na borda K do Ti. Na figura 19 são apresentados os espectros XANES normalizados dos diferentes compostos calcinados a 1000°C por 2 horas. Os resultados estão em bom acordo com a literatura para o espectro do SrTiO_3 cristalino. Observa-se também que a introdução de alumínio na rede do STO não causa nenhuma mudança significativa no espectro

XANES, sugerindo a existência de um processo de compensação de cargas por vacâncias de oxigênio⁵³.

Figura 19: Espectro XANES das amostras calcinadas a 1000 °C por 2hs.
Fonte: Realizada pela Autora.

Na Figura 20 é apresentado em detalhe a região da pré-borda dos espectros XANES das amostras cristalinas apresentados na Figura 19. Observa-se a presença de quatro transições que forma denominadas de P1, P2, P3 e P4, onde P1 é causada pela excitação quadrupolar do elétron do nível 1s para o orbital t_{2g} do octaedro ^{6}Ti , enquanto a transição P2 ocorre devido à transição do elétron em 1s para o nível desocupado 3d; esta transição eletrônica proibida pode ser permitida se houver uma mistura de estados de oxigênio 2p e estados vazios 3d do titânio. . As transições P3 e P4 são atribuídas a excitação dipolar dos elétrons do nível 1s para

os orbitais t_{2g} y e_g do octaedro vizinho¹³. Na literatura está bem estabelecido que a transição denominada de P2 está relacionada com a simetria local ao redor do átomo de titânio e que no caso de átomos de titânio pentacoordenados, a intensidade desta transição é maior. Conforme pode ser observado na Figura 20, diferenças significativas na intensidade da transição P2 para as amostras contendo 3% e 5 % de alumínio, indicando que nestas amostras a simetria local ao redor do titânio apresenta uma maior distorção ou maior grau de desordem. Esta distorção ou desordem pode ter como origem a existência de sites com titânio pentacoordenados ($^{[5]}\text{Ti}$) ou hexa coordenados ($^{[6]}\text{Ti}$).

Figura 20: Superposição visualização da região da pré-borda dos espectros XANES da Figura 19.

Fonte: Realizada pela Autora.

A Figura 21 apresenta uma comparação dos espectros XANES da amostra STO calcinada por 2 horas a 450, 460, 470, 480, 490 e 500 °C. Observa-se claramente uma diminuição da intensidade da transição P2 (~4969,5 eV) a medida que aumenta a temperatura de calcinação. Observa-se também que as estruturas região de pós-borda apresentam indicando que a 500°C a amostra já apresenta um certo ordenamento cristalino, como mostraram os resultados de XRD. A Figura 22 apresenta da região de pré-borda dos espectros XANES da Figura 21. Estes resultados mostram que a amostra tratada a 452°C apresenta a maior quantidade de unidades $^{[5]}\text{Ti}$, cuja quantidade diminui de forma progressiva a medida que ocorre o ordenamento da amostra com o aumento da quantidade unidades $^{[6]}\text{Ti}$.

Figura 21: Espectros XANES normalizados da amostra STO submetida a diferentes temperaturas de calcinação por 2 horas.

Fonte: Realizada pela Autora.

Figura 22: Região da pré-borda dos espectros XANES da Figura 21.
Fonte: Realizada pela Autora.

Um comportamento semelhante ao obtido variando a temperatura de calcinação da amostra STO pode ser observado nos espectros apresentados nas Figuras 23 e 24. Neste caso, a temperatura de tratamento foi mantida em 470 °C e o tempo de calcinação foi variado em 2, 4, 6, 8, 10 e 12 horas. Na Figura são também apresentados os espectros das amostras tratadas em 500 e 1000 °C por 2 horas para estabelecer uma comparação.

Como observado anteriormente, a intensidade da transição P2 diminui com o aumento do tempo de calcinação, ou seja, ocorre um ordenamento estrutural

progressivo a medida que o tempo de calcinação aumenta. Observa-se que a intensidade da transição P2 da amostra calcinada a 470°C por 10 horas é menor que da amostra calcinada a 500°C indicando que o aumento do tempo de calcinação foi mais efetivo no ordenamento estrutural que o aumento da temperatura de calcinação.

Figura 23: Espectros XANES normalizados da amostra STO calcinada a 470 °C durante diferentes intervalos de tempo.
Fonte: Realizada pela Autora.

