UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUÍS FERNANDO DA SILVA

**Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método
hidrotermal assistido por microondas**

São Carlos
2013

LUÍS FERNANDO DA SILVA

Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

**São Carlos
2013**

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.

S586s Silva, Luís Fernando da
Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas / Luís Fernando da Silva; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - 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, 2013.

1. Síntese. 2. Método hidrotermal assistido por microondas. 3. SrTiO_3 . 4. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. 5. Caracterização estrutural. 6. Morfologia. 7. Fotoluminescência. 8. Sensor de gás. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **LUIS FERNANDO DA SILVA**.

Título da tese: "Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas".

Data da defesa: 26/08/2013

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADO

Prof. Dr. **Juan Manuel Andrés Bort**
(Universidade Jaume I/Espanha)

APROVADO

Prof. Dr. **Paulo Noronha Lisboa Filho**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Bauru)

APROVADO

Prof. Dr. **Edson Roberto Leite**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Associado **Maximo Siu Li**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

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

Prof. Titular **Waldek Wladimir Bose Filho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:

Prof. Titular **Denis Vinicius Coury**

*Dedico este trabalho ao meu pai Carlos e a minha mãe
Fátima, e a minha namorada Ariadne*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da Vida, por me amparar em todas as situações e estar ao meu lado em todos os momentos felizes e difíceis desta minha jornada.

Aos meus pais, Carlos e Fátima, por todo amor, carinho, e orações, amo vocês. A minha namorada Ariadne por seu companheirismo e carinho, amo muito você. Aos meus familiares por todo o carinho e orações.

Ao meu orientador Prof. Valmor Roberto Mastelaro, por sua amizade e orientação, e pela oportunidade e confiança depositada no desenvolvimento deste projeto de pesquisa.

Ao Prof Khalifa Aguir pela amizade e orientação durante meu estágio sanduíche de doutorado no grupo de Microsensores, na Universidade Aix-Marseille III, em Marseille, França. A todos os membros do grupo de Microsensores e OPTO-PV, Alain, Sandrine, Marc, Jacques, Caroline, Dave, Virginie, Amina, Monica, Mehdi, Toufki, François Flory, Damien, François, Thomas, Jean-Baptiste e Zhixiong. Ao casal Vinícius e Mônica Guimarães pelo acolhimento e amizade em Grenoble. “*Merci a tous*”

Ao Prof. Juan Andrés pela amizade e valores contribuições no desenvolvimento deste trabalho, bem como a oportunidade de visitar seu grupo de pesquisa na Universidade Jaume I, em Castelló de La Plana, Espanha. A todos os colegas de Castelló, Prof. Armando Beltran, Érica, Ignacio “Nacho”, Lourdes, André Pereira e Patrício. “*Gracias a todos*”

Aos Profs. Antônio Carlos Hernandez (IFSC-USP), Jean Claude M’Peko (IFSC-USP), Máximo Siu Li (IFSC-USP), Elson Longo (Liec-UFSCar), Waldir Avansi Jr (DF-UFSCar), Paulo Pizani (DF-UFSCar), Caue Ribeiro (EMBRAPA), Alexandre Mesquita (DF-UNESP), Fenelon Pontes (DQ-UNESP), Lauro Maia (IF-UFG) e Mário Moreira (UFPel), pela amizade e pelas discussões científicas sobre os resultados deste trabalho.

Ao Prof. Otaciro Nascimento Rangel (IFSC-USP) pelas medidas de ressonância paramagnética eletrônica, ao Prof. Paulo Pizani pelas medidas de espectroscopia Raman, e ao Prof. Máximo Siu Li pelas medidas de espectroscopia de fotoluminescência.

Ao Prof. Edson Roberto Leite por permitir o uso da infra-estrutura do LIEC-UFSCar. Aos amigos do LIEC, Rorivaldo, Ricas, Zizo, Ricardo, Cleocir, Valéria, Priscila e Daniela.

A os amigos do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, em especial a Dra. Maria Inês Bernardi, Geraldo Frigo, Manoel, Cássio e Luiz, pela grande amizade e ajuda.

Aos amigos de república, Ângelo, Francisco, Higor e Waldir, por dividir as alegrias.

Ao CNPq (Processo No. 70/2008) e ao Ciência sem Fronteiras pelo auxílio financeiro.

“Aliás, sabemos que todas as coisas concorrem para o bem daqueles que amam a Deus, daqueles que são os eleitos, segundo Seus desígnios”.

(Romanos 8, 28)

RESUMO

SILVA, L. F. da. **Síntese e caracterização do composto SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ através do método hidrotermal assistido por microondas.** 172p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Dentre os materiais de estrutura perovskita, o titanato de estrôncio, SrTiO_3 , é um dos mais conhecidos e estudado por apresentar interessantes propriedades como a ferroeletricidade, fotoluminescência, entre outras. Além disso, tem sido reportado na literatura que a adição de diferentes dopantes ao composto SrTiO_3 modifica suas propriedades dando origem, por exemplo, a materiais para serem aplicados como sensores de gás ou na fotocatalise. Diferentes trabalhos encontrados na literatura descrevem a síntese do composto SrTiO_3 e suas soluções sólidas através do método hidrotermal. Entretanto, poucos trabalhos tiveram como foco o estudo do precursor de Ti e do íon dopante nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas destes materiais. Desta forma, este trabalho de tese teve como objetivo o estudo da influência da composição e de alguns parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do composto SrTiO_3 preparado através do método hidrotermal assistido por microondas HAM. Inicialmente, foi realizada a síntese do composto SrTiO_3 a 140°C por 10 minutos, onde se verificou a possibilidade de controlar a morfologia e a propriedade fotoluminescente das amostras através do tipo de precursor de Ti utilizado. Em uma segunda etapa do trabalho, o composto SrTiO_3 foi sintetizado por tempos variando de 10 a 640 minutos. A caracterização destas amostras mostrou a formação da fase cúbica do SrTiO_3 exibindo morfologia na forma de cubos, formados pelo processo de auto-organização, que tornam-se mais bem definidos com o aumento do tempo de síntese. Medidas de espectroscopia XANES e EXAFS na borda K do Ti mostraram que as amostras de SrTiO_3 sintetizadas pelo método HAM apresentam um alto grau de desordem na estrutura local, caracterizada pela coexistência de unidades do tipo TiO_5 e TiO_6 . Além disso, observou-se que o aumento do tempo de síntese leva a uma redução da intensidade fotoluminescente que foi atribuído à redução na concentração de vacâncias de oxigênio. Medidas de DRX das amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, ao nosso conhecimento pela primeira vez sintetizadas com sucesso através do método HAM, mostraram a formação da fase cúbica quando $x \leq 0,4$. Medidas do espectro XANES e EXAFS revelaram a substituição Ti por íons Fe^{+2} e Fe^{+3} , levando a formação de vacâncias de oxigênio as quais contribuem para a diminuição da energia do *band-gap* das amostras de 3,2 para 2,8 eV, bem como na total supressão da intensidade fotoluminescente das amostras. A análise por microscopia eletrônica de varredura FE-MEV mostrou a existência de partículas na forma de cubos cuja cinética de formação é influenciada pela variação da quantidade de ferro. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a natureza mesocristalina destas partículas cujo mecanismo de crescimento ocorre por coalescência orientada, originada pelo processo de auto-organização. As amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na forma de filmes finos foram avaliadas como sensores O_3 , NO_2 , NH_3 e CO. As análises indicaram que os filmes depositados pela técnica de evaporação de feixe de elétrons apresentam um grande potencial para serem aplicados como sensor de gás ozônio, exibindo uma boa sensibilidade e seletividade comparada a outros tipos de materiais sensores.

Palavras-chave: Síntese. Método hidrotermal assistido por microondas. SrTiO_3 . $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Caracterização estrutural. Morfologia. Fotoluminescência. Sensor de gás.

ABSTRACT

SILVA, L. F. da. **Synthesis and characterization of SrTiO_3 and $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds prepared by microwave-assisted hydrothermal method.** 172 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Strontium titanate, SrTiO_3 , it is one of the most known and intensively studied perovskite compounds due its interesting properties such as ferroelectricity, photoluminescence, etc. According to the literature, the dopant addition into SrTiO_3 network can create materials with desirable functions, for example, gas sensing and photocatalytic activity. Despite some authors reported the synthesis of pure or doped SrTiO_3 by hydrothermal method, few studies have been devoted to investigate the effects of the Ti precursor and type of dopant ion on the structural, morphological and electrical properties of SrTiO_3 compound. In this work, we investigated the influence of synthesis parameters and concentration iron on the structural, morphological and optical properties of SrTiO_3 prepared by microwave-assisted hydrothermal method (MAH). Firstly, it was observed that the appropriate choice of the Ti precursor allowed the control of morphological and photoluminescence properties of SrTiO_3 compound synthesized at 140°C for 10 minutes by MAH method. Next, SrTiO_3 was synthesized during different treatment times varying from 10 to 640 minutes. X-ray diffraction (XRD) measurements indicate a SrTiO_3 cubic perovskite structure and FE-SEM images revealed that the samples exhibit a cube-like shape formed by an assembly process, becoming well defined as a function of MAH treatment time. Ti-K edge XANES and EXAFS measurements indicated a large local structural distortion, revealed by the presence of TiO_6 and TiO_5 units. Moreover, we observed a reduction of the photoluminescence intensity as a function of treatment time probably due to decreasing of the oxygen vacancy concentration. To the best of our knowledge, this is the first time that the $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ solid solution was synthesized by MAH method. XRD analyses indicated a cubic perovskite structure when $x \leq 0.4$. XANES and EXAFS measurements revealed that iron ions present a mixed $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ oxidation state and occupy preferentially the Ti^{4+} -site. A UV-visible spectrum shows that the addition of iron reduces the value of optical gap of the 3.2 eV to 2.8 eV and consequently suppresses the photoluminescence intensity. An analysis of FE-SEM and HRTEM images point out that, independently of iron content, the nanoparticles have a cube-like morphology and are formed by a self-assembly of small primary nanocrystals. In addition, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films were investigated as gas sensor towards O_3 , NO_2 , NH_3 and CO gases. The results indicate that the films deposited by electron beam deposition method exhibits a good response as ozone sensor compared to others gas sensors materials.

Keywords: Synthesis. Microwave-assisted hydrothermal method. SrTiO_3 . $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Structural characterization. Morphology. Photoluminescence. Gas sensor.

SUMÁRIO

1 – Introdução	21
2 – Revisão Bibliográfica	25
2.1. Materiais de estrutura perovskita	26
2.2. Composto SrTiO_3 (STO)	27
2.2.1. Métodos de síntese do composto SrTiO_3 (STO)	28
2.2.2. Propriedades estruturais do composto SrTiO_3	31
2.3. O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)	33
2.3.1. Métodos de síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	34
2.3.2. Propriedades estruturais do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	36
2.4. Objetivos da tese de doutorado	37
3 – Materiais e Métodos	39
3.1. Síntese hidrotermal assistida por microondas (MAH)	38
3.2. Síntese das amostras na forma de pó através do método hidrotermal assistido por microondas (HAM)	43
3.2.1. Síntese do composto SrTiO_3 (STO)	44
3.2.2. Síntese das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)	47
3.3. Deposição de filmes finos e espessos do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)	48
3.3.1. Preparação de suspensão com o pó da amostra STFO sintetizada através do método HAM	49
3.3.2. Filmes finos STFO obtidos pelo método de deposição por feixe de elétrons (EBD)	49
3.4. Técnicas de caracterização utilizadas	50
3.4.1. Difração de raios X (DRX)	50
3.4.2. Análise termogravimétrica (TG)	51
3.4.3. Caracterização microestrutural	51
3.4.4. Área superficial específica BET	52
3.4.5. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	53
3.4.6. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)	53
3.4.7. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	55
3.4.8. Espectroscopia micro-Raman	56
3.4.9. Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	56
3.4.10. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	57

3.4.11. Avaliação do desempenho das amostras como sensor de gás.....	57
4 – Resultados e Discussão	60
4.1. Amostras de composição SrTiO_3 (STO).....	61
4.1.1. Influência do tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM) na obtenção da fase STO	61
4.1.2. Influência do tipo de precursor de titânio.....	64
4.1.3. Influência do tempo de tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM)	76
4.1.4. Influência de longos tempos de tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM)	92
4.2. Amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO).....	96
4.3. Avaliação do desempenho das amostras na forma de filme do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO) como sensor de gás	122
5 – Conclusão.....	132
5.1. Conclusões finais	133
5.2. Proposta para trabalhos futuros	134
REFERÊNCIAS	136
ANEXOS	150
A. Técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	150
B. Experimentos de fotodegradação das amostras STO puras.....	164
C. Princípio de funcionamento de sensores resistivos	170
D. Microscopia de força atômica do filme fino $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$	175
E. Teste de detecção de gás ozônio (O_3).....	177
F. Teste de detecção de gás dióxido de nitrogênio (NO_2).....	179
G. Publicações decorrentes deste trabalho	181

Capítulo 1

Introdução

1 – Introdução

Os materiais de estrutura tipo perovskita são considerados uma fascinante classe de materiais na área de ciência dos materiais e tem sido objeto de intensa pesquisa nas últimas décadas em razão de suas propriedades físico-químicas diferenciadas. (PENA et al., 2001; ANDRÉS et al., 2011). Dentre estes materiais, os óxidos do tipo ABO_3 como os titanatos, manganitas, ferritas e zirconatos ($A = \text{Ba, Ca, Sr, La; Pb}$; $B = \text{Ti, Mn, Fe, Zr}$) têm despertado um grande interesse devido suas propriedades funcionais como magnetoresistência, ferroeletricidade, fotoluminescência, piezoeletricidade, piroeletricidade e propriedades multiferróicas. (MONTHOUX et al., 1991; HWANG, 2005; MAIOROV et al., 2009; KOBORI et al., 2012)

O titanato de estrôncio, SrTiO_3 (STO), um semiconductor tipo- n com um *band-gap* indireto variando de 3,2 a 3,4 eV, é considerado um dos principais compostos que compõe esta classe de materiais. (HWANG, 2005; YAMADA et al., 2010) O interesse neste composto não se restringe somente a suas propriedades estruturais, elétricas e ópticas, mas também às suas aplicações em dispositivos de conversão de energia termoelétrica, varistores, células solares, suportes catalíticos, sensores de gás, dentre outras. (BURNSIDE et al., 1999; LI et al., 2003; HU et al., 2006; OHTA, 2007)

As propriedades físicas e químicas do STO podem ser modificadas através da criação de diferentes tipos de defeitos. Por exemplo, a presença de vacâncias de oxigênio no STO pode estar intimamente relacionada às diversas propriedades observadas para este composto como a alta densidade de portadores em heteroestruturas, emissão de luz na região do verde e azul, transição paraelétrica/ferroelétrica e uma alta condutividade. (OHTOMO et al., 2007; KIM et al., 2009; CHOI et al., 2013) Outro mecanismo para a criação de defeitos na rede do STO é através da introdução de impurezas aceitadoras ou doadoras. (STEINSVIK et al., 1997; MEIJER et al., 2005)

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem realizado estudos nos materiais de estrutura perovskita como os titanatos e zirconatos principalmente em razão de suas propriedades ferroelétricas e fotoluminescentes. (MESQUITA et al., 2010; ANDRÉS et al., 2011) Estes materiais têm sido sintetizados através do método dos precursores poliméricos e dos titanatos, em especial o STO, o foco das pesquisas tem sido a compreensão de suas propriedades fotoluminescentes. (LONGO et al., 2008; DA SILVA et al., 2011)

O método hidrotermal convencional e mais recentemente o hidrotermal assistido por

microondas têm sido extensivamente utilizados na obtenção de diversos compostos titanatos. (YANG et al., 2009; MOREIRA, 2010; DONG et al., 2011; YANG et al., 2012) A utilização deste método tem mostrado ser muito eficiente na obtenção de materiais micro e/ou nanoestruturados com a possibilidade de obter um bom controle no tamanho e morfologia das amostras obtidas.

No caso da síntese do composto STO, apesar dos diferentes estudos já realizados utilizando o método hidrotermal, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho que avalie o efeito do precursor de titânio nas propriedades estruturais (a curta e média distância) e ópticas do composto STO. Os poucos trabalhos existentes na literatura se restringem em investigar o processo de nucleação e crescimento das partículas a partir do tipo de precursor de titânio empregado. (CHEN et al., 2000; CHEN et al., 2001; ZHENG et al., 2012)

Diferentes estudos foram também realizados com o composto STO sintetizado através do método hidrotermal e contendo diferentes tipos de íons dopantes. (BEALE et al., 2009; SOUZA et al., 2011; WANG et al., 2011) De acordo com a literatura, a adição do íon ferro ao composto STO faz com que o mesmo apresente propriedades interessantes, como por exemplo, sensores de gás. (NERI et al., 2008; MOOS et al., 2009) Na maioria destes estudos, o composto STO dopado com ferro, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO), tem sido preparado através do método de reação de estado sólido. (MEUFFELS, 2007; JIN et al., 2011)

Ao nosso conhecimento, não foi encontrado na literatura nenhum trabalho reportando a síntese do composto STFO através do método hidrotermal convencional ou mesmo hidrotermal assistido por microondas. Em relação aos efeitos da adição do íon de ferro, também não identificamos nenhum estudo que relacionasse seu efeito nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do composto STO quando preparado através do método hidrotermal. Além disso, uma questão interessante concerne na utilização das nanopartículas obtidas através do método hidrotermal em relação à aplicação do material como sensor de diferentes tipos de gases e em especial o gás ozônio (O_3).

Buscando responder a estas questões, neste trabalho de Tese, foi desenvolvido um estudo sistemático sobre a síntese e a caracterização das amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ obtidas através do método hidrotermal assistido por microondas. O efeito da utilização de diferentes precursores do titânio e da adição do íon ferro na formação e nas propriedades estruturais, morfológicas e ópticas da fase STO foi analisado em detalhe.

Os assuntos abordados nesta Tese estão distribuídos da seguinte forma: No capítulo I foi feita uma breve introdução e a motivação desta Tese; no capítulo II é apresentada uma

breve revisão bibliográfica sobre os materiais de estrutura tipo perovskita e as propriedades do composto SrTiO_3 e do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; no capítulo III é apresentada a metodologia de síntese das amostras e as técnicas de caracterização empregadas durante a realização deste trabalho; no capítulo IV são apresentados e discutidos os resultados obtidos através das caracterizações térmicas, estruturais, morfológicas, espectroscópicas e ópticas das amostras STO e STFO, além das medidas de detecção de gases das amostras STFO na forma de filmes finos. Finalmente, no capítulo V, é apresentada a conclusão bem como a sugestão de trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2. Revisão bibliográfica

Neste capítulo são apresentadas as informações consideradas de maior relevância em relação aos materiais de estrutura perovskita bem como os estudos existentes na literatura sobre os compostos SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

2.1. Materiais de estrutura perovskita

Os materiais de estrutura tipo perovskita compreendem um vasto grupo de compostos formado por óxidos, fluoretos, sulfetos, halogenetos, hidretos, cianetos, oxifluoretos e oxinitretos. (LI et al., 2004)

Como ilustra a Figura 1, na estrutura perovskita ideal de um composto óxido do tipo ABO_3 , o átomo A^{n+} é o cátion modificador da rede e está coordenado por 12 átomos de oxigênio, AO_{12} , B^{m+} é o cátion formador da rede e está coordenado por 6 átomos de oxigênio, BO_6 e O^{2-} são os ânions de oxigênio. Uma das principais vantagens que a estrutura perovskita apresenta é o alto grau de flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B , podendo esta ocupação envolver um ou mais cátions de diferentes estados de oxidação, desde que a condição de eletroneutralidade ($n+m=6$) seja mantida. (BOUKAMP, 2003; LI et al., 2004) Quando a soma das valências dos cátions A e B não satisfaz a condição de eletroneutralidade, vacâncias de oxigênio são introduzidas na rede cristalina do composto. (BOUKAMP, 2003; VRACAR et al., 2007)

Figura 1 – Representação esquemática da célula unitária de um composto do tipo ABO_3 de estrutura tipo perovskita. (BOUKAMP, 2003)

Esta flexibilidade da estrutura perovskita permite um maior controle das propriedades físicas e químicas do composto e a manutenção de sua estrutura básica mesmo para altas concentrações de defeitos. (STEINSVIK et al., 1997)

Por estas razões, os compostos cristalinos e amorfos de estrutura perovskita como os zirconatos $AZrO_3$ e titanatos $ATiO_3$ ($A = Sr, Ba, Pb, Ca$) têm sido extensivamente investigados nas últimas décadas. Estes compostos apresentam interessantes propriedades tais como fotoluminescência, ferroeletricidade e piezoeletricidade. (HAENI et al., 2004; KHOLKIN et al., 2008; LONGO et al., 2008) Devido estas propriedades, estes materiais têm sido aplicados com sucesso como capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas, sensores de gases, etc.

No que tange as aplicações como sensores de gás, os compostos de estrutura perovskita têm sido amplamente investigados devido seu elevado ponto de fusão ($> 2000^\circ C$) e estabilidade estrutural e morfológica, possibilitando sua aplicação em dispositivos os quais são operados sob altas temperaturas. (FERGUS, 2007; MEUFFELS, 2007)

2.2. Composto $SrTiO_3$ (STO)

O composto titanato de estrôncio, $SrTiO_3$ (STO), é um dos compostos de estrutura perovskita mais conhecidos e investigados. Acima de 105 K, o STO em sua forma cristalina possui estrutura cúbica e pertence ao grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (221) com parâmetro de rede a_0 igual a 3,90 Å. Abaixo de 105 K, o STO apresenta uma estrutura tetragonal e pertence ao grupo espacial $I4/m\bar{c}m$ (140). (YUZYUK, 2012) Na estrutura cúbica do STO, os cátions Sr^{2+} ocupam os vértices do cubo, o cátion Ti^{4+} ocupa a posição centrossimétrica no cubo e os ânions O^{2-} encontram-se no centro das faces do cubo formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO_6) ligados entre si pelos vértices. (ANDREASSON, 2009)

O STO puro em sua forma estequiométrica e na ausência de defeitos é considerado um semicondutor tipo- n com *band-gap* indireto variando de 3,2 a 3,4 eV. (HWANG, 2005; YAMADA et al., 2010) Contudo, a possibilidade da criação de vacâncias de oxigênio na estrutura do STO pode levar a modificação significativa de suas propriedades elétricas. (SCHOOLEY et al., 1965; KANEMITSU et al., 2011)

Se um átomo de oxigênio é retirado da estrutura do STO estequiométrico, a criação de

uma vacância dará origem a dois elétrons uma vez que na estrutura do STO os íons de oxigênio têm dois pares de elétrons (O^{2-}). (HWANG, 2005) Isso faz com que a vacância de oxigênio seja considerada uma doadora de dois elétrons. A introdução destas vacâncias pode fazer com que o STO passe de um material isolante para um semicondutor ou para um material apresentando características de um metal através da criação de apenas 0,03% de vacâncias. (HWANG, 2005) Ohtomo e colaboradores reportaram que a introdução de vacâncias de oxigênio criam defeitos superficiais na estrutura eletrônica do STO, adquirindo um comportamento metálico com uma densidade de cargas em torno de 10^{19} cm^{-3} . (OHTOMO et al., 2007)

Kane e colaboradores observaram que a irradiação da superfície de monocristais de STO com íons de Ar^+ causa a criação de pequenas concentrações de vacâncias de oxigênio, responsáveis pela emissão de uma banda larga fotoluminescente na região do azul a temperatura ambiente. (KAN et al., 2005) Estes autores propuseram que as vacâncias de oxigênio criam sítios de defeitos onde os pares elétron–buraco podem recombinar gerando a emissão fotoluminescente nesta região. (KAN et al., 2005)

O interesse no composto STO não é somente pelas suas excelentes propriedades físicas, como sua alta constante dielétrica ou mesmo por ser um bom isolante, (JONSCHER, 1983; LI, J. Y. et al., 2003) mas também devido sua potencialidade em aplicações industriais e tecnológicas. Dentre estas aplicações estão, a utilização como sensor de gás, (HU et al., 2006; HARA et al., 2009) varistor, (LI et al., 2003; ZHANG et al., 2004) células solares, (BURNSIDE et al., 1999; JIN et al., 2012) e em larga escala tem sido utilizado como substrato para a deposição de filmes finos de compostos do tipo perovskita. (ASSMANN et al., 2013)

2.2.1. Métodos de síntese do composto $SrTiO_3$ (STO)

O composto STO na forma de pó cerâmico tem sido obtido por diferentes métodos de síntese, como a reação de estado sólido ou mistura de óxidos, (RABUFFETTI et al., 2008) precursores poliméricos, (DA SILVA et al., 2011) sol-gel, (THAMPI et al., 1988) hidrotermal convencional, (RANGEL-HERNANDEZ et al., 2009) solvotermal, (ZHENG et al., 2011) e recentemente o método hidrotermal assistido por microondas (HAM). (MOREIRA, 2010; SOUZA et al., 2012) Como mostra a Tabela 2.1, a temperatura de síntese depende do método

utilizado.

Métodos que demandam um baixo consumo de energia e especialmente tempo de síntese têm despertado grande interesse por parte dos pesquisadores na área de processamento de materiais. (BILECKA; NIEDERBERGER, 2010) Dentre estes, o método HAM tem sido empregado na síntese de compostos orgânicos e inorgânicos devido sua simplicidade, versatilidade e baixos tempos (~10 minutos) e temperaturas (~140°C) de tratamento, fazendo com que as amostras obtidas apresentem propriedades físicas e/ou químicas diferenciadas. (BILECKA et al., 2009; MOREIRA et al., 2009b; VOLANTI et al., 2013) O método HAM também apresenta certa vantagem em relação ao método hidrotermal e/ou solvotermal convencional devido à redução significativa do tempo e da temperatura de tratamento. (RANGEL-HERNANDEZ et al., 2009; ZHENG et al., 2011)

Tabela 2.1 – Métodos de síntese utilizados na obtenção do composto SrTiO₃.

Método de Síntese	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Referência
Reação de estado sólido	1250	210	i
Precursores Poliméricos	750	120	ii
Sol-Gel	550	600	iii
Hidrotermal	180	60	iv
Solvotermal	180	240	v
Hidrotermal-Microondas (HAM)	140	10	vi

i – (RABUFFETTI et al., 2008); ii – (DA SILVA et al., 2011); iii – (THAMPI et al., 1988);
iv – (YANG et al., 2012); vi – (MOREIRA, 2010);

Um dos maiores desafios na área de engenharia de materiais reside na habilidade de projetar e controlar as propriedades microestruturais (e.g. tamanho, morfologia, grau de aglomeração) de um determinado composto micro e/ou nanoestruturado, devido à correlação destas propriedades à suas aplicações tecnológicas. (TOMPSETT et al., 2006; MOREIRA et al., 2012; VOLANTI et al., 2013)

Alfredsson e colaboradores realizaram um estudo teórico/experimental mostrando a possibilidade de controlar a morfologia de materiais cerâmicos através da adição de determinados átomos dopantes. (ALFREDSSON et al., 2007) Segundo os cálculos que foram comprovados por experimentos de síntese realizados através da técnica de crescimento de cristais por fluxo, a presença dos íons Mg^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} induziram a formação de monocristais de $CaTiO_3$ apresentando superfícies mais reativas na direção [121] e [111]. (ALFREDSSON et al., 2007)

Em relação ao composto STO, amostras apresentando morfologia na forma de esferas, (DONG et al., 2011; ZHENG et al., 2011; MOREIRA et al., 2012) dendríticos, (WANG et al., 2009) estrelas, (XU et al., 2006) fibras, (LI et al., 2009) e cubos (XU et al., 2006; RABUFFETTI et al., 2008; FUJINAMI et al., 2010; YANG, J. et al., 2012) tem sido obtidas através de diferentes métodos.