Figura 24: Região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 23.
Fonte: Realizada pela Autora.

Na Figura 25 são apresentados os espectros XANES da amostra STAO dopada contendo 0,5% de alumínio e calcinada a uma temperatura de 500°C por 2, 3 e 4 horas. Esta análise tem como objetivo mostrar a segunda etapa do ordenamento cristalino, onde além da formação dos octaedros de $^{[6]}\text{Ti}$, Observa-se também o aumento da intensidade das transições P3 e P4 (Figura 26) que são associados a interação dos elétrons 1s do titânio com os octaedros vizinhos, mostrando desta forma o início de um ordenamento a média distância.

Figura 25: Espectros XANES normalizados da amostra STA0 0,5% para a temperatura de calcinação de 500°C com diferentes tempos de tratamento.

Fonte: Realizada pela Autora.

Figura 26: Região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 25.
Fonte: Realizada pela Autora.

Este comportamento observado para a amostra STO é também observado em outras amostras tratadas termicamente em condições similares, como pode ser observado na Figura 27 (espectros a e b). Um gráfico dos espectros XANES de 4 amostras calcinadas nas mesmas condições de temperatura e tempo, 470 °C por 8 horas, são apresentados na Figura 27c. Observa-se uma grande similaridade entre as estruturas da região da pré-borda (Figura 27, d), permitindo concluir que o alumínio inserido na rede não causa modificações significativas na estrutura local do átomo de titânio.

Figura 27: a) Espectros XANES das amostras STAO1, STAO3 e STAO5 para diferentes temperaturas e tempos de tratamento térmico; b) zoom e superposição da pre borda do espectro XANES correspondente, c) Espectro XANES de 4 amostras baixo tratamento de 470 °C por 8 horas; d) zoom e superposição da pre-borda do espectro XANES correspondente.

Fonte: Realizada pela Autora.

4.3 Resultados das Medidas de Fotoluminescência

Espectros de emissão foram inicialmente medidos para a amostra STO com diferentes tratamentos térmicos. O espectro de emissão obtido ao iluminar a amostra STO tratada a 450 °C por 8 horas com um comprimento de onda de 365 nm, proveniente de uma lâmpada de Xenônio, é apresentado na Figura 28a. Observa-se um espectro composto de 2 picos principais, um em 440 nm e outro em

554 nm. Com o objetivo de verificar o valor do comprimento de onda que produz uma maior intensidade fotoluminescente para estes picos, o espectro de excitação fotoluminescente foi medido (Figura 28b). Os resultados mostraram que a emissão em 440 nm é produzida principalmente por fótons com comprimentos de onda entre 320 nm e 370 nm como observa-se pela curva azul da Figura 28b. O mesmo procedimento foi realizado com o detector fixo em 554 nm obtendo-se a curva verde apresentada na mesma Figura, confirmando que o material é altamente sensível a excitações compreendidas na região do ultravioleta próximo (NUV).

Figura 28: Espectros de emissão e excitação de fotoluminescência para a amostra STO tratada a 450 °C por 8 horas.
Fonte: Realizada pela Autora.

A Figura 29 apresenta os espectros de excitação e emissão de todas as amostras mostrando que todos os compostos absorvem na faixa do ultravioleta. Observa-se também nos espectros de emissão que os materiais emitem em toda a faixa do espectro visível compreendida entre 400 nm e 700 nm.

Figura 29: Espectros de Excitação (esquerda) e Emissão (direita) para as amostras submetidas a diferentes tratamentos térmicos: a) Amostras STO, b) Amostras STAO, c) Amostras STO-MLQ.

Fonte: Realizada pela autora.

Na figura 30 são apresentados os espectros de emissão de PL da amostra STO tratada com diferentes tempos e temperaturas de calcinação. Com o objetivo de fazer uma associação direta entre as propriedades estruturais com as propriedades de emissão PL da amostra, os respectivos difratogramas de raios X são também apresentados. É possível verificar que a intensidade da emissão PL das amostras aumenta com a temperatura de calcinação, mas, esta possui um máximo quando a cristalização inicia-se (à 470 °C / 6h). A medida que continua aumentando o ordenamento do sistema, a intensidade de emissão PL reduz.

Figura 30: Espectros de emissão de PL e DRX das amostras STO com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico.

Fonte: Realizada pela autora.

Possivelmente, a intensidade de emissão PL depende majoritariamente da forma como o material está estruturado e em menor escala da quantidade de resíduos orgânicos na amostra de STO e para melhor avaliar o efeito da cristalização, utilizaremos a Figura 31 onde são comparados uma série de espectros

de emissão PL e seus respectivos DRX. Observa-se que a intensidade da emissão PL diminui quando a fase cristalina começa a ser observada, sendo que quando a amostra torna-se totalmente cristalina, a intensidade PL diminui drasticamente para um valor próximo a zero “0” como pode ser verificado através do *inset* da Figura 31a.

Figura 31: Espectro da PL e DRX da amostra STO-MLQ com diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico.

Fonte: Realizada pela autora.

Afim de confirmar que o ordenamento cristalino diminui a intensidade da emissão PL, são apresentados na Figura 32 espectros onde todas as amostras foram submetidas a mesma temperatura de calcinação (500 $^\circ$ C), mas o tempo de calcinação foi variado de 2, 3 e 4 horas. Observa-se que ao aumentar o tempo de calcinação, a amostra aumenta a sua organização cristalina fazendo com que a intensidade PL diminua significativamente.

Figura 32: Espectros de PL e DRX da amostra STAO0,5% calcinada a 500 °C por diferentes tempos.

Fonte: Realizada pela autora.

A Figura 33 mostra uma análise mais geral dos resultados onde é apresentado um gráfico do valor da área sob a curva de emissão PL de cada amostra em função da temperatura e tempo de tratamento térmico. Foi estabelecido que a área sob a curva de PL é proporcional a sua intensidade. Observa-se que o maior valor de emissão PL corresponde as amostras sintetizadas com água ultra-pura (MLQ), confirmando a hipótese de que um uso de materiais precursores mais puros levam a uma significativa melhora das propriedades fotoluminescentes do material. Observa-se também que a intensidade emissão PL aumenta até um ponto na curva onde a amostra encontra-se em seu estado amorfo. Quando o ordenamento cristalino aumenta (igual ou acima a temperatura de 480°C), a intensidade PL cai abruptamente.

Figura 33: Área da PL para as amostras calcinadas com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A linha tracejada representa a evolução da amostra STO quando tratada por 2 horas em diferentes temperaturas.

Fonte: Realizada pela Autora.

Mais explicitamente é possível observar na Figura 34 uma comparação da intensidade da transição P2 presente na região da pré-borda dos espectros XANES (seção 4.2.5) das amostras versus o valor da área da intensidade PL. Observa-se como discutido anteriormente e em bom acordo com dados da literatura a dependência da emissão PL com a presença das estruturas do tipo $^{[5]}\text{Ti}$ e $^{[6]}\text{Ti}$ e a diminuição da PL com o início do processo de cristalização.

Figura 34: Área da emissão PL vs Intensidade da transição P2 presente na região de pré-borda do espectro XANES para as amostras de STO submetidas a diferentes tratamentos térmicos.

Fonte: Realizada pela autora.

Através dos dados obtidos com o equipamento Fluorolog FL3-221 foi possível fazer uma análise colorimétrica, isto é, associar as diferentes cores de emissão com a estrutura presente na amostra. Na Figura 35 é apresentada uma análise comparativa dos espectros das amostras quando calcinadas em 3 diferentes temperaturas e tempos de calcinação, 450 °C por 8 horas quando as amostras apresentam uma alta porcentagem de fase amorfa, 500 °C por 2 horas, onde o grau de cristalinidade das amostras é muito maior, e finalmente uma etapa intermediária a 470 °C por 6 horas. Nesta figura observa-se como a amostra mais amorfa tem um espectro de emissão PL que é caracterizado por uma maior emissão em comprimentos de onda ao redor de 550 nm (2,4 eV), correspondente às emissões

fotoluminescentes na região do verde, em bom acordo com resultados reportados na literatura⁸. De acordo com a literatura, esta emissão PL tem origem na recombinação de elétrons e buracos acoplados com éxcitons auto-aprisionados (STE – Self trapped excitons) produto dos níveis de defeitos do band gap do material⁸. Observa-se também uma contribuição em 459 nm (2,7 eV) nas amostras tratadas a 470 °C por 6 h. Observa-se aproximadamente as mesmas contribuições nas amostras tratadas a 450°C e a 500 °C, entretanto, as duas contribuições parecem ter uma intensidade similar, sugerindo uma contribuição igual ou um equilíbrio para ambos os centros de cores. Finalmente, em relação as curvas das amostras tratadas a 500 °C por 2 h, as principais contribuições se aproximam de 450 nm sugerindo que a contribuição de cor azul (459 nm) está relacionada com a fase cristalina do material, cujo máximo está localizado a 432 nm (2,8 eV).