Calderone e colaboradores estudaram o crescimento da fase STO na forma de cubos obtidos através do método de precipitação. (CALDERONE et al., 2006) Neste trabalho, os autores observaram que estes cubos são constituídos por partículas primárias (~ 5nm) que apresentam a mesma orientação cristalográfica, sendo assim denominados de mesocristais. (CALDERONE et al., 2006)

Rabuffetti e colaboradores prepararam nanocubos (~ 60 nm) de STO pelo método hidrotermal convencional e observaram que estes apresentavam características de um monocristal. (RABUFFETTI et al., 2008) Dang e colaboradores sintetizaram nanocubos de STO com dimensões variando de 20 a 25 nm pelo método de termohidrólise. (DANG et al., 2011) Neste trabalho, os autores constataram que o mecanismo de formação dos nanocubos ocorria através da agregação orientada ou “*oriented attachment*” preferencialmente na direção dos planos (100). (DANG et al., 2011) Em outro trabalho, Yang e colaboradores obtiveram cubos de STO (~ 500 nm) pelo método hidrotermal convencional e constataram uma rápida cinética de crescimento dos cubos para tempos de tratamento hidrotermal inferiores a 1 hora, sendo a cinética significativamente reduzida para períodos de síntese maiores. (YANG et al., 2012)

2.2.2. Propriedades estruturais do composto SrTiO_3

Apesar da existência de vários trabalhos dedicados ao estudo do composto STO sintetizado através do método hidrotermal assistido por microondas (MAH), estes têm sido dedicados à compreensão do mecanismo de crescimento dos cristais ou mesmo na investigação de suas propriedades fotoluminescentes. (MOREIRA, 2010; SOUZA et al., 2012) No que tange as informações sobre a estrutura local do composto STO sintetizado pelo método MAH ou mesmo hidrotermal convencional, esta é ainda pouco conhecida.

Como citado anteriormente, a estrutura cristalina do STO cúbico na ausência de defeitos tem os átomos de Sr coordenados por 12 átomos de oxigênio equidistantes, SrO_{12} , enquanto os átomos de Ti ocupando a posição centrossimétrica do célula unitária são coordenados por 6 átomos de oxigênio, TiO_6 . Estes octaedros TiO_6 são perfeitos com uma distância interatômica Ti–O em torno de 1,95 Å. (FISCHER et al., 1990; VRACAR et al., 2007)

Alguns fatores podem contribuir para a distorção dos octaedros TiO_6 como a indução de pressão externa, (FISCHER et al., 1990; ITIE et al., 2007) a adição de dopantes, (VRACAR et al., 2007; GHAFARI et al., 2012) a temperatura de tratamento térmico, (LONGO et al., 2008) entre outros. A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XANES) tem sido empregada com sucesso para identificar mudanças de simetria do átomo de Ti além de distorções nos octaedros TiO_6 . (LONGO et al., 2008; LEVIN et al., 2011)

Itié e colaboradores estudaram o efeito da aplicação de altas pressões sobre a estrutura local do átomo de Ti em amostras STO. A Figura 2(a) apresenta o espectro XANES na borda K do átomo de Ti das amostras STO antes e após a aplicação de uma pressão externa de 5,6 GPa. (ITIE et al., 2007) Neste trabalho, os autores constataram que a aplicação de uma pressão externa de 5,6 GPa distorce a estrutura local do composto STO, causando um deslocamento do átomo de Ti de sua posição centrossimétrica, como ilustrado na Figura 2(b).

Figura 2 – (a) Espectro XANES na borda K do átomo de Ti (b) Representação esquemática da estrutura cristalina das amostras de STO antes (i; 0,0 GPa) e após (ii; 5,6 GPa) a aplicação de pressão externa. (FRENKEL et al., 2007)

Farges e colaboradores mostraram que a intensidade e a posição da transição P2, na região da pré-borda do espectro XANES são sensíveis à simetria do átomo de Ti. (FARGES et al., 1997) Além disso, alguns autores têm reportado que se os átomos de Ti estiverem dispostos em octaedros de oxigênio, como ocorre nos óxidos de estrutura perovskita, a intensidade integrada da transição P2 pode ser correlacionada ao deslocamento do átomo de titânio a partir de sua posição central no octaedro TiO₆. (VEDRINSKII et al., 1998; KRAYZMAN et al., 2006; LEVIN et al., 2011)

2.3. O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)

O composto titanato de estrôncio ferro, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO), corresponde a uma solução sólida formada entre os compostos SrTiO_3 e SrFeO_3 . O composto STFO é considerado um semiconductor tipo-*p* e tem sido investigado devido seu potencial como sensor de gás (e.g. oxigênio e hidrocarbonetos). (MEUFFELS, 2007; NERI et al., 2008; JIN et al., 2011) O crescente interesse neste composto deve-se a sua habilidade em acomodar vacâncias aniônicas, cuja criação ocorre pelo fato de que uma parte dos átomos de Ti^{4+} é substituída por átomos de Fe no estado de oxidação 2+, 3+ e/ou 4+, como ilustra a Figura 3. Para manter a eletroneutralidade devido à diferença de valência entre o íon Fe e o Ti, ocorre à formação de vacâncias de oxigênio que contribuem no aumento da condutividade iônica do composto. (STEINSVIK et al., 1997; ROTHSCILD et al., 2006)

Figura 3 – Representação esquemática da estrutura cristalina do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com os íons Fe^{4+} formando octaedros FeO_6 .

A síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ foi inicialmente reportada por Clevenger e colaboradores que interpretaram as propriedades eletrônicas em termos de um mecanismo elétron-buraco. (CLEVINGER, 1963)

Evarestov e colaboradores constataram através de cálculos teóricos que concentrações de Fe maiores que 3% induzem a formação de níveis adicionais de impurezas dentro do *band-gap*, alterando a estrutura eletrônica do composto STO. (EVARESTOV et al., 2003)

A maior parte dos trabalhos relacionados ao composto STFO tem sido dedicada à investigação de sua eficiência como sensor de gás. Sahner e colaboradores realizaram um estudo comparativo sobre o desempenho de sensores micro e nanoestruturado de composição $\text{SrTi}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_3$. Neste trabalho, os autores constataram uma maior sensibilidade a 400°C da amostra nanoestruturada quando exposta a uma concentração de 500 ppm de gás propeno (C_3H_6) em comparação a amostra micrométrica, que foi explicada em função da maior relação superfície/volume da amostra nanoestruturada. (SAHNER et al., 2007) Em outro trabalho, Neri e colaboradores investigaram o desempenho como sensores de O_2 de filmes espessos de composição $\text{SrTi}_{0,4}\text{Fe}_{0,6}\text{O}_3$ preparadas pela técnica de “*screen-printed*”. Estes autores verificaram a sensibilidade da amostra para diferentes porcentagens de O_2 (2 a 20 %) e propuseram seu potencial como sensor aplicado em motores a diesel, apesar da elevada temperatura de trabalho de 650°C. (NERI et al., 2008)

2.3.1. Métodos de síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A síntese do composto STFO vem sendo realizada por diferentes métodos, como por exemplo, a reação de estado sólido, (BRIXNER, 1968; ROTHSCILD et al., 2006) combustão, (NERI et al., 2007; NERI et al., 2008) precursores poliméricos, (DA SILVA et al., 2009) e sol-gel. (STEINSVIK et al., 1997). A maior parte destes métodos exigem altas temperaturas bem como longos períodos de calcinação e/ou sinterização, como mostra a Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Métodos de síntese utilizados na obtenção do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

Método de Síntese	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Referência
Reação de estado sólido	1200	900	i
Síntese por combustão	2300	–	ii
Sol-gel	850	180	iii
Precursores Poliméricos	750	120	iv

i – (ROTHSCHILD et al., 2006); ii – (NERI et al., 2008); iii – (STEINSVIK et al., 1997); iv – (DA SILVA et al., 2009);

Como ilustra o gráfico na Figura 4, o método de reação de estado sólido tem sido largamente utilizado na obtenção do composto STFO na forma de pó cerâmico ou de alvo para a deposição de filmes finos e/ou espessos. (BRIXNER, 1968; ROTHSCHILD et al., 2006; JUNG et al., 2009; KIM et al., 2011) Contudo, este tipo de síntese requer altas temperaturas ($>1200^\circ\text{C}$) e as amostras obtidas apresentam baixo controle estequiométrico e grãos com dimensões micrométricas. Para efeito de redução do tamanho das partículas, os pós micrométricos do composto STFO têm sido submetidos ao processo de moagem utilizando um moinho de alta energia por longos períodos (15 horas). (NERI et al., 2007)

Figura 4 – Artigos científicos reportando a síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ contidos na base de dados *Web of Science* até junho de 2013.

Por esta razão, a utilização de rotas químicas de síntese tornaram-se interessantes devido a possibilidade de contornar estas desvantagens. A síntese do composto STFO nanoestruturado foi realizada pela primeira vez pelo nosso grupo utilizando o método dos precursores poliméricos. (DA SILVA 2009) Entretanto, este método não permitiu um bom controle morfológico das partículas conduzindo a obtenção de nanopartículas fortemente aglomeradas. (DA SILVA et al., 2009)

Em relação às amostras do composto STFO na forma de filmes finos e/ou espessos, estas têm sido depositadas por diferentes técnicas como a deposição por laser pulsado “*pulsed laser deposition*”, aerosol e “*screen-printed*”. (SAHNER et al., 2007; NERI et al., 2008; KIM et al., 2010) Recentemente, em nosso grupo de pesquisa foi verificada a possibilidade de obtenção de filmes finos nanoestruturados através da técnica de deposição por feixe de elétrons. (MASTELARO et al., 2013)

2.3.2. Propriedades estruturais do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Apesar dos inúmeros trabalhos existentes na literatura sobre o sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO), poucos têm sido dedicados a investigar o papel dos íons de Fe nas propriedades estruturais a curto e médio-alcance do composto SrTiO_3 .

Um dos estudos mais detalhados sobre as propriedades estruturais a médio e curto-alcance do composto STFO foi reportado por Vracar e colaboradores. Neste trabalho, foi observado que o tratamento térmico das amostras em atmosfera redutora favorece a presença de íons Fe^{3+} e consequentemente a presença de vacâncias de oxigênio no sítio do ferro. (VRACAR et al., 2007)

Recentemente, Blokhin e colaboradores estudaram a estrutura local ao redor do átomo de Fe do composto STFO através de cálculos *ab initio* e de medidas de XAS na borda K do átomo de Fe. (BLOKHIN et al., 2013) Estes autores confirmaram que as vacâncias de oxigênio (V_O) estão localizadas na primeira esfera de coordenação dos íons Fe^{3+} , levando a formação de complexos do tipo $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$. (BLOKHIN et al., 2013) Lenser e colaboradores realizaram experimentos de ressonância paramagnética eletrônica e XAS em amostras STFO verificaram a coexistência de íons de Fe^{3+} em uma simetria cúbica e de complexos $\text{Fe}^{3+}-\text{V}_\text{O}$. (LENSER et al., 2011) Steinsvik e colaboradores observaram através de medidas de XAS na borda K do átomo de O e na borda $\text{L}_{2,3}$ do átomo de Fe a presença de vacâncias de oxigênio as

quais estão em sua minoria ao redor dos átomos de Fe, sugerindo que estas estão contidas ao redor do átomo de Ti. (STEINSVIK et al., 1997)

Ghaffari e colaboradores investigaram a correlação entre as propriedades estruturais e a atividade fotocatalítica do composto STFO preparado pelo método de reação de estado sólido. (GHAFARI et al., 2012) A presença de íons Fe^{3+} e Fe^{4+} foi constatada através das técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e XAS. Baseado nos resultados de XAS, os autores observaram uma redução significativa do número de coordenação do átomo de Ti ($N=6$ para $N=4$) e um valor de N igual a 4 para os átomos de Fe. A redução significativa da atividade fotocatalítica do composto STFO foi atribuída ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. (GHAFARI et al., 2012)

2.4. Objetivos da tese de doutorado

Em vista dos resultados encontrados na literatura em relação à fase STO e ao sistema STFO, o presente trabalho tem por objetivo investigar o efeito dos parâmetros de síntese, tipo de precursor de titânio, tempo de tratamento bem como a adição de ferro no processo de nucleação e crescimento dos cristais da fase STO formados durante o tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM). Além disso, será avaliada a influência destes parâmetros nas propriedades estruturais de curto e longo-alcance, e nas propriedades morfológicas e ópticas dos materiais estudados.

Para atingir estes objetivos, serão utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (FE-MEV) e de transmissão (MET), análise superficial BET, espectroscopia vibracional de infravermelho (FT-IR), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis), espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectroscopia micro-Raman, ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e espectroscopia de fotoluminescência.

Como etapa final do trabalho, medidas de detecção de diferentes tipos de gases como O_3 , NO_2 , CO e NH_3 serão realizadas em amostras STFO na forma de filmes finos e espessos preparadas respectivamente através da técnica de deposição de feixe de elétrons e deposição de nanopartículas por suspensão.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo são descritas de forma resumida as técnicas utilizadas na síntese e caracterização das amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na forma de pó e na forma de filmes finos e espessos.

3.1. Síntese hidrotermal assistida por microondas (MAH)

No que diz respeito a síntese de materiais micro e/ou nanoestruturados, diferentes metodologias têm sido empregadas como por exemplo, o método de reação de estado sólido, sol-gel, co-precipitação, precursores poliméricos, hidrotermal convencional, e hidrotermal assistido por microondas. (SEGAL, 1997; SHI et al., 2013)

A síntese hidrotermal tem sido extensivamente empregada por possibilitar a obtenção de diferentes tipos de materiais de forma mais controlada no que diz respeito a sua morfologia e composição. (SEGAL, 1997; SHI et al., 2013) Embora a técnica hidrotermal tenha sofrido um grande progresso, não existe unanimidade em sua definição. Shi e colaboradores definiram síntese hidrotermal como *“um método de formação e crescimento de cristais através de reações químicas e mudanças de solubilidade das substâncias em uma solução aquosa acima da temperatura e pressão ambiente em um sistema fechado”*. (SHI et al., 2013) Byrappa e colaboradores propuseram utilizar o termo hidrotermal como *“qualquer reação química heterogênea na presença de um solvente acima da temperatura ambiente e uma pressão maior que 1 atm em um sistema fechado”*. (BYRAPPA et al., 2001)

Nos últimos anos, a utilização das microondas durante o processo de síntese hidrotermal vem sendo extensivamente explorada, em especial devido a sua alta taxa de aquecimento bem como a efetiva ação no processo de aquecimento do meio e do material. (DE LA HOZ et al., 2005; BILECKA et al., 2010) A síntese de compostos óxidos pelo método hidrotermal assistido por microondas (HAM) foi inicialmente reportada por Komarneni e colaboradores. (KOMARNENI et al., 1992) Neste trabalho, os autores observaram que o tratamento HAM melhorava a cinética de cristalização de diversos materiais tais como o TiO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 , BaTiO_3 e KNbO_3 . (KOMARNENI et al., 1992)

De La Hoz e colaboradores relataram que o efeito das microondas durante as reações

químicas é uma combinação de efeitos térmicos e não-térmicos. (DE LA HOZ et al., 2005) Os efeitos térmicos foram classificados como sendo, o superaquecimento da solução e a presença de “*hot spots*”, enquanto que os efeitos não-térmicos eram o campo elétrico altamente polarizado, além dos efeitos sobre a mobilidade e difusão que aumentam as probabilidades de contatos efetivos. (DE LA HOZ et al., 2005) Bilecka e colaboradores reportaram que o efeito das microondas na síntese hidrotermal é baseado no aquecimento eficiente da matéria através da habilidade de um material específico (e.g. solvente e/ou reagente) absorver a energia das microondas e convertê-la em calor, sendo a transferência de energia para a mistura reacional realizada pela perda dielétrica. (BILECKA et al., 2010)

A incidência das microondas na mistura reacional gera um alinhamento dos dipolos ou íons no campo elétrico. Considerando que a radiação eletromagnética produz um campo oscilante, os dipolos ou íons tendem continuamente a se realinhar em relação ao campo elétrico. Conforme o tempo necessário para a orientação e desorientação dos dipolos, diferentes quantidades de calor são produzidas através do atrito molecular e da perda dielétrica. Entretanto, se o tempo para o realinhamento dos dipolos for insuficiente, i.e., a frequência do campo elétrico é muito maior que o tempo de resposta dos dipolos, o aquecimento da mistura reacional não ocorre. (KAPPE, 2008)

A frequência de 2,45 GHz tem sido utilizada em grande parte dos experimentos de síntese hidrotermal assistida por microondas. (KOMARNENI et al., 1992; MOREIRA, 2010; VOLANTI et al., 2013) Nesta frequência, a rotação das moléculas polares tende a retardar a oscilação do campo elétrico, induzindo o aquecimento da mistura reacional. (BILECKA et al., 2010)

No que tange a importância do solvente na síntese hidrotermal assistida por microondas, dois parâmetros definem as propriedades dielétricas deste, *i*) a constante dielétrica (ϵ') que descreve a capacidade do solvente de ser polarizado pelo campo elétrico, e *ii*) a perda dielétrica (ϵ'') que indica a eficiência de conversão da radiação eletromagnética em calor. (BILECKA et al., 2010) A relação entre estes dois parâmetros resulta num fator adimensional, $\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$, o qual pode ser utilizado para classificar a capacidade de absorção da energia microondas de um determinado solvente, alta ($\tan \delta > 0.5$), média ($\tan \delta = 0,1-0,5$) e baixa ($\tan \delta < 0,1$). (BILECKA et al., 2010)

Na Tabela 3.1 são apresentados os valores do fator $\tan\delta$ para uma frequência de 2,45 GHz de alguns solventes utilizados em síntese hidrotermal ou solvothermal assistida por microondas.

Tabela 3.1 – Valores do fator $\tan\delta$ para diferentes solventes utilizados em sínteses hidrotermais assistida por microondas. (BILECKA et al., 2010)

Solvente	Fórmula química	$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$
Água	H ₂ O	0,123
Álcool benzílico	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	0,667
Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	0,941
Etilenoglicol	C ₂ H ₆ O ₂	1,350

As principais vantagens do uso das microondas comparado ao aquecimento convencional durante o tratamento hidrotermal são, *i*) alta taxa de aquecimento, *ii*) redução significativa do tempo de síntese e *iii*) baixa temperatura de síntese. (JHUNG et al., 2007; BILECKA et al., 2010)

3.2. Síntese das amostras na forma de pó através do método hidrotermal assistido por microondas (HAM)

As amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,5$) na forma de pó foram sintetizadas através do método hidrotermal assistido por microondas (HAM). Os reagentes químicos empregados na síntese destas amostras são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Características dos reagentes químicos utilizados na síntese hidrotermal assistida por microondas.

Reagente‡	Fórmula química	Pureza (%)
Cloreto de estrôncio	$\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	99,9
Tetracloreto de titânio (IV)	TiCl_4	99,95
Isopropóxido de titânio (IV)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97,0
Oxisulfato de titânio (IV)	$\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$	99,9
Cloreto de ferro (III)	FeCl_3	99,9
Hidróxido de potássio	KOH	99,0

‡ Reagentes fabricados pela empresa Sigma-Aldrich

Inicialmente, foi preparada uma solução de hidróxido de potássio (KOH) de concentração 6,0 mols (6M) a qual foi obtida pela dissolução das pastilhas de KOH em água destilada e deionizada. Esta solução atua como um mineralizador favorecendo a co-precipitação dos hidróxidos antes do início do tratamento hidrotermal. (MOREIRA et al., 2009b)

3.2.1. Síntese do composto SrTiO_3 (STO)

A preparação da solução precursora STO foi realizada em um recipiente de *Teflon*[®] (denominado de copo reacional) onde 0,01 mol do precursor de Ti (TiCl_4 , $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) e 0,01 mol de cloreto de estrôncio (SrCl_2) foram diluídos em 50 mL de água destilada e deionizada. Após 10 minutos, adicionou-se à solução precursora 50 mL da solução de KOH (6 M). Antes do início do tratamento hidrotermal, a solução foi mantida a 50°C sob constante agitação e sob um fluxo contínuo de N_2 ($12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) a fim de evitar a formação de fases secundárias associadas a grupos carbonatos. É importante frisar que a solução deve preencher no mínimo 90% do volume total do copo reacional a fim de obter a máxima eficiência em relação a pressão auto-gerada. (WALTON, 2002)

Após este procedimento, o copo reacional contendo a solução precursora foi inserido no interior da célula reacional, a qual foi fechada e conduzida até o sistema HAM (Figura 5). (MOREIRA, 2010) Neste trabalho, todas as sínteses foram realizadas utilizando uma taxa de aquecimento de $140^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e mantidas a uma temperatura de 140°C por diferentes tempos de síntese. O sistema HAM utiliza uma potência máxima de 800 W com uma frequência de 2,45GHz onde a medida da temperatura é realizada através de um termopar tipo K. O sistema HAM utilizado permite a realização de experimentos com pressões no máximo de $9 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$. (MOREIRA, 2010)

Figura 5 – Diagrama esquemático do sistema hidrotermal assistido por microondas.

Ao final de cada síntese, o sistema foi resfriado naturalmente até a temperatura ambiente para que o copo reacional fosse removido da célula. Após a remoção, seu conteúdo foi lavado diversas vezes, alternando entre água destilada aquecida e álcool isopropílico. A amostra lavada foi então submetida a um processo de centrifugação a 4000 rpm's durante 1 minuto. Este processo foi repetido até que o pH da água utilizada na lavagem fosse igual a 7 (pH neutro), indicando que os resíduos provenientes da reação foram removidos. Ao final do processo, o pó precipitado obtido na síntese foi transferido para um recipiente de vidro e mantido em uma estufa a 80°C por 12 horas a fim de obter um pó completamente seco.

Com a finalidade de estudar a influência do tipo de precursor de Ti, as amostras STO foram sintetizadas utilizando como reagentes o TiCl_4 , $\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$. Na Figura 6(a) é apresentado o fluxograma da síntese das amostras STO através do método HAM. As amostras foram sintetizadas utilizando uma taxa de aquecimento de $140^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, temperatura de 140°C e um patamar de 10 minutos. O tempo mínimo de 10 minutos de tratamento hidrotermal foi escolhido com base nos estudos realizados por Moreira e colaboradores que obtiveram nanoesferas de STO pelo método HAM. (MOREIRA, 2010)

Em uma segunda parte do trabalho, com o intuito de estudar a influência do tempo de síntese HAM sobre as propriedades das amostras STO, 7 soluções precursoras foram obtidas utilizando os mesmos parâmetros de síntese ($140^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e 140°C) com o tempo de síntese variando de 10 a 640 minutos. A Figura 6(b) apresenta o fluxograma da síntese das amostras STO utilizando diferentes tempos de síntese HAM.

Figura 6 – Fluxograma da síntese das amostras na forma de pó do composto STO puro pelo método hidrotermal assistido por microondas (HAM). (a) Diferentes precursores de Ti. (b) Diferentes tempos de tratamento HAM (10 a 640 minutos).

3.2.2. Síntese das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)

A síntese das amostras STFO foi realizada de modo similar às amostras STO puras. Inicialmente a síntese destes compostos teve como finalidade avaliar o limite de solubilidade do ferro na rede do composto STO variando a concentração de ferro de 5, 10, 25, 40 e 50 %mol. Visando avaliar as propriedades das amostras STFO em relação a detecção de gases, uma amostra contendo 15 %mol de Fe também foi sintetizada.

Em um copo reacional, a solução de oxissulfato de titânio ($\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$) foi diluída em 50 ml de água destilada e deionizada, sendo então dissolvido o cloreto de ferro (FeCl_3) e 0,01 mol de cloreto de estrôncio (SrCl_2). A variação da quantidade de ferro foi realizada mantendo a relação molar $\text{Sr}:(\text{Ti}+\text{Fe})$ igual a 1 : 1. Após 10 minutos, foi adicionado 50 mL da solução de KOH (6 M). Antes do tratamento hidrotermal, a solução precursora foi mantida a 50°C sob constante agitação e sob fluxo contínuo de N_2 ($12 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Em seguida, o copo de Teflon foi inserido na célula reacional que foi introduzida no sistema HAM. Os parâmetros utilizados para a síntese do composto STFO foram, temperatura de 140°C, taxa de aquecimento de $140^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ e patamar de 10 minutos.

O procedimento para a lavagem e secagem dos pós foi semelhante ao utilizado para as amostras STO. A Figura 7 apresenta o fluxograma da síntese do composto STFO através do método hidrotermal assistido por microondas (HAM).

Figura 7 – Fluxograma da síntese das amostras STFO na forma de pó através do método hidrotermal assistido por microondas.

3.3. Deposição de filmes finos e espessos do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO).

A preparação dos filmes finos e espessos de composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$, STFO ($x=0,15$) foi realizada a partir de dois métodos: *i*) deposição de nanopartículas a partir de uma suspensão e *ii*) deposição por feixe de elétrons. Em ambos os casos, os filmes foram depositados sobre substrato de Si para a análise de microscopia FE-MEV e sobre substratos de Si recobertos com uma camada de 1 μm de SiO_2/Si contendo eletrodos de Pt para a realização das medidas elétricas visando caracterizar os filmes em relação a detecção de diferentes tipos de gases.

A limpeza dos substratos foi realizada inicialmente mergulhando-os em um béquer contendo acetona e submetendo-os a 30 minutos de tratamento ultra-som. Em seguida, os substratos foram transferidos para um béquer com álcool isopropílico e mantidos no ultra-som durante 15 minutos, sendo ao final secos com o auxílio de um jato de ar seco. A deposição dos filmes ocorreu imediatamente após a limpeza dos mesmos.

3.3.1. Preparação de suspensão com o pó da amostra STFO sintetizada através do método HAM

A suspensão foi preparada utilizando a amostra STFO ($x = 0,15$) na forma de pó sintetizada através do método HAM. O procedimento de preparação consistiu na dissolução de 0,1 g do pó da amostra em 1 mL de álcool isopropílico que foi submetida a 30 minutos de tratamento ultra-som. Em seguida, com o auxílio de uma seringa com agulha (Descarpark, 1 mL), 3 pequenas gotas da suspensão foram gotejadas sobre o substrato. Ao final do processo de gotejamento, o substrato foi mantido 15 minutos em placa aquecida e então submetido ao tratamento térmico em um forno elétrico com atmosfera de ar a 500°C por 4 horas, com uma taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹. A amostra obtida na forma de filme espesso foi denominada como STFO15-HAM.

3.3.2. Filmes finos STFO obtidos pelo método de deposição por feixe de elétrons (EBD)

O método de deposição por feixe de elétrons “*electron beam deposition*” (EBD) também conhecido como evaporação por feixe de elétrons é um método físico muito utilizado na obtenção de amostras na forma de filmes finos. Este método utiliza um feixe de elétrons para aquecer e evaporar o material de interesse (alvo) e consequentemente depositá-lo sobre um determinado tipo de substrato. (PELISSARI, 2012)

Neste trabalho, a amostra cristalina de composição SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O₃, STFO ($x = 0,15$), na forma de pó nanométrico sintetizada através do método dos precursores poliméricos foi utilizada como alvo para a deposição dos filmes finos. A síntese dos pós nanométricos STFO foi realizada durante o trabalho de mestrado do presente doutorando. (DA SILVA, 2009)

Para a preparação do alvo, o pó nanométrico foi pesado e prensado (200 kgf.cm⁻²) a fim de obter as pastilhas que foram utilizadas como alvos durante o processo de deposição dos filmes finos. Ao final do processo de prensagem, as pastilhas foram tratadas termicamente a 600°C por 2 horas em um forno elétrico em atmosfera de ar, para eliminar os resíduos orgânicos introduzidos durante o processo de conformação.

Para a obtenção dos filmes finos STFO ($x = 0,15$) com espessura em torno de 70 nm,

os seguintes parâmetros de deposição foram utilizados: temperatura do substrato de 50°C e uma pressão de oxigênio na câmara de deposição de 2.10^{-4} mbar. No sistema de deposição está acoplada uma balança de quartzo que permite mensurar a espessura do filme depositado. Além disso, umas das vantagens deste método de deposição é a possibilidade de rotacionar (23 rpm) os substratos durante o processo de deposição, levando a uma maior homogeneidade na espessura dos filmes finos obtidos.

Foi constatado que os filmes finos obtidos encontravam-se no estado amorfo. Assim, após a deposição, os filmes finos foram submetidos a tratamento térmico em um forno elétrico sob atmosfera de ar a uma temperatura de 500°C por 4 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. A amostra obtida na forma de filme fino foi denominada de STFO15-EBD.

3.4. Técnicas de caracterização utilizadas

3.4.1. Difração de raios X (DRX)

A aplicação da técnica de difração de raios X (DRX) no estudo de materiais cristalinos está relacionada principalmente a caracterização da estrutura cristalina bem como na obtenção dos parâmetros de rede da cela unitária.

Neste trabalho, os parâmetros de rede (a_0) das amostras STO e STFO foram calculados a partir dos difratogramas obtidos. Os parâmetros de rede foram obtidos através da relação entre a equação de Bragg (Equação 3.1) e a equação que relaciona a distância interplanar ao parâmetro de rede a aos planos hkl :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.1)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar que em uma cela cúbica é dada pela equação:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.2)$$

onde a é o parâmetro de rede e h , k e l correspondem aos índices de Miller

As medidas de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, Rotaflux RU200B, intervalo 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando a radiação K_{α} do cobre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Os difratogramas das amostras STO e STFO foram comparados aos padrões existentes na base de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) para a confirmação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s).

3.4.2. Análise termogravimétrica (TG)

A decomposição térmica das amostras STO antes e após a síntese hidrotermal assistida por microondas (HAM) foi analisada através de ensaios termogravimétricos (Netzsch, TG209). Os ensaios de termogravimetria (TG) foram realizados sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 80 mL.min⁻¹) entre 25 e 800°C com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

3.4.3. Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras na forma de pó foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão eletrostática (FE-MEV, Zeiss-SUPRA35) operado a 5 kV em diferentes magnificações.

Para a realização das imagens no modo varredura, as amostras STO e STFO foram previamente preparadas com a adição de uma pequena quantidade da amostra em um béquer contendo acetona que foi submetido ao tratamento ultra-som por 15 minutos. Em seguida, 2 gotas da solução foram depositadas sobre um substrato de Si o qual foi devidamente colado com uma fita adesiva de carbono sobre o porta-amostra (*stub*). Após a secagem da solução no substrato, foi realizado o contato elétrico através da aplicação de tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato.

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e de alta resolução (HR-MET) foram realizadas em um microscópio JEOL (JEM, 2100 HT) operado a 200 kV. O procedimento de preparação das amostras foi similar ao realizado para as amostras analisadas

por MEV. Contudo, ao invés do substrato de Si, o gotejamento da solução foi realizado sobre uma grade de cobre (300 a 400 mesh) coberta por um filme fino de carbono (3 a 5 nm).

3.4.4. Área superficial específica BET

A caracterização da área superficial específica e a avaliação do processo de adsorção/dessorção das amostras STO e STFO foram determinadas através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) no procedimento padrão. As medidas foram realizadas em um equipamento da MICROMERITICS modelo ASAP 2020 utilizando o N₂ como gás de adsorção/dessorção.

A classificação das isotermas e histereses obtidas foi realizada conforme as normas da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*). (GREGG et al., 1982) De acordo com a IUPAC um sólido pode ser classificado baseado no valor do diâmetro D de seus poros como, microporoso ($D < 20 \text{ \AA}$), mesoporoso ($20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$) e macroporoso ($D > 500 \text{ \AA}$). (GREGG et al., 1982)

No que tange as características das isotermas de um material, Figura 8(a), observa-se que isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, e a tipo II de materiais não porosos ou macroporosos. As isotermas do tipo III e IV são típicas de materiais em que a interação sólido/gás é fraca, sendo observadas em materiais meso ou macroporosos. (GREGG et al., 1982)

Em relação ao “loop” de histerese do material obtido, este pode ser classificado como tipo H1, característico de materiais compostos por aglomerados de partículas esferoidais com estreita distribuição de tamanho. O tipo H2 é obtido em sólidos corpusculares (e.g. géis de sílica) que apresentam uma larga distribuição de tamanho de poros e partículas. Os tipos H3 e H4 têm sido obtidos em sólidos mesoporosos formados por aglomerados de partículas primárias. (GREGG et al., 1982) Na Figura 8(b) são apresentados os tipos de “loop” de histerese classificados de acordo com as normas da IUPAC.

Figura 8 – Representação esquemática dos tipos de (a) isothermas de adsorção (Tipo I ao V) e (b) “loops” de histereses conforme classificação da IUPAC. (GREGG et al., 1982; HORIKAWA et al., 2011)

3.4.5. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras STO e STFO foi realizada em um espectrofotômetro da marca BRUKER modelo Equinox/55, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} com a aquisição de 74 espectros para cada amostra em uma resolução de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no modo refletância utilizando o acessório “drift”. As amostras foram misturadas e homogeneizadas com KBr em um almofariz de ágata numa proporção em massa de 1: 10.

3.4.6. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis)

As medidas de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis foram realizadas com o objetivo de estimar o valor da energia do gap óptico (E_{gap}) das amostras STO e STFO. Os espectros de refletância óptica foram obtidos com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis

Cary modelo 5G, com o auxílio de uma esfera integradora. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente num intervalo de 300 a 800 nm.

A partir da análise do espectro UV-vis de cada amostra foi possível estimar o valor da energia do gap óptico (E_{gap}) através do método empírico de Wood e Tauc, (WOOD et al., 1972) que permite relacionar a absorbância e energia dos fótons de um material cristalino à sua energia de E_{gap} , de acordo com a Equação 3.3,

$$h\nu\alpha \propto A(h\nu - E_{gap})^2 \quad (3.3)$$

onde, A é uma constante, h corresponde a constante de Planck, ν a frequência do fóton incidente e α é o coeficiente de absorção no gap óptico.

A determinação do valor de E_{gap} foi realizada utilizando os dados obtidos no espectro de reflectância da amostra de interesse (Figura 9a) na Equação 3.3. A partir da curva obtida no gráfico $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus energia do fóton ($h\nu$) foi realizado um ajuste linear com base na extrapolação de uma reta que tangencia a curva. Desta forma, o ponto em que a reta intercepta o eixo das abscissas ($h\nu$ ou energia do fóton) indica o valor de E_{gap} , como mostra a Figura 9(b). (SOUZA et al., 2012)

Figura 9 – (a) Espectro de reflectância na região do UV-vis e (b) Determinação do valor de E_{gap} de uma amostra cristalina da fase SrTiO₃ na forma de pó.

3.4.7. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A fim de investigar as propriedades estruturais a curto-alcance bem como a estrutura eletrônica das amostras estudadas, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas nas amostras STO e STFO.

Neste trabalho, medidas do espectro XANES e EXAFS foram realizadas na linha D04B-XAS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O anel de armazenamento foi operado a 1,36 GeV com uma corrente variando de 220 a 160 mA. Os espectros de XANES foram coletados na borda K do átomo de Ti (4966 eV), e do átomo de Fe (7112 eV) utilizando o modo de transmissão. Os espectros foram medidos no intervalo de 4940 a 5050 eV (borda K do Ti) e 7050 a 7200 eV (borda K do Fe) com passo de 0,3 eV em torno da borda. Os espectros EXAFS foram coletados no intervalo de 4880 a 5800 eV (borda K do Ti) e 7050 a 7900 eV (borda K do Fe) com passo de 1 eV em torno da borda.

O tratamento e a análise dos dados de XANES e EXAFS foram realizados utilizando o pacote de programas computacionais MAX “*Multiplatform Applications for XAFS code*” (MICHALOWICZ et al., 2009a) e FEFF8.2. (ANKUDINOV et al., 1998) Maiores detalhes sobre a técnica e o tratamento dos dados de XAS são descritos no ANEXO A.

Determinação do estado de oxidação dos íons de Fe a partir dos espectros XANES

O estado de oxidação dos átomos de ferro foi avaliado através do método proposto por Olimov e colaboradores que consiste inicialmente em integrar o espectro XANES na borda K do átomo de Fe até a energia na qual o valor da absorção do espectro normalizado seja igual a 1 (um). O valor desta integral é denominado de absorção integrada. A posição da energia na qual esta integral corresponde a 90% da absorção integrada é então fixada como sendo a posição da borda. Utilizamos 90% do total da absorção integrada devido à contribuição da linha branca no espectro XANES. (OLIMOV et al., 2006)

Neste processo de quantificação do estado de oxidação do átomo de ferro, foram utilizadas duas amostras padrão de valência conhecida, o composto FeO (wustita) bivalente (Fe^{2+}), e o composto Fe_2O_3 (hematita) trivalente (Fe^{3+}). Para confirmar a validade desta metodologia, o estado de oxidação da amostra padrão Fe_3O_4 (magnetita) foi avaliado, sendo obtido um valor médio de 2,66, sugerindo a coexistência de íons de Fe nas valências 2+ e 3+,

com a predominância de 3+. Este resultado está em bom acordo com os encontrados na literatura que reportam para o Fe_3O_4 a coexistência de íons de ferro na proporção $2/3 \text{ Fe}^{3+}$ e $1/3 \text{ Fe}^{2+}$. (LI et al., 2009b)

O estado de oxidação do Fe para as amostras STFO ($0,05 \leq x \leq 0,4$) foi determinado a partir dos dados obtidos com os espectros XANES das amostras padrão FeO (2+) e Fe_2O_3 (3+).

3.4.8. Espectroscopia micro-Raman

Medidas de espectroscopia micro-Raman foram realizadas com a finalidade de avaliar a estrutura a curta e média distância das amostras STO e STFO através de uma segunda técnica. Os espectros micro-Raman foram coletados a temperatura ambiente usando um espectrômetro Raman (Jobin-Yvon, U100) operando com um laser Coherent modelo INNOVA70C ($\lambda = 514 \text{ nm}$) e potência nominal de 5 mW. As medidas foram realizadas entre 100 e 1300 cm^{-1} apresentando uma resolução espectral de 1 cm^{-1} .

3.4.9. Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

Medidas de fotoluminescência a temperatura ambiente foram realizadas a fim de avaliar as propriedades ópticas das amostras STO e STFO.

A excitação das amostras STO foi realizada com um laser de kriptônio (modelo Coherent INNOVA), comprimento de onda ($\lambda_{\text{exc.}}$) de 350 nm, potência de saída do laser de 200 mW e utilizado um monocromador de modelo Thermal Jarrel-Ash Monospec27. A fotomultiplicadora (Hamatsu R446) está acoplada a um sistema de aquisição composto de um “*lock-in*” SR-530 interfaceado a um microcomputador.

As amostras STFO foram excitadas em um comprimento de onda de 410 nm utilizando um fluorímetro da marca Horiba-Jobin Yvon, modelo FL3-221, equipado com lâmpada de Xe de 450 W (região de máximo de emissão da lâmpada está de 250 a 650 nm). O sistema está equipado com dois detectores, uma fotomultiplicadora da marca Hamatsu,

operando entre 250 a 850 nm e um fotodiodo InGaAs para 850 e 1700 nm. As amostras STFO foram excitadas em um comprimento de onda menor que a energia do *band-gap* do STO com o intuito de verificar a presença de níveis intermediários formados devido a presença de íons de Fe na estrutura eletrônica do STO.

3.4.10. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

As medidas de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica das amostras STO puras foram realizadas em colaboração com o Prof. Otaciro Rangel do Nascimento, no Grupo de Biofísica Molecular do Instituto de Física de São Carlos, USP. Os espectros de EPR foram coletados em um espectrômetro Bruker Elexsys line modelo E-580 X-band. A frequência de microondas utilizada foi de 9,5 GHz com uma potência de 8,025 mW. As medidas foram realizadas a uma temperatura de 10 K com um campo magnético variando de 2430 a 4530 Gauss.

3.4.11. Avaliação do desempenho das amostras como sensor de gás

As medidas de detecção de gás da amostra STFO ($x=0,15$) foram realizadas sob a orientação do Prof. Khalifa Aguir durante o período de doutorado sanduíche do aluno no Laboratório de Microsensores da Universidade Aix-Marseille III, na cidade de Marselha, França.

Para a realização das medidas, as amostras foram depositadas sobre substratos de SiO₂/Si (1 μ m de SiO₂) contendo eletrodos interdigitados de Pt, como mostra a Figura 10. Os eletrodos interdigitados de Pt foram depositados nos substratos de SiO₂/Si através da técnica de sputtering pelo processo de litografia com um espaçamento de 50 μ m entre os eletrodos e uma espessura de 100 nm.

Figura 10 – Fotomicrografia de um substrato SiO_2/Si mostrando os eletrodos de Pt utilizado nos testes de detecção de gás.

As medidas de detecção de gases foram realizadas em uma câmara que permite o controle da temperatura de aquecimento da amostra investigada bem como a variação da concentração de diferentes gases. Neste trabalho, as amostras STFO foram expostas a 4 tipos de gases, ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH_3). A obtenção da linha de base foi realizada com o ar sintético (gás vetor) em um fluxo constante de $500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Para a realização das medidas com gás O_3 , utilizou-se uma lâmpada de UV para a oxidação das moléculas de O_2 provenientes da fonte de ar sintético ($500 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). A lâmpada de UV está armazenada em uma campânula fechada com abertura graduada e devidamente calibrada que permite a obtenção de concentrações do gás variando de 0,1 a 0,8 ppm.

Durante a execução das medidas de detecção, o gás (O_3 , NO_2 , CO ou NH_3) analisado foi colocado em contato com a amostra disposta sobre uma placa de aquecimento localizada no interior da câmara de medida. Esta placa de aquecimento é alimentada por uma lâmpada de Hg permitindo que a temperatura varie de 25 a 400°C .

A medida do valor da resistência elétrica da amostra STFO quando exposta aos diferentes tipos de gases (O_3 , NO_2 , CO e NH_3) foi realizada pela aplicação de uma corrente constante e uma tensão *dc* igual a 0,5 V com o auxílio de uma fonte HP4140B. A variação da resistência elétrica em função da temperatura e da exposição ao gás foi acompanhada em um microcomputador interfaceado ao sistema. A medida da resistência elétrica quando a amostra era exposta a um determinado gás foi realizada após o valor da resistência da amostra atingir um valor praticamente constante.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização estrutural, microestrutural e óptica de amostras da fase SrTiO_3 pura (STO) e do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO) sintetizados através do método hidrotermal assistido por microondas. Com a finalidade de melhor investigar as propriedades físicas e químicas da fase STO e STFO obtidas através do tratamento hidrotermal assistido por microondas, estas serão avaliadas em função *i*) do tipo de precursor do titânio, *ii*) do tempo de tratamento hidrotermal assistido por microondas, *iii*) e da concentração de ferro na solução sólida STFO. Finalmente, as amostras de composição STFO na forma de filme fino e espesso serão avaliadas em relação a sensibilidade a diferentes tipos de gases.

4.1. Amostras de composição SrTiO_3 (STO)

4.1.1. Influência do tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM) na obtenção da fase STO

Esta primeira parte do trabalho consistiu no estudo do efeito do tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM) na síntese da fase cristalina STO. Para isso, duas soluções precursoras STO foram preparadas utilizando como precursores o cloreto de estrôncio (SrCl_2) e o oxissulfato de Ti ($\text{TiOSO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot w\text{H}_2\text{O}$). Uma das soluções precursora não foi submetida ao tratamento HAM, enquanto a segunda solução foi tratada a 140°C por 10 minutos no sistema HAM. As soluções precursoras antes e após o tratamento HAM foram lavadas alternadamente com água destilada e álcool isopropílico e posteriormente secas em uma estufa a fim de obter uma amostra na forma de pó precipitado seco. Maiores detalhes sobre o procedimento de síntese foram descritos na Seção 3.2.1.

O processo de formação da fase STO foi avaliado através de medidas de difração de raios X (DRX) das amostras antes e após o tratamento HAM. Como mostra a Figura 11, o difratograma de raios X da amostra antes do tratamento HAM mostra a existência de

diferentes fases cristalinas que foram indexadas às fases SrTiO_3 (ICSD: 23076), SrCO_3 (ICSD: 15195), Sr(OH)_2 (ICSD: 1415801) e SrSO_4 (ICSD: 28055). Na Figura 12 são apresentados os difratogramas das amostras antes e após o tratamento HAM. Observa-se que após o tratamento HAM a 140°C por 10 minutos todas as reflexões foram indexadas a fase cúbica SrTiO_3 (ICSD: 23076) sem a presença de fases secundárias, mostrando que um curto intervalo de tempo de tratamento HAM é suficiente para obter a fase STO.

Este resultado mostra a eficiência bem como a alta cinética de formação da fase STO através do método HAM. Este resultado está em bom acordo com os da literatura aonde foi evidenciado que a utilização das microondas durante o tratamento hidrotermal leva a um aumento na cinética de cristalização através do aquecimento mais homogêneo da solução precursora, favorecendo a obtenção do composto em curtos intervalos de tempo. (MOREIRA et al., 2009a; BILECKA et al., 2010)

Figura 11 – Difratogramas de raios X da amostra STO antes do tratamento HAM.

Figura 12 – Difratomogramas de raios X das amostras STO antes e após o tratamento HAM a 140°C por 10 minutos.

A análise termogravimétrica (TG) das amostras STO antes e após o tratamento HAM é apresentada na Figura 13. Observa-se uma perda menor de massa para a amostra após o tratamento (6,5%) comparada à amostra antes do tratamento HAM (16%). Ahmed e colaboradores sintetizaram o óxido de manganês nanoestruturado pelo método hidrotermal e constataram que uma maior perda de massa antes do tratamento hidrotermal está associada ao processo de oxidação da fase $\text{Mn}(\text{OH})\text{O}$ nas fases MnO_2 e Mn_2O_3 . (MOHAMED et al., 2012) Desta forma, o tratamento HAM associado ao solvente (água) estaria favorecendo a oxidação dos cátions Sr^{2+} presentes nas fases secundárias, corroborando no processo de cristalização da fase STO.

Figura 13 – Análise termogravimétrica das amostras STO. (i) antes e (ii) após o tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM). Os valores indicados no gráfico correspondem à perda de massa de cada amostra dentro do intervalo de temperatura analisado.

4.1.2. Influência do tipo de precursor de titânio

A segunda parte do trabalho teve como objetivo verificar o efeito do tipo do precursor de titânio (Ti) sobre as propriedades estruturais, microestruturais, e ópticas das amostras STO obtidas pelo método HAM. Para isso, três diferentes precursores, tetracloreto, oxissulfato, e isopropóxido de titânio, foram utilizados na preparação de três diferentes soluções precursoras STO que foram tratadas termicamente no sistema HAM a 140°C por 10 minutos. Informações mais detalhadas sobre o procedimento de síntese foram descritas na Seção 3.2.1. As amostras STO foram denominadas como ST01 (tetracloreto de Ti), ST02 (oxissulfato de Ti) e ST03 (isopropóxido de Ti).

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das amostras ST01, ST02 e ST03. Para todas as amostras foram observados picos de difração correspondentes à fase cúbica SrTiO_3 (ICSD: 23076), sendo que picos associados à fase secundária SrCO_3 (ICSD: 15195) foram somente observados para a amostra ST03. O aparecimento da fase secundária SrCO_3 pode estar relacionada a utilização do precursor isopropóxido de Ti, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$,

que possui uma grande quantidade de átomos de carbono em sua composição, favorecendo assim a formação desta fase secundária. Resultado similar foi reportado por outros autores ao utilizar o isopropóxido de Ti na preparação do composto STO pelo método HAM. (MOREIRA, 2010; SOUZA et al., 2012)

Figura 14 – Difratomogramas de raios X das amostras STO sintetizadas pelo método HAM e tratadas a 140°C por 10 minutos. (i) ST01; (ii) ST02 e (iii) ST03.

A Figura 15 apresenta as micrografias das amostras ST01, ST02 e ST03 obtidas por microscopia eletrônica de varredura (FE-MEV). A análise da Figura 15(a) revela que a amostra ST01 é formada por partículas com formato esférico de aproximadamente 150 nm. A amostra ST02 é constituída por partículas aglomeradas na forma de cubos, e como mostra a Figura 15(b), tendem a arranjar-se formando uma partícula maior, em torno de 1,5 μm . A Figura 15(c) mostra que a amostra ST03 é formada por partículas de morfologia não definida e uma larga distribuição de tamanhos. Estes resultados mostram a possibilidade de controlar as características morfológicas das partículas da fase STO através da escolha adequada do precursor de Ti.

Figura 15 – Micrografias FE-MEV das amostras STO. (a) ST01, (b) ST02 e (c) ST03.

Apesar do formato esférico apresentado pelas partículas da amostra ST01, Figura 15(a), as micrografias desta amostra obtidas por MET e HR-MET apresentadas nas Figuras 16(a) e 16(b) revelam que estas partículas correspondem a uma estrutura tridimensional constituída por nanocristais, da ordem de 15 nm, orientados em uma mesma direção cristalográfica, confirmado a natureza mesocristalina destas estruturas tridimensionais. (COELFEN et al., 2005; NIEDERBERGER et al., 2006) Baseando-se na análise de uma região expandida da micrografia HR-MET, Figura 17(b), foi possível determinar uma distância interplanar igual a 0,28 nm, que em bom acordo com os resultados de DRX, foi relacionada ao plano cristalográfico (110) da estrutura cúbica da fase STO.

Os resultados obtidos por HR-TEM mostram que o processo de coalescência dos nanocristais da fase STO obtida através do tratamento HAM ocorre de maneira orientada, induzindo a eliminação da interface dos cristais adjacentes. Este mecanismo de crescimento bem como o de Ostwald ripening tem sido observado em vários tipos de compostos sintetizados pelo método hidrotermal. (NIEDERBERGER et al., 2006; RIBEIRO et al., 2007; DALMASCHIO et al., 2010; MOREIRA et al., 2011)

Figura 16 – (a) Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET), e (b) imagem de microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução (HR-MET) da amostra ST01.

A Figura 17 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) das amostras ST01, ST02 e ST03. As isotermas que apresentam um perfil similar foram, de acordo com as normas da IUPAC, (GREGG et al., 1982b) classificadas como tipo III. Além disso, observa-se a existência de um pequeno “loop” de histerese do tipo H3, característico de sólidos formados por partículas aglomeradas ou agregadas que originam estruturas tridimensionais (e.g., esferas, cubos) como as apresentadas na Figura 15. (SÁNCHEZ-VALENTE; et al., 2003; LI et al., 2011; LIU et al., 2011) Em relação à área superficial BET, a amostra ST03 apresentou um valor de $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ enquanto as amostras ST01 e ST02 apresentaram respectivamente $18 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Figura 17 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras STO. (a) ST01, (b) ST02, e (c) ST03.

O espectro FT-IR das amostras ST01, ST02 e ST03 são apresentados na Figura 18. Em todos os casos foi observada uma banda larga acentuada na região de $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Ti–O dentro do octaedro TiO_6 .

(LEITE et al., 1995) As bandas de absorção localizadas entre $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$, $2400\text{--}2280\text{ cm}^{-1}$ e em 1655 cm^{-1} são características de grupos OH, muito comuns em materiais sintetizados em meios aquosos, como o hidrotermal. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) A presença de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) foi constatada pela presença das bandas em 2496, 1467 e 1104 cm^{-1} , as quais são mais acentuadas para a amostra ST03. (LEITE et al., 1995) Apesar dos resultados de DRX indicarem a presença da fase SrCO_3 somente na amostra ST03 (Figura 14), os espectros de FT-IR das amostras ST01 e ST02 também revelaram a presença de bandas de baixa intensidade associadas aos modos vibracionais dos grupos carbonatos, possivelmente adsorvidos na superfície destas amostras.

Não foi identificada a presença de bandas ou picos associados a outras espécies iônicas, tais como NH_4^+ e SO_4^{2-} originadas a partir dos reagentes precursores, que revela a eficiência do processo de síntese e de lavagem.

Figura 18 – Espectros de infravermelho (FT-IR) das amostras ST01, ST02 e ST03. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

Os espectros de absorção óptica na região do UV-visível das amostras ST01, ST02 e ST03 são apresentados na Figura 19. A partir destes espectros foi possível estimar o valor da energia do gap óptico (E_{gap}) das amostras STO como sendo 3,3 eV (ST01), 3,2 eV (ST02), e 3,3 eV (ST03), estando o valor encontrado em bom acordo aos reportados na literatura. (LONGO et al., 2008; GRACIA et al., 2010)

Figura 19 – Espectros de absorção óptica das amostras ST01, ST02 e ST03. O valor do gap óptico (E_{gap}) estimado para cada amostra é indicado na figura.

A estrutura local das amostras ST01, ST02 e ST03 foi investigada através de medidas do espectro XANES na borda K do átomo de Ti, apresentados na Figura 20. A análise da região da pré-borda (4965 a 4980 eV) revela a presença de quatro transições denominadas de P1, P2, P3 e P4. A transição P1 tem como origem uma transição quadrupolar do orbital $1s(\text{Ti})$ para o $3d(t_{2g})$ (Ti), a transição P2 é principalmente devida a transição $1s(\text{Ti})$ para a $4p(\text{Ti})$, bem como da contribuição da transição $1s(\text{Ti})$ para os níveis $3d(e_g)$ (Ti) desocupados. (VRACAR et al., 2007; LONGO et al., 2008) As transições P3 e P4 estão associadas às transições de dipolo do nível $1s(\text{Ti})$ para o $4p(\text{Ti})$. (VEDRINSKII et al., 1998; VRACAR et al., 2007)

A análise da Figura 20 mostra a semelhança entre os espectros XANES, em especial na região da pré-borda. Além disso, as oscilações presentes na região da pós-borda (4985 a 5030 eV) também são muito similares, mostrando que não existe uma diferença significativa na estrutura local e a média distância ao redor do átomo de Ti.

Assim, de acordo com a análise dos espectros de XANES, pode-se afirmar que o tipo de precursor de Ti utilizado e consequentemente as diferentes características morfológicas não afetaram de forma significativa a estrutura local e a média distância do composto STO preparado pelo método HAM.

Figura 20 – Espectros XANES na borda K do Ti das amostras ST01, ST02 e ST03.

Na Figura 21 são apresentados os espectros de fotoluminescência (FL) das amostras ST01, ST02 e ST03, medidos a temperatura ambiente utilizando uma excitação de 350 nm ($\sim 3,5$ eV). A análise destes espectros mostra a presença de duas bandas de emissão, a primeira entre 400 e 600 nm ($3,1 - 2,1$ eV) e a segunda localizada em torno de 780 nm ($\sim 1,6$ eV), exceto para as amostras ST01 e ST03 na qual a emissão em 780 nm não foi observada.