Este comportamento pode ser verificado através dos dados apresentados na Figura 36, onde é feita uma representação do mapa de cores da posição da contribuição dos dois centros de banda de emissão principais para a amostra STO em temperaturas entre 450 °C a 500 °C com um tempo de calcinação de 2 horas. Observa-se (Figura 30) que a principal contribuição para a amostra tratada a 450 °C por 2 horas é dada pelos centros amarelo esverdeado e na medida que aumenta o ordenamento do sistema (unidades ⁶Ti), a contribuição principal desloca-se para o azul, sugerindo que a fase cristalina do material é a principal responsável pelas emissões na região do azul e, que por sua vez, a contribuição amarelo esverdeado deve ser devida ao conteúdo amorfo do material.

Figura 35: Espectro da PL comparativo para as amostras em diferentes temperaturas e tempos de calcinação.

Fonte: Realizada pela Autora.

Figura 36: Mapa de cores da amostra STO e sua dependência com a temperatura de calcinação.

Fonte: Realizada pela Autora.

Uma vez que a intensidade da emissão PL depende da temperatura e do tempo de tratamento térmico, do teor de alumínio e da pureza da água da síntese como mostraram os espectros de PL apresentados na Figura 35, realizou-se uma comparação de espectros de emissão PL das amostras obtidas nas mesmas condições de síntese. Para isso, medidas de emissão PL foram realizadas em amostras quando completamente cristalinas, cujos espectros são apresentados na Figura 37. Observou-se que as emissões encontram-se na faixa do azul, centradas aproximadamente em 440 nm, confirmando a associação da emissão na região do azul com o fato da amostra apresentar-se completamente cristalina (interação $^{[6]}\text{Ti} - ^{[6]}\text{Ti}$)⁸. Estes resultados, que estão em bom acordo com dados da literatura^{13,29,54-56}, mostram, como observado anteriormente, que a amostra STO-MLQ foi a que apresentou a maior intensidade de emissão PL.

Figura 37: Espectro de PL das amostras STO, STO-MLQ e STAO calcinadas a 1000 °C por 2 horas.

Fonte: Realizada pela autora.

4.4 Tempo de vida

A medida de tempo de vida foi realizada para todas as amostras e subsequentemente analisadas através do programa DAS, sendo que a qualidade da simulação (*fitting*) obtida para as amostras foi estritamente determinada pelo valor de χ^2 , do qual o valor ideal para que uma simulação seja adequada é próximo de 1. Os valores dos respectivos tempos de vida e o erro correspondente são apresentados na Tabela 4. Para uma melhor visualização destes dados, na Figura 38 são apresentados os valores da Tabela 4 em função do tempo e da temperatura de calcinação.

Figura 38: Tempo de vida das amostras medido em 554 nm.

Fonte: Feita pela autora.

A Figura 38 está dividida em 3 seções principais, denominadas T1, T2 e T3 e correspondem por sua vez a diferentes ordens de magnitude em segundos dos tempos de vida. A primeira seção a serem abordada será T2 e melhor observada na figura 39, onde um comportamento linear dos valores que se encontram entre 2 e 3 ns foram associados com o espalhamento do sinal de excitação proveniente da fonte de NanoLED (não absorvida pelas amostras).

Figura 39: Tempo de vida das amostras para a seção T2 correspondente com a region do espalhamento do NanoLed.
Fonte: Feita pela autora.

Os valores da seção T1 compreendidos entre 0,1 e 0,7 ns por sua vez, se encontram na figura 40, estes poderiam ser interpretados segundo a literatura como uma interação não radiativa ou conversões internas⁴². Entretanto, uma vez que o tempo de pulso do NanoLED usado para a coleta das medidas é de aproximadamente 1,2 nanosegundos, esta suposição é duvidosa e só poderia ser confirmada se fosse utilizada uma fonte de excitação com duração de pulso da ordem de sub-nanosegundos (da ordem de pico segundos).