A banda larga na região de 400 – 600 nm tem sido atribuída a existência de níveis eletrônicos adicionais dentro do *band-gap*. (GRACIA et al., 2010; SOUZA et al., 2012) A emissão FL nesta região tem sido usualmente observada em amostras cristalinas da fase STO obtidas por diferentes métodos de síntese, sugerindo que a origem desta emissão não está associada ao método de síntese. (ZHANG et al., 1999; ZHANG et al., 2000; DA SILVA et al., 2011; MOREIRA et al., 2012; SOUZA et al., 2012; YAMADA et al., 2013) Moreira e colaboradores investigaram as propriedades FL de nanoesferas de STO sintetizadas pelo método HAM. (MOREIRA et al., 2012) Baseados em estudos teórico/experimental, estes autores atribuíram a origem desta emissão FL à existência de diferentes tipos de distorções estruturais como defeitos superficiais próximos às bandas de condução e valência, defeitos relacionados aos orbitais $3d(\text{Ti})$ próximos à banda de condução e orbitais $2p(\text{O})$ próximos da banda de valência, e também à sobreposição entre os estados $3d(\text{Ti})$ e $2p(\text{O})$ em ambas as regiões. (MOREIRA et al., 2012)

Ni e colaboradores avaliaram as propriedades FL de nanopartículas de SrCO_3 obtidas pelo método hidrotermal convencional. (NI et al., 2011) Estes autores constataram no espectro FL, para uma excitação de 325 nm, a presença de 2 bandas de emissão em torno de 390 e 523 nm que foram atribuídas à presença de defeitos, e.g. vacâncias de oxigênio, criados durante o tratamento hidrotermal. (NI et al., 2011) Assim, apesar de Souza e colaboradores descartarem a contribuição da fase SrCO_3 no processo de emissão FL do composto STO, (SOUZA et al., 2012) a observação de uma atividade FL devido a presença da fase SrCO_3 não pode ser totalmente desconsiderada.

Baseado nas interpretações presentes na literatura bem como nas análises dos dados de DRX e FT-IR que revelaram a presença de uma maior quantidade da fase SrCO_3 para a amostra ST03, existe a possibilidade de que o aumento da intensidade FL na região de 400 - 600 nm possa também ser atribuído a uma contribuição da fase SrCO_3 , além da existência de outros tipos defeitos criados durante o tratamento hidrotermal assistido por microondas da amostra ST03.

Em relação à origem da banda localizada em 780 nm ($\sim 1,6$ eV), ao nosso conhecimento, esta é a primeira vez que ela é observada no composto STO. É importante destacar que esta banda foi somente observada na amostra STO preparada utilizando o precursor oxissulfato de Ti. Em amostras STO obtidas pelo método HAM onde foram utilizados os precursores tetracloreto de Ti e isopropóxido de Ti, a banda FL em 780 nm não foi observada. Portanto, é possível atribuir a observação desta banda à utilização do precursor oxissulfato de Ti que de alguma forma estaria gerando algum tipo de defeito responsável pela emissão FL nesta região.

De acordo com a literatura, a propriedade de FL dos titanatos cristalinos e/ou amorfos de composição ATiO_3 (A= Ba, Ca, Sr) tem sido relacionada à efeitos de ordem-desordem, tal como distorções ao redor do átomo de Ti, ou mesmo devido a presença de níveis eletrônicos intermediários dentro do *band-gap* criados devido a adição de impurezas, vacâncias atômicas no sítio do Ti e/ou Sr ou vacâncias de oxigênio. (GRACIA et al., 2010; ZHANG et al., 2012)

Apesar das análises de espectroscopia UV-vis e XANES revelarem respectivamente uma similaridade no valor do E_{gap} e na estrutura local ao redor do átomo de titânio para as amostras ST01, ST02 e ST03, possivelmente estas técnicas não sejam suficientemente sensíveis para identificar e/ou caracterizar os tipos de defeitos responsáveis pelo processo de emissão de FL.

Figura 21 – Espectros de fotoluminescência (FL) das amostras STO sintetizadas utilizando diferentes precursores de Ti. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 350 nm.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é considerada uma importante ferramenta para identificar a presença de diferentes tipos de defeitos, em especial vacâncias de oxigênio, as quais podem atuar como centros de emissão no processo de FL. (LONGO et al., 2008; DROUILLY et al., 2012)

Drouilly e colaboradores observaram através de medidas de RPE e FL que o tratamento térmico em atmosfera oxidante induz a diminuição da intensidade do sinal RPE e de FL, revelando a importância das vacâncias de oxigênio no processo de emissão FL de amostras cristalinas de ZnO obtidas por decomposição térmica. (DROUILLY et al., 2012) Longo e colaboradores realizaram uma investigação detalhada sobre as propriedades de FL do composto STO amorfo obtido pelo método dos precursores poliméricos e constataram através de medidas de RPE que o processo de emissão FL está associado à presença de vacâncias de oxigênio, existentes em complexos do tipo $TiO_5 \cdot V_o^{\bullet\bullet}$. (LONGO et al., 2008)

Os espectros de RPE das amostras ST01, ST02 e ST03 medidos a temperatura de 10 K são apresentados na Figura 22(a). Analisando os espectros de RPE é possível observar a presença de um sinal em torno de 3370 G, sendo este mais intenso para a amostra ST02 em relação as amostras ST01 e ST03. A Figura 22(b) apresenta em detalhe a região do sinal RPE,

onde é possível observar a presença de dois sinais de RPE para amostra ST02.

Zou e colaboradores sintetizaram amostras cristalinas de STO pura e dopada com nitrogênio (STO:N) pelo método de co-precipitação. (ZOU et al., 2012) Estes autores observaram a presença de um sinal de RPE em torno de 3350 G para ambas às amostras, sendo este mais significativo para a amostra STO:N, sugerindo uma maior concentração de vacâncias de oxigênio na amostra. (ZOU et al., 2012) Em relação a presença dos dois sinais de RPE para a amostra ST02, não encontramos na literatura nenhuma informação que nos auxilie na interpretação deste resultado. Um estudo mais detalhado está sendo realizado com o intuito de melhor compreender a origem destas bandas observadas nos espectros RPE destas amostras.

Figura 22 – (a) Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) das amostras ST01, ST02 e ST03 medidas a 10 K. (b) Detalhe da região do espectro de RPE de 3200 a 3580 G.

4.1.3. Influência do tempo de tratamento hidrotermal assistida por microondas (HAM)

Na sequência deste trabalho foi avaliado o efeito da variação do tempo de tratamento hidrotermal assistida por microondas (MAH) sobre as propriedades estruturais, microestruturais e ópticas da fase STO pura. Para isto, foram preparadas 5 soluções precursoras da fase STO utilizando o SrCl_2 e TiOSO_4 como precursores, sendo submetidas ao tratamento HAM por diferentes tempos. Estas amostras foram denominadas como STO10 (10 minutos), STO20 (20 minutos), STO40 (40 minutos), STO80 (STO80) e STO160 (160 minutos).

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X das amostras STO tratadas a 140°C variando o tempo de tratamento HAM de 10 a 160 minutos. Em todas as amostras foram identificados picos de difração correspondentes à fase cúbica perovskita do SrTiO_3 (ICSD: 23076). Além disso, somente no DRX da amostra STO40 foram identificados picos correspondentes à fase secundária SrCO_3 (ICSD: 15195).

Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras STO tratadas a 140°C utilizando diferentes tempos de tratamento HAM (10 a 160 minutos).

As propriedades microestruturais bem como a evolução morfológica das partículas da fase STO sintetizadas através do método HAM foram investigadas através de microscopia eletrônica de varredura (FE-MEV). A Figura 24 apresenta as micrografias FE-MEV das

amostras STO submetidas a diferentes tempos de tratamento HAM.

A Figura 24(a), que apresenta a micrografia da amostra STO10, mostra que neste caso cada partícula é formada de um grande número de pequenos cubos ($< 0,5 \mu\text{m}$) imperfeitos e aglomerados. Conforme as amostras são submetidas a um maior período de síntese (10 a 160 minutos), ocorre à auto-organização dos cubos de menor dimensão, originando a formação de cubos maiores ($> 1 \mu\text{m}$) e mais perfeitos, como mostra a Figura 24(e). Aparentemente, o processo de síntese HAM favorece uma melhor organização dos cubos ao invés do crescimento dos mesmos, e mesmo após 160 minutos verifica-se a existência de nanopartículas conectadas às superfícies dos cubos, Figura 24(e).

De acordo com a literatura, estes cubos mais bem definidos (Figura 24 c, d, e) seriam formados a partir dos nanocubos menores ou nanocristais primários (Figura 24 a, b), através do mecanismo de crescimento de coalescência orientada (CO) ou “*oriented attachment*”, originado por um processo de auto-organização. (CALDERONE et al., 2006) O mecanismo de CO é baseado na auto-organização espontânea dos nanocristais adjacentes, resultando no crescimento por coalescência de partículas sólidas que exibem a mesma orientação cristalográfica. (DALMASCHIO et al., 2010) O mecanismo de CO e o de Ostwald ripening têm sido considerados como os mecanismos de crescimento de cristais predominante durante a síntese hidrotermal e/ou solvotermal de diferentes materiais. (NIEDERBERGER et al., 2006; DALMASCHIO et al., 2010)

Figura 24 – Micrografias FE-MEV das amostras STO. (a) STO10, (b) STO20. (c) STO40, (d) STO80 e (e) STO160.

Na Figura 25 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) das amostras STO10, STO80 e STO160. Observa-se que o aumento do tempo de tratamento HAM não modificou o tipo de isoterma das amostras que de acordo com a classificação da IUPAC correspondem ao tipo III com um “loop” de histerese do tipo H3. (GREGG et al.,

1982) Como citado anteriormente, este tipo de isoterma é característica de compostos formados por agregados de partículas, (SÁNCHEZ-VALENTE et al., 2003; LI et al., 2011; LIU et al., 2011) em bom acordo com as micrografias FE-MEV das amostras STO. Além disso, foi observado que o aumento do tempo de tratamento HAM implicou no aumento da área superficial das amostras, de $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (STO10) para $28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (STO160). Apesar das amostras STO não exibirem uma alta área superficial BET comparada a materiais empregados na área de catálise (e.g. TiO_2 , CeO_2 , CuO), com área BET entre 180 e $270 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, (MASUDA et al. 2008; GAO et al., 2010; ZHANG et al., 2013) experimentos de fotodegradação indicaram que estas amostras STO obtidas através do método HAM exibiram uma melhor performance em relação à uma amostra comercial da fase STO. Os resultados de fotodegradação são apresentados no ANEXO B.

Figura 25 – Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras STO. (a) STO10, (b) STO80 e (c) STO160.

Os espectros de infravermelho (FT-IR) das amostras STO10, STO80 e STO160 são apresentados na Figura 26. As características dos espectros FT-IR das amostras STO são muito semelhantes, onde a presença da ligação metal-oxigênio em torno de 590 cm^{-1} corresponde à vibração do octaedro TiO_6 na rede cristalina da fase STO. (LEITE et al., 1995) Além disso, apesar das análises de DRX não identificar a presença da fase SrCO_3 para as respectivas amostras, picos associados à grupos CO_3^{2-} em 1770, 1464 e 1110 cm^{-1} foram observados em todos os espectros provavelmente devido a carbonatos adsorvidos na superfície das amostras. (LEITE et al., 1995)

Os picos de baixa intensidade em torno de 2355 cm^{-1} são atribuídos à ligação O–H sugerindo a existência de ligações de hidrogênio remanescentes. As bandas centradas em 3420 e 1650 cm^{-1} podem ser atribuídas à vibração stretching da ligação O–H proveniente da água adsorvida na superfície das partículas durante o tratamento hidrotermal. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013)

De acordo com a literatura, a presença de grupos OH na superfície das nanopartículas é a força motriz para o processo de coalescência ou agregação das partículas dando origem à formação dos cubos. (DANG et al., 2011; DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) Desta forma, a existência destas ligações está em bom acordo com o modelo proposto sobre a evolução morfológica dos cubos da fase STO.

Figura 26 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras STO obtidas através do método HAM. (i) STO10, (ii) STO80 e (iii) STO160. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

Espectros de absorção óptica na região do UV-visível das amostras STO10, STO80 e STO160 são apresentados na Figura 27. Para efeito de comparação, foi inserido o espectro de uma amostra comercial da fase STO fornecida pela empresa Sigma-Aldrich (5 μm), e denominada como STO-Comercial. A partir destes espectros foi possível estimar o valor da energia do gap óptico (E_{gap}) das amostras STO, sendo igual a 3,2 eV (STO10), 3,3 eV (STO80) e 3,3 eV (STO160). Observa-se que o aumento do tempo de tratamento HAM não modifica significativamente o valor de E_{gap} , estando os valores encontrados muito próximos ao da amostra STO-Comercial, 3,2 eV. Este resultado sugere que a obtenção da fase STO através do método HAM mesmo por um longo período de tratamento não favoreceu a criação de novos níveis eletrônicos dentro do *band-gap*. Um comportamento similar foi também verificado nas amostras da fase STO obtidas pelo método HAM e hidrotermal convencional com valores variando entre 3,2 e 3,5 eV. (SOUZA et al., 2012; PARK et al., 2013)

Figura 27 – Espectros de absorção óptica de três amostras representativas, STO10, STO80 e STO160 e da amostra STO-Comercial. O valor do gap óptico (E_{gap}) estimado para cada amostra é apresentado na figura.

Medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) das amostras STO foram realizadas na borda K do átomo de Ti com o objetivo de avaliar a existência de possíveis distorções estruturais ao redor dos átomos de Ti em função do tempo de tratamento HAM.

Na Figura 28(a) são apresentados os espectros de XANES da borda K do Ti das amostras STO tratadas a 140°C utilizando diferentes tempos de HAM. A análise da Figura 28(a) revela a presença de quatro transições, P1, P2, P3 e P4 que tiveram sua origem física descrita anteriormente.

A literatura dispõe de trabalhos que correlacionam a intensidade da transição P2 a distorções no octaedro TiO_6 . (VEDRINSKII et al., 1998; ITIE et al., 2007) No caso dos titanatos cristalinos como CaTiO_3 , EuTiO_3 e SrTiO_3 , a intensidade desta transição é menos acentuada em razão de sua estrutura centrossimétrica, ou seja, octaedros TiO_6 não distorcidos ou apresentando um baixo nível de distorção. Em contrapartida, a transição P2 torna-se mais pronunciada para compostos que possuem estrutura com menor grau de simetria local como, BaTiO_3 , PbTiO_3 . (VEDRINSKII et al., 1998) A análise da transição P2 das amostras STO revela que o aumento do tempo de tratamento HAM não modificou significativamente sua intensidade, sugerindo que a estrutura local das amostras permanece inalterada, mesmo após 160 minutos de tratamento HAM.

Para verificar a influência do tratamento HAM sobre a estrutura local das amostras STO, os espectros XANES de duas amostras representativas, STO10 e STO160, foram comparados ao espectro da amostra STO-Comercial, como mostra a Figura 28(b). Observa-se que a intensidade da transição P2 do espectro XANES das amostras STO10 e STO160 é muito maior comparada ao da amostra STO-Comercial, sugerindo que o octaedro TiO_6 das amostras obtidas pelo método HAM exibem um grau maior de desordem estrutural.

O aumento da intensidade da transição P2 observado em diferentes titanatos cristalinos tem sido atribuído a variações na simetria do Ti, ou seja, a existência de unidades pentacoordenadas TiO_5 nas amostras preparadas pelo método HAM, apesar da ordem estrutural a longo-alcance em amostras cristalinas estar associada a presença de unidades hexacoordenadas do tipo TiO_6 . (LONGO et al., 2008) Além disso, os espectros XANES das amostras STO10 e STO160 revelaram mudanças significativas nas transições P3 e P4 em relação à amostra STO-Comercial sugerindo uma perturbação na interação entre os octaedros TiO_6 vizinhos. (KRAYZMAN et al., 2006) Resultados similares foram observados por Moreira e colaboradores para amostras de BaTiO_3 , CaTiO_3 e SrTiO_3 também obtidas pelo método HAM utilizando diferentes tempos. (MOREIRA, 2010)

Figura 28 – Espectros XANES na borda K do Ti, (a) Amostras STO sintetizadas pelo método HAM por diferentes tempos, (b) Amostras STO-Comercial, STO10 e STO160. Detalhe da região da pré-borda.

A Figura 29(a) mostra o espectro EXAFS coletado a temperatura ambiente das amostras STO-Comercial, STO10 e STO160. Para cada curva, o sinal de EXAFS corresponde à soma das contribuições de várias esferas de coordenação. A fim de separar a contribuição de cada esfera de coordenação, foi feita a transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS de

cada amostra, como ilustrado na Figura 29(b).

A análise da TF do sinal de EXAFS das amostras STO (Figura 29b) revela a existência de vários picos, sendo o primeiro centrado em 1,5 Å correspondente à coordenação Ti–O, enquanto os subsequentes são atribuídos às demais esferas de coordenação do Ti–Sr, e Ti–Ti, bem como a efeitos de espalhamento múltiplo. (FISCHER et al., 1994) A presença de picos de segunda e terceira esfera de coordenação é característica de materiais cristalinos, confirmando o caráter cristalino das amostras obtidas pelo método HAM. (VRACAR et al., 2007) Quanto às características do primeiro pico da TF, observa-se uma menor intensidade para as amostras sintetizadas através do método HAM em relação à amostra STO-Comercial, sugerindo uma redução no número de átomos de oxigênio coordenados ao Ti ou um aumento da desordem local ao redor do átomo de Ti.

Com o intuito de avaliar estas possibilidades, o pico da TF referente à 1ª esfera de coordenação (Ti–O) foi selecionado e uma TF inversa foi empregada para obter o espectro EXAFS associado à primeira esfera de coordenação. A Figura 29(c) apresenta a comparação entre os espectros EXAFS calculado e experimental, enquanto os dados experimentais, N (número de vizinhos), R_{Ti-O} (distância média Ti–O), e σ^2 (fator de Debye-Waller) são apresentados na Tabela 4.1.

Figura 29 – Espectros EXAFS na borda K do Ti coletados a temperatura ambiente, (b) Respectivas transformada de Fourier e (c) Filtro do sinal de EXAFS da 1ª esfera de coordenação das amostras STO-Comercial, STO10 e STO160.

Tabela 4.1 – Parâmetros estruturais das amostras STO-Comercial, STO10 e STO160 obtidos a partir do ajuste da 1ª esfera de coordenação dos espectros EXAFS coletados na borda K do Ti.

Amostra	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ (Å ²)	R_{Ti-O} (Å)	ΔE_0 (eV)	FQ
STO-Comercial	5,6(5)	0,5(1)	1,952(4)	3.3(6)	0,7
STO10	4,8(3)	1,1(1)	1,954(8)	3,5(9)	1,0
STO160	4,7(3)	0,9(1)	1,948(7)	3,1(7)	1,2

FQ – Fator de qualidade.

ΔE_0 – Variação da energia da borda de absorção em relação ao padrão teórico utilizado na simulação.

Em bom acordo com a literatura, o ajuste do espectro EXAFS da amostra STO-Comercial revela que os átomos de Ti são coordenados por seis átomos de oxigênio, TiO_6 , com uma distância média R_{Ti-O} de 1,95 Å. (VRACAR et al., 2007) O ajuste das amostras STO10 e STO160 revela uma redução no valor de N , em torno de 5, apesar da distância R_{Ti-O} permanecer inalterada. Além disso, as amostras STO10 e STO160 apresentaram um valor do fator de Debye-Waller (σ^2) maior se comparado à amostra STO-Comercial. Desta forma, os resultados de EXAFS indicaram que o método de síntese HAM favorece a formação de uma estrutura local mais desordenada ao redor dos átomos de Ti, como observado anteriormente nos espectros XANES. Em relação à redução do número de coordenação do Ti das amostras obtidas através do método HAM, a identificação de unidades pentacoordenadas TiO_5 sugere a presença de vacâncias de oxigênio nas amostras STO.

A criação de vacâncias de oxigênio em compostos sintetizados pelo método hidrotermal tem sido comumente verificada. (DENG et al., 2007; YAO et al., 2010) Deng e colaboradores sintetizaram nanobastões de Sb_2O_3 pelo método hidrotermal e propuseram que a formação de vacâncias de oxigênio ocorre durante o processo de crescimento. (DENG et al., 2007)

A fim de melhor caracterizar as propriedades estruturais a curto e médio alcance das amostras STO, medidas de espectroscopia micro-Raman foram coletadas a temperatura ambiente. Os espectros micro-Raman das amostras STO preparadas pelo método HAM são apresentados na Figura 30. Assim como proposto pela literatura, o espectro Raman do STO cúbico não exibe modos vibracionais Raman ativo de primeira ordem em razão de sua

estrutura centrossimétrica. (YUZYUK, 2012) Como pode ser observado, o espectro da amostra STO-Comercial não exibe nenhum modo Raman ativo, confirmando os resultados de XANES e EXAFS de que esta amostra apresenta um menor grau de distorção local.

No que tange as características dos espectros micro-Raman das amostras STO obtidas através do método HAM, foi identificada a presença de picos Raman de primeira ordem localizados em 178, 271, 543 e 795 cm^{-1} , atribuídos aos modos TO2, TO3, TO4, e LO4, respectivamente. (MOREIRA et al., 2012; YUZYUK, 2012) O aparecimento destes modos vibracionais é atribuído à redução de simetria da estrutura cristalina da fase STO. Os modos Raman ativo de primeira ordem em 178 cm^{-1} correspondem a O–Sr–O, em 271 cm^{-1} ao modo de deformação O–Sr–O, em 543 cm^{-1} ao modo de deformação O–Ti–O e em 795 cm^{-1} ao modo de estiramento Ti–O–Ti. (MOREIRA et al., 2012; YUZYUK, 2012)

Estes resultados revelam que a estrutura cristalina das amostras STO tratadas termicamente pelo método HAM é fortemente influenciada pela rota de síntese empregada. Deste modo, o aparecimento de modos Raman ativo de primeira-ordem indica uma menor simetria a curta e média distância provavelmente induzida por distorções na estrutura local e/ou pela presença de vacâncias de oxigênio formadas durante o tratamento HAM. Estes resultados estão em bom acordo aos obtidos através das análises XANES e EXAFS que revelaram um maior grau de desordem estrutural ao redor do átomo de Ti das amostras STO sintetizadas através do método HAM.

Figura 30 – Espectros micro-Raman das amostras STO sintetizadas a 140°C utilizando diferentes tempos (10 a 160 minutos). O espectro da amostra STO-Comercial foi multiplicado por um fator 9 e inserido para efeito de comparação.

Baseado nos resultados microestruturais e nas caracterizações estruturais, é possível propor uma representação esquemática do mecanismo de formação dos cubos da fase STO em função do tempo de tratamento HAM, conforme mostra a Figura 31.

Figura 31 – Representação esquemática do processo de formação e organização dos cubos da fase STO. As micrografias FE-MEV foram inseridas para efeito de ilustração.

Na Figura 32 são apresentados os espectros de fotoluminescência (FL) das amostras STO tratadas a 140°C utilizando diferentes tempos de HAM. Analisando as características dos espectros de FL, identifica-se a presença de duas bandas de emissão, sendo a mais larga localizada entre 400 e 600 nm (3,1 – 2,1 eV) denominada como A, e a segunda banda centrada em 780 nm (1,6 eV) denominada como B.

A banda larga A é típica de materiais que exibem níveis eletrônicos intermediários dentro do *band-gap* onde o processo de relaxação ocorre ao longo de vários caminhos que envolvem níveis adicionais localizados abaixo da banda de condução 3d(Ti) e acima da banda de valência 2p(O), (ZHANG et al., 1999; ZHANG et al., 2000) como ilustrado na Figura 33. Além disso, observa-se que o aumento do tempo de tratamento HAM (10 a 160 minutos) favoreceu o aumento da intensidade FL sugerindo o aumento da concentração de centros emissores responsáveis pela emissão FL. (ZHANG et al., 2000; YAMADA et al., 2013)

Alguns trabalhos na literatura analisaram a influência do tempo de tratamento HAM sobre as propriedades FL do composto STO. (MOREIRA et al., 2012; SOUZA et al., 2012) Souza e colaboradores constataram uma significativa redução da intensidade FL em função do tempo de tratamento HAM (4 a 160 min). Apesar de não constatarem mudanças significativas

no valor de E_{gap} , estes autores sugeriram que a redução da emissão FL esteja relacionada à diminuição da concentração de defeitos. (SOUZA et al., 2012)

Como relatado anteriormente, não foi encontrado na literatura nenhuma informação sobre a origem da emissão FL da fase STO na região da banda B (~ 780 nm; 1,6 eV), para uma excitação de 350 nm. Este resultado sugere que esta emissão FL esteja associada a algum tipo de defeito específico que favorece a criação de novos níveis de energia localizados dentro *band-gap* que atuam como centros emissores, (ZHANG et al., 2000) nas amostras STO sintetizadas pelo método HAM e utilizando o oxissulfato de Ti. Como mostra a Tabela 4.2, à medida que o tempo de tratamento HAM aumenta, a concentração destes defeitos diminui e consequentemente menos níveis são formados levando a redução da intensidade FL.

Figura 32 – Espectros de fotoluminescência das amostras STO sintetizadas utilizando diferentes precursores de Ti. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 350 nm.

Figura 33 – Representação esquemática do processo de excitação e emissão FL das amostras STO.

Tabela 4.2 – Intensidade das duas bandas de emissão fotoluminescente (FL), *A* e *B*, das amostras STO excitadas com um comprimento de onda de 350 nm ($\lambda_{exc.}$).

Amostra	Intensidade FL da banda <i>A</i> (u. a.)	Intensidade FL da banda <i>B</i> (u. a.)
STO10	14	68
STO20	20	63
STO40	30	40
STO80	33	57
STO160	42	39

4.1.4. Influência de longos tempos de tratamento hidrotermal assistida por microondas (HAM)

Como foi comentado anteriormente, uma das vantagens apresentadas pelo tratamento hidrotermal assistida por microondas (HAM) é a obtenção de compostos cristalinos em curtos intervalos de tempo. (TOMPSETT et al., 2006; BILECKA et al., 2010) Como observado anteriormente pelas análises de DRX, mesmo nos casos de um curto tempo de tratamento HAM é suficiente para a cristalização da fase STO. Contudo, a fim de avaliar os efeitos de longos períodos de tratamento HAM sobre as propriedades microestruturais e ópticas da fase STO, duas soluções precursoras foram submetidas ao tratamento HAM a 140°C por 320 e 640 minutos, sendo denominadas como STO320 e STO640. Maiores detalhes sobre o procedimento de síntese foram apresentados na Seção 3.2.1. Para fins de comparação, a amostra STO10 (10 minutos) foi caracterizada juntamente com as amostras STO320 e STO640.

As micrografias FE-MEV das amostras STO10, STO320 e STO640 são apresentadas na Figura 35. A análise destas imagens revela que as amostras STO320 e STO640 são formadas por partículas com morfologia bem definida na forma de cubos, mostrando que mesmo longos tempos de tratamento HAM (10 a 640 minutos) não modificam a morfologia das partículas. Além disso, estes resultados são coerentes às observações relatadas anteriormente, onde foi verificado que aumento do tempo de tratamento HAM favorece uma melhor organização das partículas primárias (cubos menores) ao invés do crescimento dos cubos, como mostra a Tabela 4.3.

Figura 34 – Micrografias FE-MEV das amostras STO. (a) STO10, (b) STO320 e (c) STO640.

Medidas de espectroscopia fotoluminescente (FL) foram realizadas neste conjunto de amostras com o intuito de verificar o efeito de longos períodos de tratamento HAM sobre a propriedade FL das amostras STO.

Na Figura 35 são apresentados os espectros FL, para uma excitação de 350 nm, das amostras STO10, STO320 e STO640. Como constatado anteriormente para a série de amostras STO (STO10 a STO160), duas bandas de emissão FL foram identificadas, sendo a primeira entre 400 e 600 nm (banda A) e a segunda localizada em 780 nm (banda B). No que tange o comportamento da emissão FL da banda A, observa-se que esta é praticamente igual para as amostras STO10 e STO640, sugerindo que o aumento da intensidade de FL em função do tempo de tratamento HAM não apresenta a mesma tendência para maiores períodos de tratamento HAM (640 minutos). Em relação a banda B, também observa-se uma tendência de diminuição com o aumento do tempo de tratamento HAM, como mostra a Tabela 4.3.

Estes resultados sugerem que longos períodos de tratamento HAM (640 minutos)

favorecem uma diminuição na concentração de defeitos responsáveis pela emissão FL na região das bandas A e B das amostras STO.

Figura 35 – Espectros de fotoluminescência das amostras STO sintetizadas utilizando diferentes precursores de Ti. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 350 nm.

Tabela 4.3 – Intensidade fotoluminescente (FL) das amostras STO10, STO320 e STO640.

Amostra	Tamanho Médio das Partículas [†] (nm)	Intensidade FL da banda A (u.a.)	Intensidade FL da banda B (u.a.)
STO10	—	18	94
STO320	400	21	58
STO640	360	18	36

[†]valor obtido através da contagem de 100 partículas a partir das imagens de FE-MEV

Na Figura 36 são apresentados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) a temperatura de 10 K das amostras STO10, STO320 e STO640. A análise destes espectros revela a presença de dois sinais entre 3250 e 3500 G, cuja intensidade é maior para a amostra STO320. Como já foi comentado anteriormente, não encontramos na literatura

dados de RPE de amostras STO que apresentam duas bandas nesta região do espectro. Além disso, a variação da intensidade das bandas de RPE não apresenta uma correlação direta com a variação de intensidade observada nas medidas de FL destas amostras. Um estudo mais detalhado está sendo realizado com o intuito de melhor compreender a origem destas duas bandas observadas nos espectros RPE destas amostras.

Figura 36 – (a) e (b) Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para as amostras ST10, ST320 e ST640.

4.2. Amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO)

A Figura 37(a) apresenta os difratogramas de raios X das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,5$) tratadas a 140°C por 10 minutos pelo método hidrotermal assistido por microondas (HAM). Para as amostras com $0,0 \leq x \leq 0,4$, foram observados somente picos de difração correspondentes à estrutura cúbica da fase SrTiO_3 (ICSD: 23076), enquanto para a amostra $x=0,4$ foi também observado picos de difração de baixa intensidade da fase SrCO_3 (ICSD: 15195). Finalmente, o difratograma da amostra $x=0,5$ apresentou picos de difração associados às fases, SrTiO_3 (ICSD: 23076), SrCO_3 (ICSD: 15195) e FeTiO_3 (ICSD: 30667). Este resultado mostra que para uma concentração máxima de 40% mol de Fe, os íons de Fe foram incorporados homogeneamente na rede do STO formando uma solução sólida STFO.

Utilizando o método de reação de estado sólido, Brixner e colaboradores verificaram a formação desta solução sólida a partir do SrTiO_3 até a composição SrFeO_3 . (BRIXNER, 1968) Resultados similares foram obtidos para amostras nanoestruturadas STFO sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos. (DA SILVA, 2009) Comparado a estes resultados, o método HAM proporcionou um limite menor de solubilidade dos íons de Fe na rede da fase STO, possivelmente devido a predominância de íons Fe^{2+} que favorecem o aparecimento da fase FeTiO_3 , ao invés da fase SrFeO_3 .

A Figura 37(b) apresenta em detalhe uma região dos difratogramas de raios X correspondente ao plano cristalográfico (110). O pico associado à radiação $\text{CuK}\alpha_2$ foi observado somente na amostra $x=0,0$ devido ao maior tamanho das partícula nesta amostra. Além disso, a análise desta região mostra que o aumento da concentração de Fe deslocou o pico referente ao plano (110) para menores valores de 2θ . Este comportamento pode ser associado a uma modificação do parâmetro de rede das amostras causado pela substituição do Ti^{4+} pelo ferro.

Figura 37 – (a) Difrátogramas de raios X das amostras STFO sintetizadas através do método HAM tratadas a 140°C por 10 minutos. (b) Detalhe do deslocamento do pico de DRX (110) em função da quantidade de Fe.

A Figura 38 apresenta a variação do parâmetro de rede, a_0 , em função da quantidade de Fe para as amostras STFO obtidas pelo método HAM. Para efeito de comparação foi inserido o valor do parâmetro de rede de amostras STFO obtidas através do método dos precursores poliméricos, (DA SILVA, 2009) e reação de estado sólido. (BRIXNER, 1968) Como pode ser observado na Figura 38, o parâmetro de rede das amostras STFO obtidas através do método HAM apresenta um comportamento diferente em relação às mesmas amostras obtidas através dos métodos anteriormente citados.

A diminuição significativa do parâmetro de rede das amostras preparadas através do método dos precursores poliméricos e reação de estado sólido foi explicada como sendo principalmente devido a substituição do Ti^{4+} (raio iônico igual a 0,605 Å) pelos íons de ferro de valência +4 (0,585 Å). (BRIXNER, 1968; SHANNON, 1976; DA SILVA, 2009) Desta forma, o aumento do parâmetro de rede nas amostras obtidas pelo método HAM sugere que os íons de Fe possuem raio iônico maior que o Ti^{4+} , neste caso, íons Fe^{2+} ($r = 0,78$ Å) e/ou Fe^{3+} ($r = 0,645$ Å). (SHANNON, 1976). Entretanto, somente através dos resultados de DRX não é possível afirmar qual a valência dos íons de Fe, bem como se a substituição está ocorrendo somente no sítio do Ti^{4+} .

Figura 38 – Variação do parâmetro de rede, a_0 , das amostras STFO em função da quantidade de Fe. Sintetizadas pelo método: (i) hidrotermal assistido por microondas, (ii) precursores poliméricos,(DA SILVA, 2009) e (iii) reação de estado sólido. (BRIXNER, 1968)

O aumento do parâmetro de rede das amostras obtidas pelo método HAM pode ser considerado um resultado atípico, uma vez que se esperava que o parâmetro de rede diminuísse à medida que a quantidade de Fe aumenta, devido a diferença entre os parâmetros de rede da fase SrTiO_3 ($a_0 = 3,908 \text{ \AA}$) e da fase SrFeO_3 ($a_0 = 3,860 \text{ \AA}$). (GHAFFARI et al., 2012) Em amostras de STFO obtidas por reação de estado sólido e tratadas termicamente em atmosfera inerte com predominância de íons Fe^{3+} , Vracar e colaboradores observaram uma variação semelhante do parâmetro de rede a observada nas amostras HAM. (VRACAR et al., 2007)

Na Figura 39 são apresentadas as micrografias obtidas por FE-MEV das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas pelo método HAM bem como o espectro EDS da amostra $x = 0,25$. Assim como no caso da amostra STO pura, a análise das imagens FE-MEV das amostras STFO mostra a presença de partículas na forma de cubos. Contudo, como mostra a Tabela 4.4, o aumento da quantidade de ferro não modificou a morfogênese (desenvolvimento da forma) das partículas, levando somente a formação de cubos menores e mais bem definidos. Esta diminuição do tamanho dos cubos pode estar associada à segregação de ferro nas partículas.

Wu e colaboradores sintetizaram nanopartículas de $\text{TiO}_2 : \text{Fe}$ através do método sol-gel. (WU et al., 2012) Estes autores sugeriram que os íons de Fe afetam o número de sítios de adsorção disponíveis e/ou a energia superficial livre da partícula causando a redução da cinética de crescimento das partículas. (WU et al., 2012) Desta forma, no caso das amostras STFO, a presença de íons ferro estaria afetando a cinética de crescimento levando a formação de cubos menores (610 nm para $x = 0,05$ e 140 nm para $x = 0,4$) e mais bem definidos.

Alfredsson e colaboradores observaram uma variação significativa das características morfológicas quando o dopante adicionado possuía um raio iônico menor que o íon Ca^{2+} ($r = 1,34 \text{ \AA}$), como por exemplo o Fe^{2+} ($r = 0,78 \text{ \AA}$), favorecendo o crescimento dos monocristais de CaTiO_3 nas direções [021] e [111]. (ALFREDSSON et al., 2007)

A razão pela qual as amostras STFO sintetizadas através do método HAM não apresentam mudanças significativas em sua morfologia com a adição de ferro pode estar associada à substituição do Ti^{4+} ($r = 0,605 \text{ \AA}$) por íons de ferro que apresentam um raio iônico maior, Fe^{2+} ($r = 0,78 \text{ \AA}$) e/ou Fe^{3+} ($r = 0,645 \text{ \AA}$). (ALFREDSSON et al., 2007) Contudo, não pode ser desconsiderado o fato de que as nanopartículas obtidas pelo método HAM não serem monocristalinas. Além disso, a cinética de formação das nanopartículas pelo método HAM é muito mais rápida se comparada à cinética de formação dos monocristais de CaTiO_3 dopados com ferro preparados por Alfredsson e colaboradores, fazendo com que a forma que o dopante

é incorporado à matriz seja muito diferente. (ALFREDSSON et al., 2007)

Figura 39 – Micrografias FE-MEV das amostras STFO obtidas pelo método hidrotermal assistido por microondas e tratadas a 140°C por 10 minutos. (a) $x=0,0$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,1$; $x=0,25$; (d) $x=0,4$. (e) Espectro EDS da amostra $x=0,25$.

A Figura 40 apresenta as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em alta resolução da amostra $x = 0,4$. Apesar das imagens obtidas por FE-MEV (Figura 40) revelarem que a morfologia das amostras é do tipo cubo, a imagem de MET em alta resolução (HR-MET) apresentada na Figura 40(d) revela que os cubos são formados por agregados, os quais consistem de pequenos nanocristais com diâmetro de aproximadamente 5 nm.

Apesar dos cubos não apresentarem morfologia bem definida, o alinhamento ao longo de uma mesma direção cristalográfica sugere que estes cubos possuem características de um “monocristal”, confirmando a formação de mesocristais. (COELFEN et al., 2005) A exemplo das amostras STO, o mecanismo de crescimento das partículas de composição STFO também é o de coalescência orientada ou “*oriented attachment*” originado pelo processo de agregação orientada dos nanocristais primários. (NIEDERBERGER et al., 2006; DALMASCHIO et al., 2010)

Figura 40 – (a) e (b) Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), (c) e (d) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta-resolução (HR-MET) da amostra $x = 0,4$.

Na Figura 41 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) de duas amostras representativas do sistema STFO, $x=0,0$ e $x=0,4$. Conforme a classificação da IUPAC, as amostras STFO apresentam um perfil similar à isotermas do tipo III com um “loop” de histerese do tipo H3. (GREGG et al., 1982) Como citado anteriormente, materiais que exibem isotermas do tipo III são normalmente constituídos por partículas agregadas que dão origem a estruturas tridimensionais, neste caso estruturas com forma de cubos, como observado nas micrografias de MEV e MET. (LIU et al., 2011)

Além disso, observa-se que o aumento da concentração de Fe não causa modificações nas isotermas, sendo somente observado um aumento da área superficial BET devido ao menor tamanho das partículas, como mostra a Tabela 4.4.

Figura 41 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras STFO sintetizadas através do método hidrotermal assistido por microondas. (a) $x=0,0$, e (b) $x=0,4$.

Tabela 4.4 – Tamanho médio das partículas, área superficial, e tamanho médio de poros das amostras STFO sintetizadas através do método HAM.

x	Tamanho Médio das Partículas [†] (μm)	Área Superficial ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Tamanho de Poro ($\text{\AA}$)
0,0	—	37	121
0,05	0,61	32	150
0,1	0,28	58	98
0,25	0,31	121	72,1
0,4	0,14	238	93,0

[†] valor obtido através da contagem de 100 partículas a partir das imagens de FE-MEV.

A Figura 42 apresenta as medidas de espectroscopia de infravermelho (FT-IR) de três amostras representativas do sistema STFO ($x=0,0$; $0,25$; e $0,4$) obtidas através do método HAM. Em todos os espectros é observada uma banda larga no intervalo de $800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação metal-oxigênio, M–O (M= Ti, Fe), onde a vibração correspondente ao octaedro TiO_6 está localizada em 590 cm^{-1} e do octaedro FeO_6 em 570 cm^{-1} . (LEITE et al., 1995; WANG et al., 2004)

A presença de grupos carbonatos CO_3^{2-} foi identificada pela presença dos picos em 2490 , 1771 , 1451 , 1099 e 860 cm^{-1} . (LEITE et al., 1995) Apesar dos resultados de DRX identificarem a fase SrCO_3 somente para a amostra $x=0,4$, a presença destas bandas nas demais amostras deve-se à carbonatos adsorvidos na superfície das amostras. Os picos de baixa intensidade localizados entre $2380\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ correspondem à ligação O–H indicando a existência de ligações de hidrogênio remanescentes. (MOREIRA et al., 2012)

As bandas localizadas em torno de 3365 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} são atribuídas à vibração *stretching* da ligação O–H, as quais tem como origem a água adsorvida na superfície das partículas. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) Observa-se também uma pequena redução na intensidade destas bandas (3365 e 1650 cm^{-1}) que pode ser atribuída a uma diminuição no número de ligações de hidrogênio, as quais são geradas durante o processo de cristalização e formação das partículas das STFO. A presença de ligações de hidrogênio remanescentes após

a secagem das amostras tem sido comumente observada em amostras sintetizadas via tratamento hidrotermal, sendo estas as principais responsáveis no processo de auto-organização de diferentes nanoestruturas. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) Desta forma, a diminuição no número destas ligações de hidrogênio sinalizam que o processo de associação das partículas foi reduzido em razão do aumento da concentração de Fe.

Figura 42 – Espectros de infravermelho (FT-IR) de três amostras representativas STFO ($x = 0,0; 0,25; 0,4$). As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

A fim de compreender o efeito da adição de Fe sobre as transições eletrônicas das amostras STFO obtidas pelo método HAM, medidas de absorção óptica foram realizadas na região do ultravioleta-visível (UV-vis). A partir destas medidas foi possível estimar o valor da energia do *band-gap* óptico, E_{gap} , das amostras na forma de pó através das medidas de refletância difusa total.

Através dos espectros de absorbância das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) apresentados na Figura 43 é possível observar um deslocamento da borda de absorção para menores valores de energia com o aumento da quantidade de Fe, sugerindo a presença de defeitos na região do *band-gap*. (ORHAN et al., 2004)

É importante ressaltar que a adição de dopantes em semicondutores tem sido comumente utilizada com o objetivo de deslocar o valor de *band-gap* para a região do espectro visível, tornando por exemplo, estes materiais interessantes para aplicação na área de fotocatalise. (LIU et al., 2010) A redução do valor da energia do gap óptico E_{gap} (Figura 43f)

ocorre devido à substituição dos íons de Ti^{4+} pelos íons de ferro, induzindo a formação de um novo nível de energia dentro do *band-gap* abaixo da banda de condução. (ROTHSCHILD et al., 2006; CASTRO-LOPEZ et al., 2010)

Figura 43 – Espectros de absorção ótica das amostras STFO com diferentes quantidades de ferro. (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,1$; (d) $x = 0,25$, e (e) $x = 0,4$. (f) Variação do valor do gap óptico (E_{gap}) em função da quantidade de Fe.

As medidas de espectroscopia de absorção de raios X das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) foram realizadas na borda K do átomo de Ti, e na borda K do átomo de Fe.

Inicialmente, a fim de verificar se a substituição do átomo de Fe realmente ocorreu no sítio do Ti, o espectro EXAFS da amostra $x = 0,25$ foi medido e comparado a um espectro EXAFS teórico, obtido em duas situações: 1) para o átomo de Fe ocupando o sítio do Sr, i.e., $\text{Sr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{TiO}_3$, e 2) para o átomo de Fe ocupando o sítio do Ti, i.e., $\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$.

A Figura 44(a) apresenta a comparação dos espectros EXAFS experimental e teórico, enquanto a magnitude da transformada de Fourier $k^3\chi(k)$, TF, dos espectros EXAFS é apresentada na Figura 44(b). Como pode ser observado na Figura 44(a) e 44(b), o espectro EXAFS teórico e sua respectiva TF para o caso dos íons de Fe no sítio do Ti são muito similares ao espectro EXAFS experimental (e sua respectiva TF) e muito diferente no caso do espectro teórico obtido, supondo uma ocupação dos átomos de ferro no sítio do estrôncio. Analisando a TF, o primeiro pico corresponde à primeira esfera de coordenação, Fe–O enquanto que os demais picos estão relacionados às demais esferas de coordenação do Fe–(Sr, Ti, Fe), bem como aos efeitos de espalhamento múltiplo. (VRACAR et al., 2007)

Baseado nestes resultados é possível afirmar que os átomos de ferro ocupam preferencialmente o sítio do Ti^{4+} .

Figura 44 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ experimental e teórico e (b) magnitude da transformada de Fourier $k^3\chi(k)$ dos espectros EXAFS das amostras $\text{Sr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{TiO}_3$ e $\text{SrTi}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$.

Com o intuito de investigar o efeito da introdução do Fe sobre a estrutura local da fase SrTiO_3 , foi realizada uma análise detalhada dos espectros XANES e EXAFS na borda K do átomo de Ti, e do Fe para as amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas através do método HAM.

Os espectros XANES na borda K do Ti das amostras STFO apresentados na Figura 46 mostram que a vizinhança ao redor do átomo Ti é muito similar entre as amostras, exceto para a amostra $x = 0,4$ que apresenta uma pequena variação na região da pós-borda (4990 a 5040 eV).

Para uma melhor visualização, a Figura 45(b) apresenta os espectros XANES de uma amostra comercial de STO (STO-Comercial) e de três amostras STFO representativas ($x = 0,0$; $0,25$; e $0,4$). A região da pré-borda (4955 a 4980 eV) mostra a presença, como nos casos anteriormente analisados, de 4 transições eletrônicas denominadas de P1, P2, P3, e P4. A interação entre os octaedros, $\text{TiO}_6/\text{FeO}_6$, é indicada pela variação da intensidade das transições P3 e P4. (KRAYZMAN et al., 2006)

A análise da região da pré-borda indica um pequeno aumento da intensidade da transição P2 em função da concentração de Fe. Como citado na Seção 2.2.2, a área da transição P2 em compostos de estrutura perovskita é proporcional ao deslocamento médio do átomo de Ti em relação a sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 . (VEDRINSKII et al., 1998; FRENKEL et al., 2007) Esta correlação pode ser expressa pela Equação 4.1. (LEVIN et al., 2011)

$$A = \left(\frac{\delta_{Ti}^2}{a_0^{5.5}} \right) \quad (4.1)$$

onde A é a área integrada da transição P2, δ_{Ti} é o deslocamento do átomo de titânio a partir do centro do octaedro, e a_0 é o valor do parâmetro de rede da amostra.

Figura 45 – (a) Espectros XANES na borda K do Ti das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$). (b) Espectros XANES na borda K do Ti da amostra STO-Comercial e de três amostras representativas ($x = 0,0$; $0,25$; e $0,4$).

Considerando que a amostra STO-Comercial exibe uma estrutura perovskita ideal com o átomo de titânio no centro do octaedro, é possível estimar o deslocamento relativo do átomo de Ti em função da quantidade de Fe para as amostras STFO sintetizadas pelo método HAM.

Na Figura 46 é apresentada a variação do deslocamento relativo (δ_T) do átomo de Ti dentro do octaedro TiO_6 determinado através da análise da região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 45. Observa-se que o aumento da concentração de íons ferro

favoreceu a redução da simetria nas amostras STFO, ou seja, um maior grau de desordem no octaedro TiO_6 . Os valores de δ_{Ti} são apresentados na Tabela 4.5.

Figura 46 – Deslocamento relativo do átomo de Ti (δ_{Ti}) a partir de sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 m função do conteúdo de Fe. Os valores foram estimados a partir da análise dos espectros XANES na borda K do Ti.

A medida do espectro XANES tem sido também comumente utilizada para avaliar com uma boa precisão a valência do átomo absorvedor, em nosso caso, os íons de Fe, que podem apresentar valência 2+, 3+ e 4+. (REQUEJO et al., 2004; OLIMOV et al., 2006) Como pode ser observado na Figura 47(a), existe uma dependência da posição da borda de absorção com o estado de oxidação do Fe. Na Figura 47(b) são apresentados os espectros XANES na borda K do Fe das amostras STFO, em bom acordo com as análises de FT-IR, apresentam uma região de pré-borda característica de compostos hexacoordenados FeO_6 . (YAMAMOTO, 2008). As transições observadas na região da pré-borda denominadas como P1 e P2 são atribuídas à transição quadrupolar do nível $1s(\text{Fe}) \rightarrow 3d(\text{Fe})$, e às transições de dipolo $1s(\text{Fe}) \rightarrow 4d(\text{Fe})$. (VRACAR et al., 2007)

Para a determinação do estado de oxidação dos átomos de ferro nas amostras STFO obtidas pelo método HAM (Figura 47b), foi utilizado o método de integração proposto por Olimov e colaboradores. (OLIMOV et al., 2006) Maiores detalhes sobre este método foram descritos na Seção 3.4.7. A Figura 47(c) apresenta a curva de calibração obtida a partir da análise dos espectros XANES das diferentes amostras padrões de óxido de ferro utilizados,

FeO, Fe₂O₃, e Fe₃O₄, e o estado de oxidação do átomo de ferro nas amostras STFO obtidos a partir dos espectros XANES destas amostras.

Os resultados mostram um valor médio de oxidação de 2,3 nas amostras STFO correspondendo a uma mistura de estados de oxidação do Fe, ou seja, a presença de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ com uma predominância de íons Fe²⁺. De acordo com as condições de eletroneutralidade, pra cada íon Ti⁴⁺ substituído por um íon Fe²⁺ ou dois íons Fe³⁺, uma vacância de oxigênio deve ser formada.

Este resultado está em bom acordo aos obtidos através da técnica de DRX, Figura 38, que indicaram a existência de íons de maior raio iônico, ou seja, íons Fe²⁺ e/ou Fe³⁺. Por outro lado, a presença de íons Fe²⁺ e Fe³⁺ nas amostras obtidas neste trabalho se diferencia dos resultados existentes na literatura que reportam a presença de íons de Fe no estado de oxidação +3 e +4. (VRACAR et al., 2007; GHAFARI et al., 2012) Esta diferença pode estar relacionada ao processo de cristalização das amostras STFO no sistema HAM, o qual devido à rápida velocidade de cristalização e à baixa concentração de oxigênio em sua atmosfera favorecem a obtenção de amostras STFO contendo íons de ferro em um menor estado de oxidação.

Figura 47 – Espectros XANES na borda K do Fe: (a) amostras padrão de óxido de ferro (FeO , Fe_2O_3 , e Fe_3O_4) utilizadas no processo de calibração, (b) Amostras STFO sintetizadas pelo método HAM, e (c) estado de oxidação do Fe nas amostras STFO determinado através do método de integração.

Os espectros EXAFS na borda K do Ti das amostras STFO são apresentados na Figura 48(a). Com a finalidade de separar a contribuição de cada esfera de coordenação, foi realizada a transformada de Fourier (TF) do sinal de EXAFS de cada amostra, como ilustrado na Figura 48(b).

Figura 48 – (a) Espectros de EXAFS na borda K do Ti coletados a temperatura ambiente e (b) respectivas transformada de Fourier das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM.

Analisando as TF's das amostras STFO (Figura 48b), é possível verificar, além da primeira esfera de coordenação, a presença de picos correspondentes a segunda e terceira esfera de coordenação entre 2,5 e 4 Å, característico de materiais cristalinos. (VRACAR et al., 2007) Cada pico da TF está associado a uma esfera de coordenação, onde o primeiro é referente à 1ª esfera de coordenação Ti–O, enquanto os picos subsequentes correspondem às demais esferas de coordenação ao redor do átomo de Ti, bem como a efeitos de espalhamento múltiplo. (VRACAR et al., 2007)

A fim de obter informações estruturais quantitativas referentes à 1ª esfera de coordenação (Ti–O), o primeiro pico da TF (Figura 48b) foi selecionado e uma transformada de Fourier inversa foi realizada a fim de obter o espectro EXAFS associado à primeira esfera de coordenação Ti–O. O filtro do espectro de EXAFS foi ajustado aos dados experimentais com o auxílio dos programas computacionais ROUNDMIDNIGHT (MICHALOWICZ et al., 2009b) e FEFF8.2, (ANKUDINOV et al., 1998) os quais possibilitaram a obtenção dos parâmetros N (número de coordenação), R (distância média Ti–O), e σ^2 (fator de Debye-Waller), os quais são apresentados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros estruturais das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM obtidos a partir do espectro XANES (δ_{Ti}) e do ajuste da 1ª esfera de coordenação dos espectros EXAFS coletados na borda K do Ti.

x	δ_{Ti} (u. a.)	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ (Å ²)	R_{Ti-O} (Å)	ΔE_0 (eV)	FQ
STO-Comercial	0 [§]	5,6(5)	0,6(1)	1,955(5)	3,3(6)	0,7
0,0	0,017	5,1(3)	0,8(1)	1,958(6)	3,1(7)	0,5
0,05	0,018	5,4(3)	1,04(1)	1,952(4)	3,7(7)	0,3
0,1	0,020	5,3(4)	1,11(1)	1,950(6)	4,0(6)	0,7
0,25	0,027	5,4(5)	1,29(1)	1,937(7)	3,3(8)	1,1
0,4	0,045	5,0(3)	1,45(1)	1,929(5)	3,1(7)	0,4

§ assumindo sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 .

δ_{Ti} – Deslocamento relativo do átomo de Ti de sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 .

FQ – Fator de qualidade.

ΔE_0 – Variação da energia da borda de absorção em relação ao padrão teórico utilizado na simulação.

Baseando-se nos valores apresentados na Tabela 4.5, verifica-se que não há mudanças significativas em termos do número de coordenação dos cátions de Ti^{4+} , em torno de 5,5, como ilustrado na Figura 49(a). Como reportado anteriormente para a amostra STO pura, o tratamento HAM favorece a redução da simetria local do cátion Ti^{4+} , contudo não é possível desconsiderar que a diferença entre a valência dos íons ferro e Ti^{4+} também favoreça a diminuição de oxigênios coordenados aos átomos de Ti e consequentemente aumente a concentração de vacâncias de oxigênio.

No que tange a variação da distância interatômica Ti–O (R_{Ti-O}), observa-se uma redução significativa com o aumento da quantidade de Fe, como ilustrado na Figura 49(b). A diminuição da distância Ti–O está relacionado à variação do parâmetro de rede (Figura 38), visto o raio iônico maior dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} comparado ao Ti^{4+} . Além disso, ao analisar o comportamento da desordem estrutural, representada pelo fator de Debye-Waller (σ^2),

observa-se um aumento da desordem em função da quantidade de Fe, possivelmente correlacionada à redução da distância interatômica Ti–O, como mostra a Figura 49(b).

Figura 49 – Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise da 1ª esfera de coordenação dos espectros de EXAFS na borda K do átomo de Ti para as amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) sintetizadas pelo método HAM. (a) Número de coordenação em torno dos átomos de Ti. (b) Distância interatômica da ligação Ti-O e Fator de Debye-Waller correspondente às ligações Ti-O.

Os espectros de EXAFS ($k\chi(k)$) na borda K do Fe das amostras STFO ($x= 0,25$ e $0,4$) são apresentados na Figura 50(a) enquanto as respectivas TF são apresentadas na Figura 50(b). De maneira similar à realizada na análise dos espectros EXAFS obtidos na borda K do Ti, somente a 1ª esfera de coordenação foi isolada para a obtenção dos parâmetros estruturais. Como citado anteriormente, a 1ª esfera de coordenação corresponde aos átomos de O coordenados ao Fe, Fe–O, estando os picos subsequentes associados a contribuições de outras esferas de coordenação, Fe–Sr, Ti, Fe, além de efeitos de espalhamento múltiplo. (VRACAR et al., 2007)

Os dados obtidos a partir da análise da 1ª esfera de coordenação, Fe–O, são exibidos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Parâmetros estruturais das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM, obtidos a partir do ajuste da 1ª esfera de coordenação dos espectros de EXAFS para a borda K do Fe.

x	N	$\sigma^2 \cdot 10^{-2}$ ($\text{\AA}^2$)	$R_{\text{Fe-O}}$ ($\text{\AA}$)	ΔE_0 (eV)	FQ
0,25	6,1(3)	0,8(1)	1,972(6)	0,2(8)	1,6
0,4	6,2(3)	0,9(1)	1,975(4)	0,5(5)	0,8

FQ – Fator de qualidade.