Figura 40: Tempo de vida das amostras para a seção T1.

Fonte: Relizada pela autora.

Finalmente, outro valor de tempo de vida analisado é o T3. Este tempo de vida encontra-se em uma faixa entre 50 e 200 ns que podem ser correlacionados com a fotoluminescência medida nas amostras (ver Figura 33: área de PL das amostras) e com a intensidade da PL. Observa-se assim, na Figura 41, a medida em que aumenta se a temperatura de calcinação, eleva-se também o sinal de emissão PL e o tempo de vida. Isto porque eliminam se elementos supressores, como por exemplo compostos de carbono, atingindo um valor máximo em torno de 480 °C na qual a quantidade de estruturas do tipo $^{[5]}\text{Ti}$ é máxima e os compostos responsáveis pela supressão (*quenching*) são mínimos, acima dessa temperatura o efeito da cristalização dá início a supressão dos centros emissores de luz, bem como um rearranjo da estrutura, modificando os sítios dos centros emissores de luz e portanto reduzindo tanto a intensidade da emissão PL como o tempo de vida associado à esta.

Figura 41: Tempo de vida das amostras para a seção T1 correspondente com a região fotoluminescente.
Fonte: Feita pela autora.

Tabela 4: Valores de tempos de vida para as diferentes amostras detectados a 554 nm.

Amostra	χ^2	T	T	T1	$\Delta T1$	T2	$\Delta T2$	T3	$\Delta T3$
		°C	H	seg	seg	seg	seg	Seg	Seg
MLQ 455	1,271	450	5	3,93E-10	1,40E-11	3,54E-09	1,36E-10	1,02E-07	7,89E-09
MLQ 456	1,196	450	6	3,98E-10	1,31E-11	3,25E-09	1,55E-10	8,80E-08	6,80E-09
MLQ 458	1,301	450	8	4,29E-10	2,39E-11	3,04E-09	8,37E-11	8,29E-08	7,79E-09
MLQ 478	1,353	470	8	7,18E-10	3,43E-11	4,48E-09	8,51E-11	5,86E-08	6,92E-09
MLQ 502	1,244	500	2	5,72E-10	3,81E-11	3,88E-09	8,44E-11	5,03E-08	5,17E-09
STO 452	1,139	450	2	2,30E-10	1,08E-11	3,25E-09	1,31E-10	8,65E-08	4,89E-09
STO 454	1,171	450	4	3,11E-10	1,32E-11	3,29E-09	1,82E-10	9,89E-08	6,31E-09
STO 456	1,217	450	6	3,43E-10	1,89E-11	3,11E-09	9,89E-11	8,83E-08	6,83E-09
STO 458	1,247	450	8	4,31E-10	1,23E-11	3,17E-09	1,35E-10	6,22E-08	5,79E-09
STO 462	1,216	460	2	2,35E-10	1,31E-11	3,48E-09	1,70E-10	1,10E-07	6,37E-09
STO 472	1,155	470	2	2,56E-10	1,25E-11	3,37E-09	1,52E-10	1,11E-07	6,91E-09
STO 476	1,400	470	6	6,28E-10	1,88E-11	3,79E-09	9,48E-11	9,58E-08	4,55E-09
STO 482	1,260	480	2	3,78E-10	1,44E-11	3,74E-09	1,84E-10	1,31E-07	1,06E-08
STO 492	1,155	490	2	5,29E-10	2,41E-11	3,60E-09	8,60E-11	1,15E-07	9,52E-09
STO 502	1,305	500	2	6,48E-10	2,21E-11	4,11E-09	7,73E-11	9,93E-08	9,51E-09
STAO0,5 476	1,272	470	6	6,58E-10	2,96E-11	4,27E-09	7,45E-11	9,33E-08	8,40E-09
STAO0,5 502	1,328	500	2	6,47E-10	3,33E-11	3,93E-09	7,53E-11	6,58E-08	6,16E-09
STAO0,5 503	1,176	500	3	3,05E-10	9,21E-12	3,91E-09	1,12E-10	1,16E-07	6,96E-09
STAO0,5 504	1,129	500	4	1,18E-10	1,87E-11	4,22E-09	1,45E-10	1,23E-07	6,64E-09