ΔE_0 – Variação da energia da borda de absorção em relação ao padrão teórico utilizado na simulação.

Figura 50 – (a) Espectros de EXAFS para a borda K do Ti coletados a temperatura ambiente e (b) transformada de Fourier das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM. (c) Modelo representativo da estrutura cristalina do composto STFO.

Baseando-se nos valores apresentados na Tabela 4.6, observa-se que não ocorreu mudanças significativas em termos de número de coordenação do Fe, ~ 6 , na distância interatômica R_{Fe-O} , $\sim 1,975 \text{ \AA}$, e no fator de Debye-Waller σ^2 , $\sim 0,9 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^2$. Quanto aos íons Fe serem coordenados por 6 átomos de oxigênio, FeO_6 , este resultado é coerente ao obtido pela análise de espectroscopia FT-IR, e XANES na borda K do Fe que indicaram a coordenação octaédrica dos íons de Fe para todas as amostras STFO. Baseado nas análises do espectro EXAFS na borda K do átomo de Ti e do átomo de Fe, na Figura 50(c) é apresentado um modelo representativo da estrutura cristalina do composto STFO obtido pelo método HAM.

Em relação à distância interatômica Fe–O bem como a desordem estrutural σ^2 , não foram observadas variações significativas em função da quantidade de Fe. Vracar e colaboradores observaram comportamento similar em relação à ligação Fe–O em amostras STFO obtidas através do método de reação de estado sólido. (VRACAR et al., 2007)

A estrutura a curto e médio alcance das amostras STFO foi também investigada através da técnica de espectroscopia micro-Raman. A Figura 51 mostra os espectros micro-Raman das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) coletados a temperatura ambiente. A análise dos espectros Raman mostra que a intensidade das bandas presentes no espectro da amostra STO pura ($x= 0,0$) diminui de forma significativa a medida que a concentração de Fe aumenta, ocorrendo uma completa supressão das mesmas para a amostra $x= 0,4$.

Como sugerido pelas medidas de XAS, a substituição do Ti^{4+} pelos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} favoreceu o aumento da desordem da estrutura local, em especial, ao redor do átomo de Ti, além de sugerir a formação de vacâncias de oxigênio. Esperava-se que estes fatores causariam uma redução da simetria local do STFO, e por consequência intensificariam o aparecimento de bandas Raman de primeira ordem. De acordo com a literatura, a redução da simetria também pode ocorrer através, *i*) da transição estrutural (cúbica - tetragonal), *ii*) da aplicação de campo elétrico, *iii*) da preparação das amostras na forma de filmes finos. (YUZYUK, 2012)

Como discutido anteriormente, o espectro Raman da fase STO monocristalina a temperatura ambiente não apresenta modos vibracionais de primeira ordem em razão de sua simetria cúbica. (YUZYUK, 2012) Contudo, observou-se que a síntese HAM da fase STO causa uma maior distorção estrutural da rede cristalina. Assim, uma possível explicação para a diminuição da intensidade das bandas Raman nas amostras STFO em relação à amostra STO pura seria a existência simultânea de defeitos provenientes do tratamento HAM e aqueles

criados pela introdução dos íons de Fe, que estariam agindo em sentidos opostos.

Vracar e colaboradores investigaram através da técnica de espectroscopia Raman amostras STFO preparadas por reação de estado sólido. (VRACAR et al., 2007) Neste trabalho, os autores também não identificaram modos Raman nos espectros das amostras STFO ($\leq 0,5$) tratadas em atmosfera reduzida, no entanto, os autores não apresentaram argumentos científicos que explicassem este resultado. (VRACAR et al., 2007) Van Minh e colaboradores associaram a diminuição de intensidade dos modos Raman do composto STFO à interação entre os octaedros TiO_6 e FeO_6 . (VAN MINH et al., 2010)

Figura 51 – Espectros micro-Raman a temperatura ambiente das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) sintetizadas pelo método HAM.

Medidas de espectroscopia de fotoluminescência (FL) foram realizadas nas amostras STFO com o objetivo de verificar o efeito da adição de íons de Fe sobre a propriedade FL da fase STO. Na Figura 52 são apresentados os espectros de FL das amostras STFO coletados a temperatura ambiente e excitadas com um comprimento de onda $\lambda_{exc.}$ de 415 nm (~ 3 eV). Observa-se uma emissão FL na região do visível que é mais intensa para a amostra STO ($x=0,0$) comparada às demais amostras STFO, mesmo para pequenas concentrações de Fe ($x=0,05$).

Como sugerido pela análise de espectroscopia UV-vis, esta diminuição da intensidade FL pode ser associada ao processo de transferência de elétrons a partir do estado excitado

(banda de condução; BC) para novos níveis eletrônicos formados pela adição do Fe. (NAGAVENI et al., 2004) Contudo, a influência dos íons de Fe sobre o processo de emissão FL do STO ainda é pouco compreendida. Até o presente momento, não encontramos na literatura nenhuma publicação sobre os efeitos do Fe nas propriedades FL de amostras com estrutura perovskita como, BaTiO₃, CaTiO₃, PbTiO₃ e SrTiO₃.

Alguns trabalhos na literatura têm reportado a influência da adição de Fe nas propriedades FL do dióxido de titânio. (NAGAVENI et al., 2004; ZHANG et al., 2011) Nagaveni e colaboradores avaliaram as propriedades FL de nanopartículas de Ti_{1-x}Fe_xO_{2±δ} (x= 0,075) sintetizadas pelo método de combustão sólida. (NAGAVENI et al., 2004) Estes autores também observaram uma acentuada diminuição da emissão FL com aumento da concentração de Fe, e atribuíram este comportamento à interação metal-metal (Ti-Fe) que causa modificações na estrutura eletrônica do composto Ti_{1-x}Fe_xO_{2±δ}. Da mesma forma, Zhang e colaboradores também constatarem uma significativa redução da emissão FL de filmes nanoestruturados de TiO₂:Fe (0–4%) preparados pelo método sol-gel. (ZHANG et al., 2011) Esta redução da emissão FL foi atribuída a adição de íons de Fe, os quais favorecem a redução da energia de formação de vacâncias de oxigênio (V_o^0) e conduzem à formação de novas vacâncias de oxigênio (V_o) que podem redistribuir os estados eletrônicos da amostra com o objetivo de formar um estado doador. (ZHANG et al., 2011) Desta forma, as vacâncias de oxigênio (V_o^0) atuam como armadilha de elétrons da seguinte forma, $V_o^0 + e_{BC}^- \rightarrow V_o$, ou seja, o elétron é capturado por defeitos superficiais, e consequentemente a emissão FL é reduzida. (NAGAVENI et al., 2004; ZHANG et al., 2011)

Figura 52 – Espectros de fotoluminescência das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas através método MAH. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 415nm.

4.3. Avaliação do desempenho das amostras na forma de filme do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO) como sensor de gás

Como foi comentado anteriormente, as investigações sobre o desempenho de amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STFO) como sensores de gás tem se restringido à alguns tipos gases, em especial os hidrocarbonetos e ao oxigênio. (MEUFFELS, 2007; NERI et al., 2008) Nossa pesquisa teve como foco o estudo da sensibilidade das amostras STFO como sensor do ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH_3). Esses gases foram escolhidos pela sua importância de detecção em razão de suas toxidades e também pelo fato de estarem disponíveis no grupo de pesquisa do Prof. Khalifa Aguir (Equipe de Microsensores, Marselha, França) onde esta parte do trabalho de doutorado foi desenvolvida.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa, em colaboração com o Prof. Khalifa Aguir, desenvolveu pela primeira vez uma investigação sobre a aplicação do composto STFO como sensor de gás O_3 . (MASTELARO et al., 2013) Com o objetivo de melhor compreender as propriedades do composto STFO como sensor de gás, filmes finos de composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ (STFO15) foram preparados pela técnica de deposição por feixe de elétrons

(*electron beam deposition*; EBD) e enquanto filmes espessos de mesma composição foram obtidos através da preparação de suspensão dos pós cerâmicos. Maiores detalhes sobre a preparação dos filmes STFO15 foram descritos nas Seções 3.3.1 e 3.3.2. As amostras foram denominadas como STFO15-HAM (preparada a partir do pó obtido pelo método de síntese HAM) e STFO15-EBD preparada pela técnica de EBD. Maiores detalhes sobre o princípio de funcionamento de sensores são descritos no ANEXO C.

Inicialmente, a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-HAM foi analisada variando a temperaturas de 50 a 300°C, Figura 53(a). Na Figura 53(b) é apresentada a imagem FE-MEV do filme STFO15-HAM, confirmando a morfologia do tipo cubo da amostra. Além disso, como pode ser observado na Figura 53(a), o valor da resistência elétrica da amostra diminuiu de $4.10^8 \Omega$ (50°C) para $1.10^8 \Omega$ (300°C). O valor da resistência ao expor a amostra STFO15-HAM a diferentes tipos de gases e temperaturas de trabalho, não foi observada uma sensibilidade significativa a nenhum dos gases investigados (O_3 , NO_2 , CO e NH_3). De acordo com a literatura, as características microestruturais (e.g., tamanho de partícula, grau de aglomeração, porosidade, morfologia) desempenham papel importante sobre a sensibilidade, tempo de recuperação e seletividade do sensor de gás. (KOROTCENKOV, 2008; VOLANTI et al., 2013) Um estudo mais detalhado sobre as propriedades de detecção de gases deste tipo de amostra deverá ser realizado na sequência deste trabalho.

Figura 53 – (a) Variação da resistência elétrica do filme STFO15-HAM submetido a diferentes temperaturas de aquecimento. (b) Micrografias FE-MEV do filme STFO15-HAM tratado a 500°C .

Na sequência foi avaliado o desempenho da amostra STFO15-EBD ao gás ozônio (O_3). A imagem de microscopia de força atômica da amostra STFO15-EBD é apresentada no ANEXO D. A Figura 54 apresenta os resultados obtidos pela exposição da amostra STFO15-EBD ao gás O_3 . Com a finalidade de avaliar o efeito do tempo de exposição ao gás O_3 , a amostra foi aquecida a 260°C e exposta a uma concentração fixa de 0,8 ppm de O_3 por tempos variando de 15 a 120 s, como mostra a Figura 54(a). Observa-se que a amostra apresenta uma boa sensibilidade ao gás O_3 mesmo para um curto intervalo de tempo não atingindo o nível de saturação mesmo quando exposta por longos períodos de tempo. Desta forma, o tempo de exposição de 30 s foi escolhido por ser um intervalo de tempo relativamente curto e suficiente

para uma avaliação satisfatória dos experimentos.

A sensibilidade (S) da amostra STFO15-EBD foi avaliada em função da temperatura de trabalho ($T_{trab.}$). Para isso, a amostra foi exposta a 0,8 ppm de O_3 durante 30 s com a variando de $T_{trab.}$ 220 a 300°C. As curvas referentes a estas medidas são apresentadas no ANEXO E. Conforme mostra a Figura 54(b), a partir da análise destas curvas foi possível avaliar qual a temperatura de trabalho é observado o melhor valor da sensibilidade (S) e menor tempo de recuperação da amostra. No que tange o comportamento da sensibilidade, verifica-se a presença de um máximo em 260°C indicando ser esta a $T_{trab.}$ para a melhor performance da amostra no que tange a sensibilidade ao gás O_3 . Em relação ao tempo de recuperação, observa-se uma significativa redução com o aumento de $T_{trab.}$ mostrando que o processo de dessorção é mais efetivo a medida que a $T_{trab.}$ aumenta.

Baseado nestas informações, a temperatura $T_{trab.}$ foi mantida a 260°C e a amostra exposta a diferentes concentrações de O_3 (0,1 a 0,8 ppm), como mostra a Figura 54(c). Verifica-se que a amostra apresenta uma boa estabilidade e reprodutibilidade, uma vez que mesmo após sucessivas exposições, foi possível detectar uma pequena concentração de O_3 (0,1 ppm). Quanto ao comportamento do valor de S em função da concentração de O_3 , Figura 54(d), observa-se um aumento até 0,6 ppm e então uma estabilização para maiores quantidades de O_3 , sugerindo que a amostra atingiu um nível próximo a saturação em relação ao gás analisado. É importante frisar que, sensores de gás O_3 que apresentam sensibilidade para concentrações superiores a 1 ppm, são pouco atraentes comercialmente uma vez que, de acordo com estudos da Organização Mundial de Saúde, uma pessoa exposta a 0,1 ppm de O_3 durante 3 horas têm sua capacidade respiratória reduzida em 20%. (KOROTCENKOV et al., 2012)

Dentre os materiais óxidos que têm sido investigados como sensor de gás O_3 , o WO_3 , In_2O_3 , SnO_2 e ZnO têm apresentado grande potencial. (AGUIR et al., 2002; GOLOVANOV et al., 2005; KOROTCENKOV et al., 2007) Golovanov e colaboradores realizaram testes de detecção de gás O_3 em filmes nanoestruturados de In_2O_3 obtidos pelo método de spray-pirólise e verificaram para uma concentração de 0,5 ppm uma $T_{trab.}$ de 270°C e um tempo de recuperação de 100 s. (GOLOVANOV et al., 2005) Em outro trabalho, Korotcenkov e colaboradores investigaram filmes nanoestruturados SnO_2 depositados pelo método de camada iônica sucessiva “*successive ionic layer deposition*” como sensores de gás O_3 . Estes autores verificaram que as amostras exibiam uma boa sensibilidade a 1 ppm de O_3 quando aquecidas entre 250 e 300°C. (KOROTCENKOV et al., 2007)

Figura 54 – (a) Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBE a $260^\circ C$ exposta a 0,8 ppm de O_3 por diferentes tempos. (b) Sensibilidade e tempo de recuperação em função da temperatura de trabalho. (c) Variação da resistência elétrica a $260^\circ C$ para diferentes concentrações de gás O_3 . (d) Sensibilidade em função da concentração de gás O_3 .

As Figuras 55 e 56 apresentam os resultados obtidos para a amostra STFO15-EBD exposta ao gás dióxido de nitrogênio (NO_2). Como nos testes com o gás O_3 , o tempo de exposição da amostra STFO15-EBD ao gás NO_2 também foi avaliado. Na Figura 55(a) é apresentada a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a $260^\circ C$ exposta a 40 ppm de NO_2 durante 15, 30 e 60 s. Analisando a variação da resistência elétrica da amostra, verifica-se que após 30s é atingindo o nível de saturação da amostra ao gás NO_2 . Assim, este tempo de exposição foi escolhido para a realização das medidas de detecção do gás NO_2 .

A amostra STFO15-EBD foi exposta a uma concentração fixa de 40 ppm de NO_2 e submetida a diferentes temperaturas $T_{trab.}$. As curvas obtidas durante a realização destas

medidas são apresentadas no ANEXO F. A Figura 55(b) apresenta a variação da sensibilidade S e do tempo de recuperação em função da $T_{trab.}$. Quanto ao comportamento do valor de S , os resultados mostram que a maior sensibilidade ao gás NO_2 é obtida para uma $T_{trab.}$ de 260°C . Em relação ao tempo de recuperação, observa-se uma redução significativa de 220°C (116 s) para 240°C (28 s), e também uma pequena diminuição para temperaturas acima de 240°C .

Figura 55 – (a) Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a 40 ppm de NO_2 por diferentes tempos. (b) Sensibilidade e tempo de recuperação em função da temperatura de trabalho.

A Figura 56 apresenta a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a diferentes concentrações de NO₂ variando de 40 a 5 ppm. A análise da variação da resistência elétrica das amostras em função da quantidade de gás mostra que uma boa sensibilidade é observada com 5 ppm até a máxima de concentração de 40 ppm de NO₂. A análise do valor de S em função da concentração de NO₂ apresentada na Figura 56(f) mostra um aumento de S com a concentração de gás, sugerindo que o nível de saturação da amostra ainda não foi atingido.

Volanti e colaboradores investigaram nanoestruturas de CuO sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por microondas (HAM) como sensores de gás NO₂. (VOLANTI et al., 2013) Estes autores constataram para uma concentração de 50 ppm de NO₂ um bom desempenho para uma $T_{trab.}$ igual a 200°C, apesar do longo tempo de recuperação (6 a 10 minutos). (VOLANTI et al., 2013) Bai e colaboradores sintetizaram amostras de ZnO pelo método hidrotermal convencional e reportaram que para uma $T_{trab.}$ de 400°C foi necessário um tempo de 20 minutos para que a resistência elétrica da amostra de ZnO retornasse ao seu valor inicial, quando exposta a 40 ppm de NO₂. (BAI et al., 2011) Sharma e colaboradores depositaram filmes finos de SnO₂ pela técnica RF magnetron sputtering, sendo observada uma alta sensibilidade para 10 ppm de NO₂ a 100°C, ainda que necessário um longo tempo de recuperação, aproximadamente 30 minutos. (SHARMA et al., 2013)

Figura 56 – Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a diferentes concentrações do gás NO_2 . (a) 40 ppm, (b) 30 ppm, (c) 20 ppm, (d) 10 ppm e (e) 5 ppm. (f) Sensibilidade em função da concentração de gás NO_2 .

A amostra STFO15-EBD também foi submetida a testes de detecção com os gases CO e NH_3 , contudo, não foi detectada nenhuma resposta da amostra quando exposta a estes gases.

Baseado nas medidas de sensibilidade da amostra STFO15-EBD pode-se afirmar que a mesma apresenta uma boa potencialidade para ser aplicada como um sensor de gás O_3 e NO_2 .

Contudo, os resultados indicam uma boa sensibilidade para ambos os gases para uma temperatura de trabalho $T_{trab.}$ de 260°C. A seletividade é um dos parâmetros mais importantes de um sensor de gás, pois define a capacidade do sensor, quando exposto a uma mistura de gases, ser sensível a um tipo específico de gás. (PATIL, 2011) A avaliação da seletividade de um sensor é comumente realizada pela exposição do sensor a diferentes tipos de gases, mantendo fixa a $T_{trab.}$ e a concentração do gás. Com o intuito de avaliar qualitativamente a seletividade da amostra STFO15-EBD a 260°C foi realizada uma comparação do valor de S para a concentração de 0,8 ppm de O_3 (~ 20), de 5 ppm de NO_2 (~ 4,3) e nula (zero) para os gases CO e NH_3 . A Figura 57 apresenta a seletividade da amostra STFO15-EBD nestas condições. Os resultados mostram que a seletividade da amostra STFO15-EBD é muito maior ao gás O_3 comparada aos outros gases, evidenciando sua potencialidade para ser aplicada como sensor de gás O_3 .

Figura 57 – Seletividade ao gás O_3 em relação aos gases NO_2 , CO e NH_3 para a amostra STFO15-EBD a 260°C.

Capítulo 5

Conclusão

5.1. Conclusões finais

Os resultados obtidos durante a realização desta Tese mostraram a eficiência do método hidrotermal assistido por microondas (HAM) na obtenção da fase SrTiO_3 e de amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

No que tange a obtenção da fase SrTiO_3 , STO, em função do tipo de precursor de titânio empregado durante a síntese, a utilização do método HAM possibilitou a obtenção do composto STO apresentado diferentes morfologias.

Apesar da utilização de longos períodos de tratamento HAM (até 640 minutos), foi verificado que a formação da fase cristalina cúbica do STO ocorre a partir do tempo mínimo de 10 minutos. Ainda que as amostras STO obtidas apresentem uma estrutura cúbica, a análise dos resultados de XANES e EXAFS na borda K do Ti revelaram uma significativa distorção nos octaedros TiO_6 além da presença de unidades pentacoordenadas do tipo TiO_5 . Ainda em relação ao aumento do tempo de tratamento HAM, as análises de FE-MEV indicaram a formação de estruturas tridimensionais com morfologia na forma de cubos, formados através do mecanismo de coalescência orientada iniciada pela auto-organização dos cubos menores da ordem de 150 nm. Medidas de fotoluminescência (FL) das amostras STO revelaram a presença de duas bandas de emissão, sendo a primeira atribuída à presença de vacâncias de oxigênio formadas durante o tratamento HAM, enquanto a segunda, conforme as análises de RPE, pode estar relacionada a algum tipo de defeito proveniente do uso do precursor oxissulfato de titânio.

Ao nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que a solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, STFO, foi obtida através do método HAM. Até um limite de 40% de Fe, estas amostras apresentaram uma estrutura perovskita cúbica sem a presença de fases secundárias associadas a íons de ferro. Imagens de FE-MEV e HR-MET revelaram a formação de mesocristais com morfologia do tipo cubos. A exemplo das amostras STO, o crescimento dos mesocristais da fase STFO ocorreu através do mecanismo de coalescência orientada, iniciado pela agregação orientada dos nanocubos. Além disso, a adição de íons Fe à rede da fase STO não causou mudanças significativas nas propriedades morfológicas. Entretanto, a cinética de crescimento dos cubos foi afetada com a significativa redução do tamanho das partículas na forma de cubos.

A análise do espectro XANES na borda K do Fe identificou a presença de íons

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que ocupam preferencialmente o sítio do cátion Ti^{4+} . Esta substituição provocou a formação de defeitos (e.g. vacâncias de oxigênio) na região do *band-gap* das amostras do composto STFO, confirmado pela diminuição do valor do gap óptico das amostras. Além disso, medidas de EXAFS na borda K do Ti e do Fe revelaram um aumento da desordem estrutural ao redor do átomo de Ti bem como a redução do número de coordenação do Ti ($\sim 5,5$) sugerindo que as vacâncias de oxigênio estão associadas aos átomos de Ti.

No que tange as propriedades fotoluminescentes das amostras STFO, observou-se que a introdução de íons de ferro, mesmo em pequenas quantidades, reduziu significativamente a intensidade FL, provavelmente devido a grande concentração de defeitos que capturam os elétrons, reduzindo assim a emissão FL.

Medidas de detecção de gás indicaram que o filme fino depositado pela técnica de evaporação de feixe de elétrons (STFO15-EBD) exibiu uma boa sensibilidade aos gases investigados (O_3 e NO_2) ao contrário do filme espesso de mesma composição depositado por suspensão. Além disso, o filme STFO15-EBD mostrou-se promissor na aplicação como sensor de gás ozônio, exibindo uma baixa temperatura de operação bem como um rápido tempo de recuperação em comparação a outros compostos aplicados como sensor de ozônio.

5.2. Proposta para trabalhos futuros

- i) Estudar o efeito de outros parâmetros de síntese HAM sobre as propriedades microestruturais do SrTiO_3 , como a temperatura, a concentração de íons de Ti e/ou Sr, o pH da solução e o tipo de solvente (síntese solvotermal).
- ii) Realizar experimentos complementares de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para melhor compreender o mecanismo de fotoluminescência das amostras SrTiO_3 pura sintetizadas pelo método HAM.
- iii) Sintetizar o composto $\text{Sr}_{1-x}\text{A}_x\text{TiO}_3$ ($\text{A} = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{e Fe}$) pelo método hidrotermal convencional com o objetivo de verificar os estudos teórico/experimental de Alfredsson e colaboradores que reportaram a possibilidade de projetar a morfologia dos cristais formados. (ALFREDSSON et al., 2007)

- iv) Realização de cálculos teóricos que associados às caracterizações de absorção de raios X (XANES e EXAFS) contribuirão na melhor compreensão dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura eletrônica do composto SrTiO_3 .
- v) Realização de testes utilizando outros tipos de gases (e.g. etanol, acetona, vapor d'água), utilização de maiores temperaturas de trabalho, avaliação da concentração de Fe, modificação das características microestruturais (e.g. tamanho, morfologia) das amostras STFO sintetizadas com outros precursores de Ti.

REFERÊNCIAS

- 1) AGUIR, K.; et al. (2002). Electrical properties of reactively sputtered WO₃ thin films as ozone gas sensor. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 84, n. 1, p. 1-5.
- 2) ALFREDSSON, M.; et al. (2007). Dopant control over the crystal morphology of ceramic materials. **Surface Science**, v. 601, n. 21, p. 4793-4800.
- 3) ANDREASSON, B. P. (2009). **Oxygen vacancies in SrTiO₃: An X-ray absorption study**. (Doutorado). ETH Zurich, University of Gothenburg, Sweden, p.114.
- 4) ANDRÉS, J.; et al. (2011) **Photoluminescence: applications, types and efficacy; A fresh look at the structural, ferroelectric and photoluminescent properties in perovskites**. New York: Nova Science Publishers Inc.
- 5) ANKUDINOV, A. L.; et al. (1998). Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7565-7576.
- 6) ASSMANN, E.; et al. (2013). Oxide Heterostructures for Efficient Solar Cells. **Physical Review Letters**, v. 110, n. 7, p. 078701.
- 7) BAI, S.; et al. (2011). Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO₂ sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 110-116.
- 8) BEALE, A. M.; et al. (2009). Combined experimental and computational modelling studies of the solubility of nickel in strontium titanate. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 25, p. 4391-4400.
- 9) BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. (2009). Microwave Chemistry: Towards Predictable Nanoparticle Synthesis. **Chimia**, v. 63, n. 9, p. 581-581, 2009.
- 10) BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. (2010). Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374.
- 11) BLOKHIN, E.; et al. (2013). Theoretical modeling of the complexes of iron impurities and oxygen vacancies in SrTiO₃. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 11, p. 112913.

- 12) BOUKAMP, B. A. (2003). Fuel cells: The amazing perovskite anode. **Nature Materials**, v. 2, n., p. 294-296.
- 13) BRIXNER, L. H. (1968). Preparation and Properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-x/2}\text{O}_{x/2}$ System. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 4, p. 299.
- 14) BURNSIDE, S.; et al. (1999). Nanocrystalline mesoporous strontium titanate as photoelectrode material for photosensitized solar devices: Increasing photovoltage through flatband potential engineering. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 43, p. 9328-9332.
- 15) BYRAPPA, K.; YOSHIMURA, M. (2001). **Handbook of Hydrothermal Technology**: A technology for crystal growth and materials processing. New York: William Andrew Publishing.
- 16) CALDERONE, V. R.; et al. (2006). Size and shape control of SrTiO_3 particles grown by epitaxial self-assembly. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 6, p. 1627-1633.
- 17) CASTRO-LOPEZ, C. A.; et al. (2010). Fe-modified TiO_2 photocatalysts for the oxidative degradation of recalcitrant water contaminants. **Catalysis Today**, v. 157, n. 1-4, p. 119-124.
- 18) CHEN, C.; et al. (2001). Effects of precursors on hydrothermally synthesized SrTiO_3 powders. **Materials Research Bulletin**, v. 36, n. 12, p. 2119-2126.
- 19) CHEN, D.; et al. (2000). Hydrothermal synthesis of strontium titanate powders with nanometer size derived from different precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 9, p. 1261-1265.
- 20) CHOI, M.; et al. (2013). Anti-ferrodistortive-Like Oxygen-Octahedron Rotation Induced by the Oxygen Vacancy in Cubic SrTiO_3 . **Advanced Materials**, v. 25, n. 1, p. 86-90.
- 21) CLEVENGER, T. R. (1963). Effect of Fe^{4+} in the system $\text{SrFeO}_3\text{--SrTiO}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 46, n. 5, p. 207-210.
- 22) COELFEN, H.; ANTONIETTI, M. (2005). Mesocrystals: Inorganic superstructures made by highly parallel crystallization and controlled alignment. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 44, n. 35, p. 5576-5591.

- 23) DA SILVA, L. F.; et al. (2009) Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 < x < 0.1$) powders obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 97, n. 1, p. 173-177.
- 24) DA SILVA, L. F. (2009) **Síntese e Caracterização do Composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ Nanoestruturado**. (Mestrado) Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, p.98.
- 25) DA SILVA, L. F.; et al. (2011). An improved method for preparation of SrTiO_3 nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 125, n. 1-2, p. 168-173.
- 26) DALMASCHIO, C. J.; et al. (2010). Impact of the colloidal state on the oriented attachment growth mechanism. **Nanoscale**, v. 2, n. 11, p. 2336-2345.
- 27) DANG, F.; et al. (2011). Growth of monodispersed SrTiO_3 nanocubes by thermohydrolysis method. **CrystEngComm**, v. 13, n. 11, p. 3878-3883.
- 28) DE LA HOZ, A.; et al. (2005). Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 164-178.
- 29) DENG, Z. T.; et al. (2007). Orientated attachment assisted self-assembly of Sb_2O_3 nanorods and nanowires: End-to-end versus side-by-side. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 14, p. 5325-5330.
- 30) DONG, M. Y.; et al. (2011). Synthesis of cerium molybdate hierarchical architectures and their novel photocatalytic and adsorption performances. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 11, p. 5002-5009.
- 31) DONG, W.; et al. (2011). General approach to well-defined perovskite MTiO_3 (M = Ba, Sr, Ca, and Mg) Nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 10, p. 3918-3925.
- 32) DROUILLY, C.; et al. (2012). ZnO oxygen vacancies formation and filling followed by in situ photoluminescence and in situ EPR. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 40, p. 21297-21307.
- 33) EVARESTOV, R. A.; et al. (2003). Single impurities in insulators: Ab initio study of Fe-doped SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 67, n. 6, p.064101.

- 34) FARGES, F.; et al. (1997). Ti K-edge XANES studies of Ti coordination and disorder in oxide compounds: Comparison between theory and experiment. **Physical Review B**, v. 56, n. 4, p. 1809-1819.
- 35) FERGUS, J. W. (2007). Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 123, n. 2, p. 1169-1179.
- 36) FISCHER, M.; et al. (1990). X-ray-absorption spectroscopy on strontium titanate under high pressure. **Physical Review B**, v. 42, n. 13, p. 8494-8498.
- 37) FISCHER, M.; et al. (1994). Local disorder studied in SrTiO₃ at low-temperature by EXAFS spectroscopy. **Physical Review B**, v. 49, n. 18, p. 12451-12456.
- 38) FRENKEL, A. I.; et al. (2007). Origin of polarity in amorphous SrTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 21, p. 4.
- 39) FUJINAMI, K.; et al. (2010). Sub-10 nm strontium titanate nanocubes highly dispersed in non-polar organic solvents. **Nanoscale**, v. 2, n. 10, p. 2080-2083.
- 40) GAO, X.; et al. (2010). Preparation and characterization of CeO₂/TiO₂ catalysts for selective catalytic reduction of NO with NH₃. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 5, p. 465-469.
- 41) GHAFFARI, M.; et al. (2012). Investigation of local structure effect and X-ray absorption characteristics (EXAFS) of Fe (Ti) K-edge on photocatalyst properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ}. **Materials Chemistry and Physics**, v. 136, n. 2-3, p. 347-357.
- 42) GOLOVANOV, V.; et al. (2005). Experimental and theoretical studies of indium oxide gas sensors fabricated by spray pyrolysis. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 106, n. 2, p. 563-571.
- 43) GRACIA, L.; et al. (2010). A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO₃. **Chemical Physics Letters**, v. 493, n. 1-3, p. 141-146.
- 44) GREGG, S. J.; SING, K. S. W. (1982). **Adsorption, Surface Area and Porosity**. London: Academic Press.
- 45) HAENI, J. H.; et al. (2004). Room-temperature ferroelectricity in strained SrTiO₃. **Nature**, v. 430, n. 7001, p. 758-761.

- 46) HARA, T.; ISHIGURO, T. (2009). Oxygen sensitivity of SrTiO₃ thin film prepared using atomic layer deposition. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 136, n. 2, p. 489-493.
- 47) HORIKAWA, T.; et al. (2011). Capillary condensation of adsorbates in porous materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 1, p. 40-58.
- 48) HU, Y.; et al. (2006). Nanosized metal-oxide semiconducting SrTi_{1-x}O_{3-delta} oxygen gas sensors for low-temperature application. **Ieee Sensors Journal**, v. 6, n. 6, p. 1389-1394.
- 49) HWANG, H. Y. (2005). Perovskites - Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 803-804.
- 50) ITIE, J. P.; et al. (2007). High pressure XAS at the TiK edge on titanate perovskites. **Aip Conference Proceedings**, v.882, p.241-243.
- 51) JHUNG, S. H.; et al. (2007). Microwave effect in the fast synthesis of microporous materials: Which stage between nucleation and crystal growth is accelerated by microwave irradiation? **Chemistry-a European Journal**, v. 13, n. 16, p. 4410-4417.
- 52) JIN, G.; et al. (2011). Gas sensing property of perovskite SrTi_(1-x)Fe_(x)O_(3-delta) fabricated by thick film planar technology. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, n. 2, p. 1738-1741.
- 53) JIN, K. X.; et al. (2012). Tunable photovoltaic effect and solar cell performance of self-doped perovskite SrTiO₃. **Aip Advances**, v. 2, n. 4, p.042131.
- 54) JONSCHER, A. K. (1983). **Dielectric Relaxation in Solids** United Kingdom: Chelsea Dielectrics Press Ltd.
- 55) JUNG, W.; TULLER, H. L. (2009). Impedance study of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-delta} (x=0.05 to 0.80) mixed ionic-electronic conducting model cathode. **Solid State Ionics**, v. 180, n. 11-13, p. 843-847.
- 56) KAN, D. S.; et al. (2005). Blue-light emission at room temperature from Ar+-irradiated SrTiO₃. **Nature Materials**, v. 4, n. 11, p. 816-819.

- 57) KANEMITSU, Y.; YAMADA, Y. (2011). Light emission from SrTiO_3 . **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 248, n. 2, p. 416-421.
- 58) KAPPE, C. O. (2008). Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 6, p. 1127-1139.
- 59) KHOLKIN, A.; et al. (2008). Room temperature surface piezoelectricity in SrTiO_3 ceramics via piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 22, p.222905.
- 60) KIM, H.-S.; et al. (2010). Self-Assembled Single-Phase Perovskite Nanocomposite Thin Films. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 597-602.
- 61) KIM, H. S.; et al. (2011). Ferromagnetism in single crystal and nanocomposite $\text{Sr}(\text{Ti},\text{Fe})\text{O}_3$ epitaxial films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10364-10369.
- 62) KIM, Y. S.; et al. (2009). Localized electronic states induced by defects and possible origin of ferroelectricity in strontium titanate thin films. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 20, p.202906.
- 63) KOBORI, H.; et al. (2012). Magneto-resistance enhancement due to self-hole-doping in LaMnO_3 produced by low temperature heat treatment. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 400, n. 4, p. 042035.
- 64) KOMARNENI, S.; et al. (1992). Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405.
- 65) KOROTCENKOV, G.; et al. (2007). Ozone sensors on the base of SnO_2 films deposited by spray pyrolysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 679-686.
- 66) KOROTCENKOV, G. (2008). The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 61, n. 1–6, p. 1-39.
- 67) KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. (2012). Ozone measuring: What can limit application of SnO_2 -based conductometric gas sensors? **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 161, n. 1, p. 28-44.

- 68) KRAYZMAN, V.; et al. (2006). Effects of local atomic order on the pre-edge structure in the TiK x-ray absorption spectra of perovskite $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$. **Physical Review B**, v. 74, n. 22, p. 7.
- 69) LEITE, E. R.; et al. (1995). Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 . 1. Characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 143-152.
- 70) LENSER, C.; et al. (2011). Spectroscopic study of the electric field induced valence change of Fe-defect centers in SrTiO_3 . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 46, p. 20779-20786.
- 71) LEVIN, I.; et al. (2011). Local structure of $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ perovskite-like solid solutions and its relation to the band-gap behavior. **Physical Review B**, v. 83, n. 9, p. 8.
- 72) LI, C.; et al. (2004). Formability of ABO_3 perovskites. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 372, n. 1-2, p. 40-48.
- 73) LI, J. H.; et al. (2009). Simple synthesis and magnetic properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BaSO}_4$ multi-core/shell particles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 1, p. 140-144.
- 74) LI, J. Y.; et al. (2003). The origin of varistor property of SrTiO_3 -based ceramics. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 14, n. 8, p. 483-486.
- 75) LI, Q.; et al. (2011). Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 28, p. 10878-10884.
- 76) LI, Y.; et al. (2009). Titanate Nanofiber Reactivity: Fabrication of MTiO_3 (M = Ca, Sr, and Ba) Perovskite Oxides. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 11, p. 4386-4394.
- 77) LIU, X. J.; et al. (2011) Microwave-assisted synthesis of CdS-reduced graphene oxide composites for photocatalytic reduction of Cr(VI) . **Chemical Communications**, v. 47, n. 43, p. 11984-11986.
- 78) LIU, X. W.; et al. (2010). The preparation and characterization of tabular, pearlescent Fe-doped potassium lithium titanate. **Dyes and Pigments**, v. 84, n. 3, p. 237-241.

- 79) LONGO, V. M.; et al. (2008). Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 11.
- 80) MAIOROV, B.; et al. (2009). Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO_3 -doped $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. **Nature Materials**, v. 8, n. 5, p. 398-404.
- 81) MASTELARO, V. R.; et al. (2013). Ozone gas sensor based on nanocrystalline $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, n. 0, p. 919-924.
- 82) MASUDA, Y.; KATO, K. (2008). Nanocrystal assembled TiO_2 particles prepared from aqueous solution. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 9, p. 3213-3218.
- 83) MEIJER, G. I.; et al. (2005). Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 72, n. 15, p. 5.
- 84) MESQUITA, A.; et al. (2010). In situ X-ray diffraction studies of phase transition in $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. **Phase Transitions**, v. 83, n. 4, p. 251-262.
- 85) MEUFFELS, P. (2007). Propane gas sensing with high-density $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{(3-\delta)}$ ceramics evaluated by thermogravimetric analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 285-290.
- 86) MICHALOWICZ, A.; et al. (2009) MAX : Multiplatform applications for XAFS. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 190, p. 12034.
- 87) MOHAMED, K. A. ; et al. (2012). Hydrothermal synthesis of $\text{Mn}(\text{OH})\text{O}$ nanowires and their thermal conversion to (1D)-manganese oxides nanostructures. **Journal of Crystal Growth**, v. 358, p. 33-37.
- 88) MONTHOUX, P.; et al. (1991). Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 24, p. 3448-3451.

- 89) MOOS, R.; et al. (2009). Solid State Gas Sensor Research in Germany - a Status Report. **Sensors**, v. 9, n. 6, p. 4323-4365.
- 90) MOREIRA, M. L.; et al. (2009a) Structural and optical properties of CaTiO_3 perovskite-based materials obtained by microwave-assisted hydrothermal synthesis: An experimental and theoretical insight. **Acta Materialia**, v. 57, n. 17, p. 5174-5185.
- 91) MOREIRA, M. L.; et al. (2009b) Synthesis of Fine Micro-sized BaZrO_3 Powders Based on a Decaoctahedron Shape by the Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 2, p. 833-839.
- 92) MOREIRA, M. L. (2010). **Titanatos de alcalinos terrosos: a ordem associada à desordem**. (Doutorado) Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP. p.110.
- 93) MOREIRA, M. L.; et al. (2011). On the reversed crystal growth of BaZrO_3 decaoctahedron: shape evolution and mechanism. **CrystEngComm**, v. 13, n. 19, p. 5818-5824.
- 94) MOREIRA, M. L.; et al. (2012). Quantum Mechanics Insight on the Microwave Nucleation of SrTiO_3 Nanospheres. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 46, p. 24792-24808.
- 95) NAGAVENI, K.; et al. (2004). Structure and photocatalytic activity of $\text{Ti}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2+\delta}$ (M= W, V, Ce, Zr, Fe, and Cu) synthesized by solution combustion method. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 52, p. 20204-20212.
- 96) NERI, G.; et al. (2007). Resistive lambda-sensors based on ball milled Fe-doped SrTiO_3 nanopowders obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 126, n. 1, p. 258-265.
- 97) NERI, G.; et al. (2008). FeSrTiO_3 -based resistive oxygen sensors for application in diesel engines. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 134, n. 2, p. 647-653.
- 98) NI, S.; et al. (2011). Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of SrCO_3 . **Materials Letters**, v. 65, n. 4, p. 766-768.
- 99) NIEDERBERGER, M.; COLFEN, H. (2006). Oriented attachment and mesocrystals: Non-classical crystallization mechanisms based on nanoparticle assembly. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 8, n. 28, p. 3271-3287.

- 100) OHTA, H. (2007). Thermoelectrics based on strontium titanate. **Materials Today**, v. 10, n. 10, p. 44-49.
- 101) OHTOMO, A.; HWANG, H. Y. (2007). Growth mode control of the free carrier density in $\text{SrTiO}_{3-\delta}$ films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, p.083704.
- 102) OLIMOV, K.; et al. (2006). X-ray absorption near edge spectroscopy investigations of valency and lattice occupation site of Fe in highly iron-doped lithium niobate crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 22, p. 5135-5146.
- 103) ORHAN, E.; et al. (2004). Origin of photo luminescence in SrTiO_3 : a combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3879-3885.
- 104) PARK, N.-H.; et al. (2013). Solution synthesis and growth mechanism of SrTiO_3 mesocrystals. **CrystEngComm**, v. 15, n. 4, p. 679-685, 2013.
- 105) PATIL, A. (2011). **ZnO thick films Gas Sensor**: electrical, structural and gas sensing characteristics with different dopants. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co..
- 106) PELISSARI, P. I. B. G. B. (2012). **Síntese e caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados aplicados como sensor de gás ozônio**. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, p.116.
- 107) PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017.
- 108) RABUFFETTI, F. A.; et al. (2008). Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO_3 nanocubes at room temperature. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 17, p. 5628-5635.
- 109) RANGEL-HERNANDEZ, Y. M.; et al. (2009). One-step synthesis of fine SrTiO_3 particles using SrSO_4 ore under alkaline hydrothermal conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, p. 483-492.
- 110) REQUEJO, F. G.; et al. (2004). Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO_x Part II. XAFS characterization and its relationship with the catalytic properties. **Applied Catalysis a-General**, v. 266, n. 2, p. 147-153.

- 111) RIBEIRO, C.; et al. (2007). Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO_2 phase. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5871-5875.
- 112) ROTHSCILD, A.; et al. (2006). Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ solid solutions. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3651-3659.
- 113) SAHNER, K.; et al. (2007). Electrodeposited and sol-gel precipitated p-type $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ semiconductors for gas sensing. **Sensors**, v. 7, n. 9, p. 1871-1886.
- 114) SÁNCHEZ-VALENTE, J.; et al. (2003). Physicochemical and catalytic properties of sol-gel aluminas aged under hydrothermal conditions. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3583-3588.
- 115) SCHOOLEY, J. F.; et al. (1965). Dependence of superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO_3 . **Physical Review Letters**, v. 14, n. 9, p. 305.
- 116) SEGAL, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305.
- 117) SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n.1, p. 751-767.
- 118) SHARMA, A.; et al. (2013). Enhanced response characteristics of SnO_2 thin film based NO_2 gas sensor integrated with nanoscaled metal oxide clusters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, n. 0, p. 735-742.
- 119) SHI, W.; et al. (2013). Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714-5743.
- 120) SOUZA, A. E.; et al. (2011). Morphological and structural changes of $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ powders obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9, n. 1, p. 186-192.
- 121) SOUZA, A. E.; et al. (2012). Photoluminescence of SrTiO_3 : Influence of particle size and morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671-5679.

- 122) STEINSVIK, S.; et al. (1997). The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x=0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 6, p. 969-976.
- 123) THAMPI, K. R.; et al. (1998). Preparation of SrTiO_3 by sol-gel techniques for the photoinduced production of H_2 and surface peroxides from water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 84, n. 5, p. 1703-1712.
- 124) TOMPSETT, G. A.; et al. (2006). Microwave synthesis of nanoporous materials. **Chemphyschem**, v. 7, n. 2, p. 296-319.
- 125) VAN MINH, N.; DOAN, T. T. P. (2010). Dopant effects on the structural, low temperature Raman scattering and electrical transport properties in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 255-260.
- 126) VEDRINSKII, R. V.; et al. (1998). Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, n. 42, p. 9561-9580.
- 127) VOLANTI, D. P.; et al. (2013). The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1759-1766.
- 128) VRACAR, M.; et al. (2007). Jahn-Teller distortion around $\text{Fe}(4+)$ in $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\delta}$ from X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. **Physical Review B**, v. 76, n. 17, p. 12.
- 129) WALTON, R. I. (2002). Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 4, p. 230-238.
- 130) WANG, X. O.; et al. (2004). Fabrication and electrochemical properties of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 269, n. 2-4, p. 489-492.
- 131) WANG, Y.; et al. (2009). Formation of single-crystal SrTiO_3 dendritic nanostructures via a simple hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 8, p. 2519-2523.

- 132) WANG, Y.; FAN, H. J. (2011). $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ nanoparticles: Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric response. **Scripta Materialia**, v. 65, n. 3, p. 190-193.
- 133) WOOD, D. L.; TAUC, J. (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144.
- 134) WU, Q. P.; et al. (2012). Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated Ti^{4+} in Fe/TiO_2 Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 12, p. 7219-7226.
- 135) XU, H.; et al. (2006). Preparation of shape controlled SrTiO_3 crystallites by sol-gel-hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, n. 1, p. 159-164.
- 136) YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. (2010). Band-to-band photoluminescence in SrTiO_3 . **Physical Review B**, v. 82, n. 12, p. 121103.
- 137) YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. (2013). Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors. **Journal of Luminescence**, v. 133, n., p. 30-34.
- 138) YAMAMOTO, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? **X-Ray Spectrometry**, v. 37, n. 6, p. 572-584.
- 139) YANG, J.; et al. (2012). Stick-like titania precursor route to MTiO_3 (M = Sr, Ba, and Ca) polyhedra. **CrystEngComm**, v. 14, n. 8, p. 2959-2965.
- 140) YANG, Y.; et al. (2009). Structure study of single crystal BaTiO_3 nanotube arrays produced by the hydrothermal method. **Nanotechnology**, v. 20, n. 5, p. 055709.
- 141) YAO, B. D.; et al. (2010). Tailoring the luminescence emission of ZnO nanostructures by hydrothermal post-treatment in water. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 22, p. 223105.
- 142) YIN, J. F.; et al. (2013). Synthesis and applications of gamma-tungsten oxide hierarchical nanostructures. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 2, p. 759-769.

- 143) YUZYUK, Y. I. (2012). Raman scattering spectra of ceramics, films, and superlattices of ferroelectric perovskites: A review. **Physics of the Solid State**, v. 54, n. 5, p. 1026-1059.
- 144) ZHANG, C.; LIN, J. (2012). Defect-related luminescent materials: synthesis, emission properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 23, p. 7938-7961.
- 145) ZHANG, G. B.; et al. (2013). One-pot synthesis of mesoporous $\text{CuO}_x/\text{CeO}_2$ co-loaded $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ nanocomposites via surfactant-free solvothermal method for catalytic removal of soot under NO/O_2 . **Catalysis Communications**, v. 35, n., p. 105-109.
- 146) ZHANG, J. Z.; et al. (2011). Synthesis, surface morphology, and photoluminescence properties of anatase iron-doped titanium dioxide nano-crystalline films. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 28, p. 13096-13105.
- 147) ZHANG, W. F.; et al. (1999). Roles of defects and grain sizes in photoluminescence of nanocrystalline SrTiO_3 . **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 11, n. 29, p. 5655.
- 148) ZHANG, W. F.; et al. (2000). Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 70, n. 1, p. 93-96.
- 149) ZHANG, Z. Y.; et al. (2004). The preparation and electrical properties of SrTiO_3 -based capacitor-varistor double-function ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 32, n. 1-3, p. 367-370.
- 150) ZHENG, W.; et al. (2012). Glucose Modified Hydrothermal Synthesis of Perovskite Oxide Nanocrystals. **Rare Metal Materials and Engineering**, v. 41, n., p. 129-132.
- 151) ZHENG, Z. K.; et al. (2011). Facile synthesis of SrTiO_3 hollow microspheres built as assembly of nanocubes and their associated photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 358, n. 1, p. 68-72.
- 152) ZOU, F.; et al. (2012). Template-free synthesis of mesoporous N-doped SrTiO_3 perovskite with high visible-light-driven photocatalytic activity. **Chemical Communications**, v. 48, n. 68, p. 8514-8516.

ANEXO A – Técnica de espectroscopia de absorção de raios (XAS).

Nas últimas duas décadas, a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) tornou-se uma atraente técnica de caracterização utilizada em diversas áreas, como química, física, e ciências dos materiais, após os pesquisadores Dale Sayer, Edward Stern e Farrel Lytle formularem a teoria que permitiu a interpretação de resultados experimentais e que continua sendo utilizada até os dias atuais. (SAYERS et al., 1970)

Um dos grandes atrativos desta técnica está no fato de se tratar de permitir a investigação da estrutura a curto-alcance, ou seja, ela permite estudar em escala atômica e molecular a estrutura local ao redor do elemento químico selecionado dentro do material de interesse. (KONINGSBERGER et al., 2000; BUNKER, 2010) Além disso, ela também possibilita a investigação de espécies químicas em soluções ou em materiais desordenados (e.g. polímeros, cerâmicas e vidros), uma vez que ela não necessita de uma estrutura de longo-alcance na amostra, ao contrário da técnica de DRX. Assim, no caso de materiais cristalinos, fornece informações suplementares às obtidas por outras técnicas. (BUNKER, 2010)

O experimento de absorção de raios X (XAS)

Na Figura 1A é apresentado um diagrama esquemático de um experimento de absorção de raios X realizado no modo de transmissão. Inicialmente, o feixe de raios X originado a partir da fonte síncrotron é direcionado para um monocromador, composto por dois monocristais de Si paralelamente alinhados em um determinado ângulo θ em relação ao feixe incidente. (CONRADSON, 1998) Por meio da mudança de orientação dos dois monocristais é possível selecionar diferentes energias; de acordo com o limite de energia permitido pela fonte de luz síncrotron utilizada.

Figura 1A – Diagrama esquemático de um experimento de absorção de raios X utilizando uma fonte de luz síncrotron. (BUNKER, 2010)

A intensidade I_0 do feixe de fótons incidente é monitorada através de um detector (câmara de ionização) antes de incidir sobre a amostra. Uma amostra preparada adequadamente absorve entre 50 a 90% do feixe incidente, sendo o feixe transmitido (I) coletado pelo segundo detector posicionado após a amostra. (CONRADSON, 1998)

Quando os fótons de raios X atravessam uma amostra de espessura t , a intensidade incidente, I_0 , é reduzida devido à absorção da amostra. Esta redução pode ser definida pela relação dada na Equação 1A,

$$dI = -\mu(E)I dt \quad (1A)$$

onde $\mu(E)$ é o coeficiente de absorção linear em função da energia dos fótons. Por meio da realização de uma integral da Equação 1A é obtida a Lei de Lambert-Beer, Equação 2A,

$$I = I_0 e^{-\mu(E)t} \quad (2A)$$

onde I é a intensidade do feixe de fótons que atravessa uma amostra de espessura t , e I_0 a intensidade do feixe que incide sobre a amostra. (KONINGSBERGER et al., 2000) O coeficiente de absorção linear depende da densidade, massa atômica, número atômico, e da energia da amostra analisada. (BUNKER, 2010) O gráfico que relaciona o produto μ versus a energia do fóton incidente, E , é denominado de espectro de absorção de raios X (XAS).

A intensidade do espectro XAS apresenta uma leve diminuição em função da energia,

até que a energia dos fótons incidentes seja suficiente para excitar um elétron de um nível profundo do átomo para um estado excitado vacante ou contínuo, e então um “salto” abrupto é observado para maiores energias, como mostra a Figura 2A. (CONRADSON, 1998; BUNKER, 2010) Este salto é denominado de salto de absorção ou borda de absorção. Quando o elétron é excitado do nível $1s$, denominamos essa borda de absorção K e de borda L quando o elétron é retirado do nível $n=2$ e assim sucessivamente. É importante frisar que existem 3 bordas L , visto que o nível $n=2$ é dividido nos níveis $2s$ (borda L_1), $2p_{1/2}$ (borda L_2) e $2p_{3/2}$ (borda L_3). (NEVES, 2006)

Figura 2A – Espectro de absorção de raios X para as diferentes bordas de absorção. (CONRADSON, 1998)

A Figura 3A apresenta o espectro XAS na borda K do átomo de Ti de uma amostra cristalina de fase cúbica SrTiO_3 . Este espectro pode ser dividido em três regiões denominadas de pré-borda, XANES e EXAFS.

Figura 3A – Espectro de absorção de raios X de uma amostra da fase cristalina SrTiO_3 . (BEHRENS, 1992)

Na região da pré-borda que está localizada em torno de 2 a 10 eV antes da borda de absorção, observa-se a presença de estruturas de absorção de raios X relacionadas a transições de níveis internos ($1s$, $2s$, etc) para níveis externos parcialmente ou não preenchidos. A probabilidade da ocorrência da transição bem como a intensidade da absorção observadas na região da pré-borda são determinadas em parte pela simetria do átomo absorvedor. (NEVES, 2006) Além disso, alguns estudos revelaram que a posição e a intensidade da transição presente na região da pré-borda pode fornecer informações sobre o estado de oxidação e simetria do átomo absorvedor. (VEDRINSKII et al., 1998; YAMAMOTO, 2008)

A segunda região do espectro XAS é denominada de XANES “*X-ray Absorption Near-Edge Structure*” e está compreendida entre ± 50 eV ao redor da borda de absorção. Nesta região, os fotoelétrons têm uma energia cinética em torno de 50 eV, fazendo com que a

probabilidade de ocorrerem espalhamentos do fotoelétron com a vizinhança do átomo absorvedor seja alta. Por isso, o espectro XANES é muito sensível à geometria local do átomo absorvedor e sua análise mais complexa, não existindo uma equação de XANES. (CONRADSON, 1998; NEVES, 2006) As principais informações obtidas através da análise desta região do espectro são a simetria da estrutura local e o estado de oxidação do átomo absorvedor. (CONRADSON, 1998) Estas informações são obtidas de forma qualitativa, ou seja, através de comparações com amostras padrões previamente conhecidas. Entretanto, existem programas como o FEFF (ANKUDINOV et al., 1998) ou FDMNES (BUNAU et al., 2009) que permitem conseguir informações quantitativas através de simulações utilizando teorias *ab-initio*.

A terceira região do espectro é denominada de EXAFS “*Extended X-ray Absorption Fine Structure*” inicia em aproximadamente 50 eV após o pico da borda de absorção e estende-se para valores de até 1000 eV. Nesta região a energia cinética dos fotoelétrons é alta, por isso esta região é sensível à estrutura geométrica local ao redor do átomo absorvedor. No espectro EXAFS, devido à alta energia dos fotoelétrons ocorrem espalhamentos simples e múltiplos entre o átomo absorvedor e os átomos vizinhos contidos em uma determinada esfera de coordenação. (CONRADSON, 1998; BUNKER, 2010) A análise adequada da região de EXAFS permite identificar para cada esfera de coordenação o elemento vizinho, a distância média entre o átomo absorvedor 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 da estrutura local. (CONRADSON, 1998; KONINGSBERGER et al., 2000)

De maneira simplificada, Behnres e colaboradores ilustraram através de uma história em quadrinhos a física envolvida no processo de EXAFS, como mostra a Figura 4A. (BEHRENS, 1992)

Figura 4A – Ilustração da física envolvida no processo de EXAFS. (BEHRENS, 1992)

Origem do sinal de EXAFS

A origem do sinal de EXAFS pode ser descrita como a interferência da onda do fotoelétron emitida pelo átomo absorvedor e a onda retroespalhada pelos átomos vizinhos. (CONRADSON, 1998; BUNKER, 2010)

Por exemplo, se considerarmos um material monoatômico hipotético, o átomo absorvedor ou central deste material não possui nenhum átomo vizinho. Quando um fóton é absorvido pelo átomo, um fotoelétron é emitido na forma de onda a partir do átomo absorvedor, e então se observa o decaimento da intensidade do espectro após a borda de absorção, como ilustrado na Figura 5A(i). Entretanto, quando a absorção do fóton ocorre em um material constituído por vários átomos, ocorre o aparecimento de oscilações após a borda de absorção que se superpõem ao decaimento monotônico do espectro de absorção, como mostra a Figura 5A(ii). (CONRADSON, 1998)

Figura 5A – Espectro de absorção de raios X de um material hipotético constituído de (i) um átomo e (ii) vários átomos.