STAO1 458	1,331	450	8	4,57E-10	1,67E-11	3,67E-09	9,50E-11	9,56E-08	8,53E-09
STAO1 476	1,220	470	6	6,70E-10	2,84E-11	4,17E-09	7,01E-11	7,22E-08	6,37E-09
STAO1 502	1,261	500	2	6,09E-10	2,34E-11	3,85E-09	7,04E-11	8,61E-08	6,61E-09
STAO3 458	1,216	450	8	4,34E-10	1,49E-11	3,35E-09	1,40E-10	8,31E-08	6,45E-09
STAO3 476	1,295	470	6	5,96E-10	2,21E-11	3,78E-09	7,97E-11	8,57E-08	7,20E-09
STAO5 458	1,311	450	8	4,41E-10	1,58E-11	3,54E-09	9,19E-11	8,63E-08	7,34E-09
STAO5 476	1,293	470	6	5,48E-10	1,81E-11	3,70E-09	1,31E-10	6,79E-08	5,76E-09

5. CONCLUSÕES

- As amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ foram sintetizadas com sucesso através do método dos precursores poliméricos modificado e segundo os dados de DRX, quando cristalinas, que estas não apresentaram fases secundárias, fato que foi confirmado por espectroscopia Raman.
- Confirmou-se por espectroscopia Raman a inserção do átomo de alumínio na da matriz do composto STO em substituição ao titânio.
- Os compostos amorfos apresentam uma maior atividade de emissão PL quando submetidos a uma excitação com comprimento de onda na região do UV.
- As emissões de emissão PL das amostras encontram-se numa ampla banda no visível, principalmente nas regiões do azul e verde.
- Foi confirmada a dependência da atividade de emissão PL com o tempo e temperatura de calcinação, sendo que uma maior emissão PL está associada com a fase amorfa do material. Observou-se que a atividade PL diminui quando o material apresenta um ordenamento cristalino, apresentando uma atividade muito baixa quando totalmente cristalizado.
- Confirmou-se que o uso de água ultra-pura (Milli-Q) melhora significativamente as propriedades fotoluminescentes do material.
- Os centros emissores de cor do material mudam do azul para o amarelo esverdeado dependendo do tratamento térmico, sendo portanto, ajustável a cor de emissão.
- Os tempos de vida da fotoluminescência das amostras são maiores para a emissão no amarelo ou vermelho.

5.1 Sugestões para a continuidade do trabalho

- Síntese das amostras por sol-gel utilizando alcóxidos e meio alcóolico para a redução de compostos orgânicos
- Dopagem com alumínio feito em amostras preparadas com água ultra-pura (MLQ).
- Utilizar menores taxas de aquecimento para os tratamentos térmico ($1\text{ }^{\circ}\text{C/min}$) de forma a evitar hot-spots (superaquecimentos localizados que podem conduzir a uma cristalização/ordenamento).
- Quantificação dos resíduos orgânicos, uma vez que estes devem influenciar as emissões fotoluminescentes.
- Medidas de espectros Raman, cuja fonte de excitação tenha um comprimento de onda maior que 600 nm, para melhor observar os modos vibracionais sem o efeito da emissão PL.
- Medidas de tempo de vida feitas com uma fonte cujo tempo de pulso tenha duração da ordem pico segundos
- Medidas de rendimento quântico das amostras para avaliar a real aplicação do material como LED ou dispositivos de SSL.

REFERÊNCIAS

1. McKittrick, J. & Shea-Rohwer, L. E. Review: Down conversion materials for solid-state lighting. *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1327–1352 (2014).
2. Guimarães, V. F. *et al.* Toward a new generation of white phosphors for solid state lighting using glassy yttrium aluminoborates. *J. Mater. Chem. C* **3**, 5795–5802 (2015).
3. Guo, H., Zhang, H., Wei, R., Zheng, M. & Zhang, L. Preparation, structural and luminescent properties of $\text{Ba}_2\text{Gd}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}\text{Eu}^{3+}$ for white LEDs. *Opt. Express* **19 Suppl 2**, A201–A206 (2011).
4. Lu, S. G., Mak, C. L., Wong, K. H. & Cheah, K. W. Photoluminescence of transparent strontium-barium-niobate-doped silica nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4310–4312 (2001).
5. Ayvacikli, M., Ege, A., Yerci, S. & Can, N. Synthesis and optical properties of Er^{3+} and Eu^{3+} doped SrAl_2O_4 phosphor ceramic. *J. Lumin.* **131**, 2432–2439 (2011).
6. Guimarães, V. F. *et al.* Controlled preparation of aluminum borate powders for the development of defect-related phosphors for warm white LED lighting. *Solid State Sci.* (2016). doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.011
7. Yang, F. *et al.* Photoluminescence properties of novel red-emitting $\text{NaSrBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor for near-UV light-emitting diodes. *Opt. Laser Technol.* **46**, 14–19 (2013).
8. Kan, D. *et al.* Blue-light emission at room temperature from Ar^+ -irradiated SrTiO_3 . *Nat. Mater.* **4**, 816–819 (2005).
9. Tenne, D. A. & Xi, X. Raman spectroscopy of ferroelectric thin films and superlattices. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1820–1834 (2008).
10. Li, X. *et al.* Synthesis and properties of Y-doped SrTiO_3 as an anode material for SOFCs. *J. Power Sources* **166**, 47–52 (2007).
11. Zhao, W. *et al.* Black strontium titanate nanocrystals of enhanced solar absorption for photocatalysis. *CrystEngComm* **17**, 7528–7534 (2015).
12. Pizani, P. S. *et al.* Photoluminescence of disordered ABO_3 perovskites. *Appl. Phys. Lett.* **77**, 824 (2000).
13. Da Silva, L. F. *et al.* Relationship between crystal shape, photoluminescence,

and local structure in SrTiO₃ synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *J. Nanomater.* **2012**, 25–28 (2012).

14. The World Factbook. *Central Intelligence Agency [US]* Available at: www.cia.gov/library/publications/resources/the-world-factbook/rankorder/2233rank.html. (Accessed: 27th October 2017)
15. Bera, A. *et al.* A versatile light-switchable nanorod memory: Wurtzite ZnO on perovskite SrTiO₃. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 4977–4984 (2013).
16. Guimarães, V. F. *et al.* Preparation and characterizations of aluminoborates powders for the development of a new generation of white phosphors for solid-state lighting. in (eds. Teherani, F. H., Look, D. C. & Rogers, D. J.) **9749**, 97490B (2016).
17. Yoon, S. *et al.* Improved photoluminescence and afterglow of CaTiO₃:Pr³⁺ by ammonia treatment. *Opt. Mater. Express* **3**, 248 (2013).
18. Cavalcante, L. S. *et al.* Local electronic structure, optical bandgap and photoluminescence (PL) properties of Ba(Zr_{0.75}Ti_{0.25})O₃ powders. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **16**, 1035–1045 (2013).
19. Pizani, P. S. *et al.* Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 253–255 (2002).
20. Zhang, W. F., Yin, Z. & Zhang, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **70**, 93–96 (2000).
21. De Lazaro, S. *et al.* Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier. *Appl. Phys. Lett.* **90**, (2007).
22. O'Shea, D., Kolluri, R. & Cummins, H. Temperature Dependent Raman Spectrum of Strontium Titanate. *Solid State Commun.* **5**, 241–245 (1967).
23. Silva, L. F., Bernardi, M. I. B., Maia, L. J. Q., Frigo, G. J. M. & Mastelaro, V. R. Synthesis and thermal decomposition of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (0.0 ≤ x ≤ 0.1) powders obtained by the polymeric precursor method. *J. Therm. Anal. Calorim.* **97**, 173–177 (2009).
24. Ana Cláudia Lourenço Santana, M. Advanced Si pad detector development and SrTiO₃ studies by emission channeling and hyperfine interaction experiments. (Universidade de Lisboa, 2009).
25. Leite, E. R. & Mastelaro, V. Amorphous lead titanate: A new wide-band gap semiconductor with photoluminescence at room temperature. *Adv. Mater. Opt. Electron.* **10**, 235–240 (2000).
26. Pizani, P. S. *et al.* Visible photoluminescence in amorphous ABO₃ perovskites. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 253–255 (2002).

27. Silva, M. R. S. *et al.* Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO₃ precursors. **87**, 731–735 (2007).
28. Liu, Z. Q. *et al.* Metal-insulator transition in SrTiO_{3-x} thin films induced by frozen-out carriers. *Phys. Rev. Lett.* **107**, 1–4 (2011).
29. Orhan, E. *et al.* Origin of photoluminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. *J. Solid State Chem.* **177**, 3879–3885 (2004).
30. Da Silva, L. F., Maia, L. J. Q., Bernardi, M. I. B., Andrés, J. A. & Mastelaro, V. R. An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **125**, 168–173 (2011).
31. Pechini, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. 2 (1967).
32. Leite, E. R., Sousa, C. M. G., Longo, E. & Varela, J. A. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: Part I. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. *Ceram. Int.* **21**, 143–152 (1995).
33. Kakihana, M. *et al.* Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO at reduced temperatures: Implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **12**, 95–109 (1998).
34. Science, M., Ot, B. I. & Engineering, C. Evolution of the formation of barium titanate in the citrate process: the effect of the pH and the molar ratio of barium ion and citric acid. *J. Mater. Sci.* **3**, 3721–3727 (1998).
35. Tsay, J. & Fang, T. Effects of Molar Ratio of Citric Acid to Cations and of pH Value on the Formation and Thermal-Decomposition Behavior of Barium Titanium Citrate. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 1409–1415 (2004).
36. Da Silva, R. S., Bernardi, M. I. B. & Hernandez, A. C. Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **42**, 173–179 (2007).
37. Piton, M. R. Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Mn_xO₃ nanoestruturado. *Diss. Mestr. - Esc. Eng. são Carlos. Univ. São Paulo* 74 (2014).
38. Azároff, L. V. *The powder method in X-ray crystallography.* (New York, 1958).
39. Schrader, B. *Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications. Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications* (1994). doi:10.1016/0924-2031(00)00065-5

40. Barron, A. & Ye, R. Photoluminescence spectroscopy and its applications. *Phys. Methods Chem. Nano Sci.* 295–305 (2012).
41. Scientific, H. & Building, D. Fluorescence decay analysis software. **33**, 1–7
42. Noomnarm, U. & Clegg, R. M. Fluorescence lifetimes: Fundamentals and interpretations. *Photosynth. Res.* **101**, 181–194 (2009).
43. Jobin Yvon Horiba. NanoLED. Pulse diode excitation sources. **1**, 24
44. Conradson S. D. XAFS A Technique to Probe Local Structure. *Los Alamos Sci.* **26**, 422–435 (2000).
45. Koningsberger, D. C., Mojet, B. L., Dorssen, G. E. Van & Ramaker, D. E. XAFS spectroscopy ; fundamental principles and data analysis. *Top. Catal.* **10**, 143–155 (2000).
46. Grunes, L. A. Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by X-ray-absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B* **27**, 2111–2131 (1983).
47. Petit, P. E., Farges, F., Wilke, M. & Solé, V. A. Determination of the iron oxidation state in Earth materials using XANES pre-edge information. *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 952–954 (2001).
48. Silva, L. F. da. Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado. São Carlos (Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo., 2009).
49. Baur, W. H. & Khan, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO_2 , GeO_2 and a comparison with other rutile-type structures. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27**, 2133–2139 (1971).
50. Abramov, Y. A., Tsirelson, V. G., Zavodnik, V. E., Ivanov, S. A. & Brown, I. D. The chemical bond and atomic displacements in SrTiO_3 from X-ray diffraction analysis. *Acta Crystallogr. Sect. B* (1995). doi:10.1107/S0108768195003752
51. Abreu, Y. G., Soares, J. C., Moreira, R. L. & Dias, A. Monitoring the structural and vibrational properties in RE-doped SrTiO_3 ceramic powders. *J. Phys. Chem. C* **120**, 16960–16968 (2016).
52. De Villiers, J. P. R. Crystal structures of aragonite , strontianite , and witherite. *Am. Mineral.* **56**, 758–767 (1971).
53. da Silva, L. F. et al. Novel $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. *CrystEngComm* **14**, 4068 (2012).
54. da Silva, L. F. et al. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO_3 powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 12386 (2013).

55. Yamada, Y. & Kanemitsu, Y. Band-to-band photoluminescence in SrTiO_3 . *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1–4 (2010).
56. Kanemitsu, Y. & Yamada, Y. Light emission from SrTiO_3 . *Phys. Status Solidi Basic Res.* **248**, 416–421 (2011).