Estas oscilações observadas são denominadas de estrutura fina do espectro de absorção de raios X, EXAFS, são interpretadas como sendo o resultado entre a parte propagante da função de onda do fotoelétron e a porção dessa mesma função de onda retroespalhada pelos átomos vizinhos ao átomo absorvedor. (CONRADSON, 1998)

A parte da função de onda que é retroespalhada irá sofrer interferência com a própria onda emergente e o estado final do fotoelétron é dado pela resultante desse processo de interferência. Dependendo se a interferência é construtiva ou destrutiva, a amplitude total do estado final eletrônico será ampliada ou atenuada, modificando assim a probabilidade de absorção do fóton de acordo com a regra de ouro de Fermi. (NEVES, 2006) Através da variação da energia do fóton incidente e, consequentemente seu comprimento de onda, a fase relativa entre a onda emergente e a parte retroespalhada é modificada. Por isso, o coeficiente de absorção em função da energia do fóton, $\mu(E)$, alterna entre picos e vales, Figura 3A, correspondentes às interferências construtivas e destrutivas. (NEVES, 2006)

Equação de EXAFS

A função que descreve o sinal de EXAFS, $\chi(k)$, é definida como a parte oscilatória do coeficiente de absorção $(\mu - \mu_o)$ normalizada pela absorção atômica $(\Delta\mu_o)$,

$$\chi = \frac{\mu - \mu_o}{\Delta\mu_o} \quad (3A)$$

A absorção atômica (μ_o) consiste na absorção referente ao único átomo absorvedor, desconsiderando a perturbação proveniente dos átomos vizinhos.

Baseado em uma teoria de espalhamento simples do fotoelétron pelos átomos vizinhos, $\chi(k)$ é dado pela Equação 4A, (CONRADSON, 1998)

$$\chi(k) = \sum_{j=1}^N \left[\frac{N_j}{kR_j^2} f_j(\pi, k) S_0^2 \cdot e^{-2k^2\sigma_j^2} \sin(2kR_j + \Psi_j(k)) \cdot e^{\left(-\frac{2R_j}{\lambda}\right)} \right] \quad (4A)$$

$$\Psi_j(k) = 2\delta(k) + \phi_j \quad (5A)$$

onde,

k – módulo do vetor de onda do fotoelétron, dado por $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)}/\hbar$, onde E é a energia dos fótons, E_0 a energia de ligação do fotoelétron e m_e a massa do elétron;

$\chi(k)$ – coeficiente de absorção normalizado;

j – índice referente a cada esfera de coordenação do elemento químico estudado;

N_j – número de átomos vizinhos na j -ésima esfera de coordenação;

R_j – distância interatômica entre os átomos da j -ésima esfera de coordenação e o átomo absorvedor;

$f_j(\pi, k)$ – amplitude de retroespalhamento do fotoelétron pelos átomos vizinhos;

S_0 – fator de redução da amplitude devido aos processos multieletrônicos e espalhamentos inelásticos, assume valores típicos entre 0,7 e 0,9;

σ – desordem da esfera de vizinhos, denominado fator de Debye-Waller;

λ – livre caminho médio do fotoelétron;

$\Psi_j(k)$ – defasagem total produzida no processo de retroespalhamento;

$\delta(k)$ – defasagem devido ao átomo absorvedor;

ϕ_j – defasagem devido ao átomo da j -ésima esfera de coordenação;

Na maioria dos casos, a Equação 4A é utilizada considerando o processo de espalhamento simples, i.e., o fotoelétron é retroespalhado uma única vez por uma determinada esfera de coordenação e retorna ao átomo absorvedor. No entanto, em algumas circunstâncias, a análise correta dos dados experimentais requer a inclusão de espalhamentos múltiplos na descrição da região de EXAFS. (NEVES, 2006)

Os termos de amplitude e fase da Equação 4A são substituídos por funções efetivas. Essa é a base dos cálculos feitos através do programa computacional FEFF, (ANKUDINOV et al., 1998) utilizado nos cálculos realizados nesta Tese de doutorado.

Metodologia de análise dos dados de EXAFS

A análise do sinal EXAFS ($\chi(k)$) consiste em extrair os parâmetros estruturais como o número de coordenação ou número de vizinhos (N), distância interatômica (R) e o fator de Debye-Waller (σ^2) para a esfera de coordenação de interesse.

O primeiro passo na análise dos dados é a subtração da linha de base de absorção, μ_0 na Figura 6A(i), que tem sua origem na atenuação devido a fotoexcitação de elétrons menos ligados além de outros fenômenos como espalhamento elástico e Compton. Esta atenuação antes da borda possui um comportamento monotônico em função da energia. Para a subtração de μ_0 é feito um ajuste na região antes da borda estendendo-o para todo o intervalo medido. Normalmente é usada como curva de ajuste para μ uma função bem comportada, como um polinômio de grau 1. (NEVES, 2006)

Após a subtração de μ_0 é necessário separar o sinal EXAFS ($\chi(k)$) da absorção total. Para isso, subtrai-se do sinal toda a parte que chamamos de absorção atômica (μ_0). (NEVES, 2006) Na prática, as variações senoidais em ($\chi(k)$) são de frequência suficientemente alta em relação às variações em μ_0 , de tal forma que, ajustando-se a região de EXAFS por um polinômio de baixo grau o ajuste irá aproximar a μ_0 . Assim, a absorção atômica é ajustada por um polinômio de grau entre 3 e 5, e então subtraída. Esse passo da análise dos dados deve ser realizado com prudência, uma vez que o uso de uma função de ajuste inadequada pode distorcer o sinal de EXAFS, tendo como consequência a perda de informações. (NEVES, 2006)

O sinal de EXAFS ($\chi(k)$) é sempre apresentado em função do número de onda do fotoelétron k , como mostra a Figura 6A(ii). Desta forma, é necessário mudar a dependência do

espectro de função de energia do fóton para função do módulo do vetor de onda do fotoelétron. A relação entre k e a energia do fóton incidente é dada por $k = \sqrt{2m_e(E - E_0)/\hbar^2}$. Normalmente, estipula-se E_0 como sendo um ponto característico da subida da borda, adotando-se o mesmo critério para todos os espectros. (NEVES, 2006)

O sinal EXAFS obtido consiste na soma de contribuições de várias esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor, representada pela somatória na equação EXAFS (Equação 4A), i.e., $\chi(k)$ é dado pela soma de senóides de diferentes frequências. Para separar as contribuições de cada esfera de distância ou frequência, é feita uma transformada de Fourier (TF) do espectro apresentado na Figura 6A(ii). Dessa forma, o sinal EXAFS que tinha uma dependência em módulo do vetor de onda, i.e., no espaço recíproco, vem a ter uma dependência no espaço real. (KONINGSBERGER et al., 2000) Além disso, como o sinal EXAFS decai exponencialmente em k através do termo de Debye-Waller, usualmente, antes de passar pela TF, este sinal é multiplicado por um fator de peso em k (k^1 , k^2 e k^3). Isso é feito para que as oscilações ao longo de todo intervalo tenham aproximadamente a mesma amplitude e assim contribuam de maneira equivalente.

Figura 6A – Diferentes etapas na análise de dados de EXAFS. (i) Subtração da linha de base μ_0 e da borda absorção atômica μ . (ii) Sinal EXAFS extraído em k^3 em função do número de onda k . (iii) Transformada de Fourier do sinal EXAFS indicando o intervalo da primeira esfera de coordenação ao será realizada a transformada de Fourier inversa, apresentada em (iv).

A TF é feita de $-\infty$ a $+\infty$, apesar da medida possuir um intervalo limitado. Assim, ao efetuarmos a TF o decaimento abrupto das oscilações nos extremos do intervalo medido gera um ruído de alta frequência no sinal transformado. Os efeitos de borda, como são chamados, podem ser minimizados impondo-se uma função janela que tende a zero nos extremos. Além disso, é necessário definir cuidadosamente os extremos dos intervalos em pontos onde $\chi(k)$ cruza o zero, visto que, mesmo a utilização de uma janela suave, esta irá modificar o resultado da TF. Desta forma, é imprescindível que dados que serão comparados posteriormente sejam analisados da mesma maneira, com os mesmos pesos em k e mesmas janelas. Além disso, o intervalo Δk escolhido para a TF deve ser o mesmo para todos os espectros, visto que o intervalo em k modifica o resultado em R .

A Figura 6A(iii) apresenta a curva da TF, esta curva é uma pseudo Função de Distribuição Radial (pseudo-RDF) que define a probabilidade de se encontrar um átomo qualquer a uma distância R do átomo absorvedor, localizado em $R=0$. O termo *pseudo* se deve ao fato da escala R , exibida na Figura 6A(iii), não corresponder às distâncias interatômicas reais, visto que a função de fase $\Psi_j(k)$, presente na Equação 5A, não foi levada em consideração até o momento. O efeito da função de fase no espaço real é produzir um deslocamento ΔR , contudo essa correção pela função da fase é feita, geralmente, no passo seguinte da análise, que consiste no ajuste dos dados.

A obtenção dos valores dos parâmetros estruturais R , N e σ^2 é feita por um processo de filtro do sinal EXAFS proveniente da esfera de coordenação de interesse e então ajustar o sinal obtido usando a Equação 4A. Em outras palavras, é feita a TF inversa do intervalo que compreende o pico da TF referente à esfera de coordenação escolhida. Na Figura 6A(iii) é indicado o intervalo selecionado que corresponde a primeira esfera de coordenação. O resultado da TF inversa é o sinal EXAFS referente somente a esfera de coordenação, neste caso a primeira esfera, como mostrado na Figura 6A(iv). (NEVES, 2006)

Analizando a Equação 4A, vemos que além dos parâmetros estruturais, R , N e σ^2 , os parâmetros atômicos, $f_j(\pi, k)$ e $\Psi_j(k)$, também são desconhecidos. Portanto, antes do ajuste é necessário determinar esses parâmetros.

Existem duas maneiras de se obtê-los, através da medida de amostras padrões ou pela utilização de fases e amplitudes determinadas teoricamente. Uma amostra padrão consiste de uma amostra com estrutura conhecida, onde o átomo absorvedor e os átomos espalhadores são os mesmos da amostra estudada. Desta forma, determinando os valores de R e N para a amostra padrão é possível extrair os valores das funções $f_j(\pi, k)$ e $\Psi_j(k)$, através das relações,

$$A(k)_{exp} = [R^2(k) + I^2(k)]^{0,5} \quad (6A)$$

$$\Psi(k)_{exp} = \arctg \left[\frac{I(k)}{R(k)} \right] \quad (7A)$$

onde $R(k)$ e $I(k)$ são as partes real e imaginária da TF inversa. A função $A(k)$ na Equação 6A inclui $f(\pi, k)$ e todos os demais termos de amplitude (livre caminho médio e Debye-Waller) na Equação 4A e 5A. (NEVES, 2006)

Consideramos que as funções $A(k)$ e $\Psi_j(k)$ determinadas para a amostra padrão podem ser usadas para a amostra em estudo. A transferência das funções de fase e amplitude, i.e., o

quanto as funções extraídas do sinal da amostra padrão são similares às da amostra em estudo, será tanto melhor quanto mais próximas forem as estruturas dos dois sistemas. Como $A(k)_{\text{exp}}$ contem o termo de Debye-Waller da amostra padrão, o valor do fator de Debye-Waller (σ^2) encontrado para a amostra em estudo é na verdade um $\Delta\sigma^2$ relativo à amostra padrão. (NEVES, 2006)

No caso de determinados sistemas onde não existia nenhuma amostra para ser utilizada como padrão, cálculos teóricos são realizados para a obtenção dos termos $f(\pi, k)$, I e $\Psi(k)$. Como citado anteriormente, o programa utilizado para esses cálculos é o FEFF que tem se tornado uma ferramenta importante em simulações e análise de dados de absorção de raios X. (ANKUDINOV et al., 1998)

Após as funções de fase e amplitude serem determinadas, é feito o ajuste do sinal EXAFS, referente à esfera de coordenação desejada, para a obtenção do valor dos parâmetros estruturais como número de coordenação (N), distância interatômica (R) e o fator de Debye-Waller (σ).

REFERÊNCIAS

- 1) ANKUDINOV, A. L.; et al. (1998). Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. **Physical Review B**, v. 58, n. 12, p. 7565-7576.
- 2) BEHRENS, P. (1992). X-ray absorption spectroscopy in chemistry: II. X-ray absorption near edge structure. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 11, n. 7, p. 237-244.
- 3) BUNAU, O.; JOLY, Y. (2009). Self-consistent aspects of X-ray absorption calculations. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n., p. 345501.
- 4) BUNKER, G. (2010) **Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy**. Cambridge, UK: Cambridge University Press.
- 5) CONRADSON, S. D. (1998). Application of X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy to Materials and Environmental Science. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 7, p. 252-279.

- 6) KONINGSBERGER, D. C.; et al. (2000). XAFS spectroscopy; fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v. 10, n. 3-4, p. 143-155.
- 7) NEVES, P. P. (2006). **Caracterização Estrutural de Cerâmicas Ferroelétricas $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Zr}_{0,65}\text{Ti}_{0,35}\text{O}_3$ por Espectroscopia de Absorção e Difração de Raios X** Insituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, p.148.
- 8) SAYERS, D. E.; et al. (1970). Point scattering theory of X-ray K-absorption fine structure. **Advances in X-Ray Analysis**. San Diego: Springer Press.
- 9) VEDRINSKII, R. V.; et al. (1998). Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, n. 42, p. 9561-9580.
- 10) YAMAMOTO, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? **X-Ray Spectrometry**, v. 37, n. 6, p. 572-584.

ANEXO B – Experimentos de fotodegradação das amostras STO puras.

Os testes fotocatalíticos foram realizados em colaboração com o Prof. Waldir Avansi Jr (DF-UFSCar). Estes testes tiveram a finalidade de avaliar o desempenho fotocatalítico das amostras STO puras sintetizadas pelo método HAM na degradação do corante Rodamina B (RhB). A atividade fotocatalítica foi monitorada pela análise da degradação do corante RhB sob exposição de luz ultravioleta (UV). Além disso, para efeito de comparação foi utilizada uma amostra comercial de fase cristalina SrTiO_3 (5 μm ; Sigma–Aldrich), denominada STO-Standard.

Inicialmente, uma determinada quantia das amostras (225 mg.L^{-1}) foi imersa em 20 mL de uma solução do corante RhB (5 mg.L^{-1}). As amostras foram introduzidas no fotoreator com 6 lâmpadas de ultravioleta UV (TUV Philips, 15 W e uma intensidade máxima localizada em 254 nm). A decomposição fotocatalítica do corante RhB foi analisada com o auxílio de espectrofotômetro UV-vis (Shimadzu-UV-1601 PC) através da monitoração da intensidade do pico de absorção em 554 nm após diferentes períodos de exposição a irradiação UV. É importante frisar que antes dos testes as suspensões foram armazenadas por 24 horas em uma câmara fechada para avaliar a absorção do corante RhB. Contudo, nenhuma mudança significativa nas características do pico de absorção do corante RhB foi observada.

A Figura 1B apresenta as imagens de FE-MEV das amostras STO10, STO160 e STO-Standard. A análise destas imagens evidencia que as amostras STO10 e STO160 exibem morfologia do tipo cubos como discutido anteriormente, enquanto a amostra STO-Comercial possui uma morfologia não-uniforme.

Figura 1B – FE-MEV das amostras de STO. (a) STO10, (b) STO160 e (c) STO-Standard.

A atividade fotocatalítica das amostras STO10, STO160 e STO-Standard foi avaliada pela degradação do corante RhB, assumindo que a degradação corresponde a uma reação de pseudo-primeira ordem. (MOURAO et al., 2010; SOARES et al., 2011) A análise da Tabela 1B e da Figura 2B mostra que a amostra STO-Standard não exibe uma atividade fotocatalítica significativa. Em contrapartida, após 270 minutos foi observada uma significativa redução da concentração do corante RhB para as amostras STO10 (47%) e STO160 (59%).

Tabela 1B – Dados de fotodegradação (FD), extraídos da Figura 2B, e área superficial (A. S.) das amostras STO.

Amostra	FD	A. S. ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	k (min^{-1}).(10^{-3})	k^* (min^{-1}).($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).(10^{-3})
STO-Comercial	11	2	0,4	-
STO10	48	10	3,3	8,1
STO160	59	24	2,5	12,0

k – constante da velocidade de reação

$$k^* = k / A.S.$$

Figura 2B – (a) Fotodegradação do corante RhB (5mg.L^{-1}) sob exposição a irradiação UV. (b) Cinética de 1ª ordem das amostras STO.

A relação linear de 1ª ordem é elucidada pelo gráfico de $-\ln(C/C_0)$ em função do tempo de irradiação (t), sendo representado pela Equação 1B.

$$-\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = k \cdot t \quad (1B)$$

onde C é a concentração final do corante RhB, C_0 é a concentração inicial do corante RhB, k é valor da constante de velocidade de reação, e t o tempo de irradiação. (WEI et al., 2010)

Ao normalizar o valor da constante de velocidade de reação (k) pela área superficial (k^*), observa-se um aumento de k^* em função do tempo de síntese HAM, sendo este mais significativo para as amostras STO10 e STO160 comparado ao da amostra STO-Standard, como mostra a Tabela 1B.

De acordo com a literatura, a fase cristalina bem como as características microestruturais (tamanho, morfologia e grau de aglomeração) de um material são importantes fatores que podem influenciar sua atividade fotocatalítica. (MOURAO et al., 2010; DE MENDONCA et al., 2011) Desta forma, a obtenção de um material com grande potencial fotocatalítico requer que tais parâmetros sejam aprimorados.

Os resultados apresentados no decorrer deste trabalho indicaram que as amostras STO10, STO160 e STO-Standard não exibem diferenças significativas quanto à fase cristalina, microestrutura, e a energia do *band-gap*, sugerindo que estes fatores não são suficientes para explicar os resultados obtidos da fotodegradação. Contudo, os resultados de espectroscopia XANES e EXAFS (Figura 29 e 30) indicaram que um processo “quebra”, associado a efeitos de ordem e desordem, é responsável pela observação das propriedades fotocatalíticas das amostras sintetizadas pelo método HAM. A desordem estrutural local, presença de unidades pentacoordenadas do tipo TiO_5 , revelada pelas medidas de XANES e EXAFS pode ser relacionada a mudança da polarização entre os clusters distorcidos que são responsáveis pela ativação dos modos Raman de primeira ordem (Figura 31) e também de popular os estados eletrônicos excitados.

Baseado nestes resultados, é possível dizer que a observação de atividade fotocatalítica nas amostras STO puras sintetizadas pelo método HAM esteja relacionada à presença de estados eletrônicos de excitados que podem ser considerados como “*armadilhas*” durante o processo de fotocatalise. Estes resultados foram publicados e estão contidos no artigo, Luís F. da Silva e colaboradores, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013) 12386–12393.

REFERÊNCIAS

- 1) DE MENDONCA, V. R.; RIBEIRO, C. (2011). Influence of TiO₂ morphological parameters in dye photodegradation: A comparative study in peroxo-based synthesis. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 105, n. 3-4, p. 298-305.
- 2) MOURAO, H.; et al. (2010) Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis a-General**, v. 382, n. 2, p. 284-292.
- 3) SOARES, G. B.; et al. (2011). Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, v. 106, n. 3-4, p. 287-294.
- 4) WEI, X.; et al. (2010). Single-Crystal-like Mesoporous SrTiO₃ Spheres with Enhanced Photocatalytic Performance. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 93, n. 5, p. 1297-1305.

ANEXO C – Princípio de funcionamento de sensores resistivos.

Uma das maneiras de detectar a presença de um gás é através da mudança de sua condutividade elétrica, em função de sua interação com a atmosfera circundante. A temperatura de operação normal de sensores óxidos metálicos, denominados de resistivos, pode variar de 200 a 500°C. A temperatura de funcionamento ou de trabalho deve ser suficientemente alta para que as reações com o gás possam ocorrer em um tempo da ordem da resposta desejada e suficientemente baixa para evitar variações permanentes na estrutura do material. (KOROTCENKOV, 2007; PATIL, 2011) Com base no estudo de uma grande variedade de compostos óxidos, a alteração na condutividade na presença de gases é um efeito comum a diferentes tipos de materiais. Se a condutividade é muito elevada, sua mudança dificilmente ocorrerá e de forma semelhante, se a condutividade for muito baixa, dificilmente a mudança será detectada. Do ponto de vista prático, se uma amostra apresenta uma resistividade da ordem de 110 $\Omega \cdot \text{cm}$ em um intervalo de temperatura de 300 a 400°C, o material irá responder como um sensor de gás de forma adequada. O tipo de resposta (aumento ou diminuição da resistência) a um determinado tipo de gás (oxidante ou redutor) leva a uma classificação simples dos materiais sensores: tipo *p* ou *n*. Óxidos do tipo *p* apresentam um aumento da resistência na presença de gases redutores e uma diminuição da resistência quando expostos a gases oxidantes. Compostos óxidos do tipo *n* apresentam um comportamento oposto.

O mecanismo de detecção nos óxidos semicondutores está relacionado com a adsorção de espécies sobre sua superfície. Em temperaturas entre 100 e 500°C, o oxigênio adsorvido sobre o óxido semicondutor está em sua forma molecular (O^{2-}) ou atômica (O^-). A formação dos íons oxigênio adsorvidos na superfície conduz ao surgimento de centros de dispersão carregados negativamente. (MACIEL et al., 2003; PATIL, 2011) A região onde o movimento dos portadores está perturbado por estes centros, pode ser expressa pela camada de Debye (δ), (Figura 1C), sendo descrita pela Equação 1C,

$$\delta = \left[\left(\frac{\varepsilon k T}{q^2 n e} \right) \right]^{0,5} \quad (1C)$$

onde ε corresponde a constante dielétrica estática, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta, q a carga elétrica dos portadores e ne a concentração dos portadores. A

Figura 1C apresenta de forma esquemática o processo de adsorção de oxigênio antes e após a exposição de um sensor a um determinado tipo de gás. (MACIEL et al., 2003)

Figura 1F – (a) Íons oxigênio adsorvidos na superfície antes da exposição ao gás e (b) após exposição ao gás. A figura exemplifica o caso do SnO_2 nanoestruturado. (MACIEL et al., 2003)

Como pode ser observado na Figura 1C, o aumento da quantidade de íons adsorvidos na superfície do material implica no aumento da camada δ , e na redução da largura do canal (L_C), onde os portadores podem se movimentar sem qualquer influência da superfície carregada. Quando o gás é adsorvido, os íons oxigênio já adsorvidos na superfície são removidos pela reação com o gás, originando espaços onde $L_C=D$ na região do canal. Quando a concentração do gás aumenta, ocorre uma diminuição da concentração de oxigênio adsorvido na superfície do material, conseqüentemente, L_C também aumenta, aumentando a mobilidade dos portadores. Este efeito de atenuação da mobilidade, causada pela mudança de L_C , está relacionado ao tamanho da partícula, sendo mais notório no caso de materiais nanoestruturados. (GURLO, 2011; JIANG et al., 2012)

Características básicas dos sensores resistivos

i) Sensibilidade

Geralmente, a sensibilidade (S) de um gás é definida em função da percentagem de redução da resistência do sensor, Equação 2C,

$$S = \frac{R_a}{R_g} \times 100\% \quad (2C)$$

onde R_a é o valor da resistência inicial de equilíbrio no ar e R_g é a resistência na presença do gás analisado. Por conveniência, às vezes, a sensibilidade do sensor de gás é expressa pela razão da resistência no ar sobre a resistência na presença do gás no caso de gases redutores (R_a/R_g) e da resistência do gás sobre a resistência no ar (R_g/R_a) no caso de gases oxidantes. (KOROTCENKOV, 2007; PATIL, 2011)

ii) Temperatura de trabalho ou operação

A sensibilidade de um sensor resistivo é altamente dependente da temperatura de trabalho (T_{trab}), i.e., da temperatura em que o sensor é submetido para a realização da medida de detecção a um determinado tipo de gás. A Figura 2C apresenta a dependência da sensibilidade de um sensor à base de SnO_2 em função da T_{trab} , este comportamento é comumente observado para outros sensores resistivos. (GURLO, 2011; SIMON, 2012; SHARMA, 2013) É possível observar que a sensibilidade atinge um máximo para determinada T_{trab} , e então diminui rapidamente como aumento de T_{trab} . Este comportamento é devido à competição entre a baixa cinética de reação a baixas temperaturas e o aumento do processo de dessorção favorecido por maiores T_{trab} . (KOROTCENKOV, 2007; PATIL et al., 2011)

Figura 2C – Sensibilidade de um sensor a base de SnO_2 exposto a 10 ppm de NO_2 em diferentes temperaturas de trabalho, T_{trab} . (SHARMA, 2013)

iii) Seletividade

A seletividade é um dos parâmetros mais importantes de um sensor de gás, pois define a capacidade do sensor, quando exposto a uma mistura de gás, ser sensível a um tipo específico de gás. (PATIL, 2011) Por exemplo, um sensor de oxigênio que não mostra uma resposta a outros gases, tais como CO, CO₂ é considerado como seletivo.

$$Seletividade = \left(\frac{Sensibilidade\ do\ gás\ 1}{Sensibilidade\ do\ gás\ 2} \right) \quad (3C)$$

A seletividade do sensor é avaliada pela razão de sensibilidade entre o gás que é de interesse a ser detectado em comparação a outros gases que estão em concentrações e temperatura de trabalho equivalente. (PATIL, 2011)

iv) Estabilidade

A capacidade do sensor em fornecer o mesmo valor de resistência durante um longo período de tempo com ou sem a presença de um gás é denominado de estabilidade. A alteração da estabilidade do sensor pode ser atribuída a alguns fatores, como o envelhecimento, a instabilidade da temperatura, a contaminação ou mesmo a degradação do material ou mesmo a uma difusão gradual de metal do eletrodo para o filme podendo assim alterar a condutividade do um sensor. (KOROTCENKOV, 2007; PATIL, 2011)

v) Reprodutibilidade

Essa propriedade está relacionada à capacidade do sensor em fornecer a mesma resposta em medições sucessivas quando todas as condições operacionais e ambientais permanecem constantes. A reprodutibilidade é a capacidade do sensor em reproduzir a mesma resposta quando alguma das condições foi alterada. Por exemplo, após o desligamento do sistema de detecção e, posteriormente, após reiniciá-lo, um sensor reprodutível irá mostrar uma resposta semelhante à resposta da medida antes de ser desligado. (PATIL, 2011)

vi) Tempo de resposta e de recuperação

Consiste no tempo necessário para um sensor chegar a um valor de resistência estável. É geralmente expresso como o tempo no qual o sinal de saída atinge certa percentagem (e.g. 90%) do seu valor final. Enquanto, o tempo de recuperação é definido como o tempo que o sensor leva para apresentar novamente o mesmo valor de resistência após o fluxo de gás que estava sendo detectado ser interrompido. (KOROTCENKOV, 2007; PATIL, 2011)

REFERÊNCIAS

- 1) GURLO, A. (2011). Nanosensors: towards morphological control of gas sensing activity. SnO₂, In₂O₃, ZnO and WO₃ case studies. **Nanoscale**, v. 3, n. 1, p. 154-165.
- 2) JIANG, C.; et al. (2012). Facile synthesis of SnO₂ nanocrystalline tubes by electrospinning and their fast response and high sensitivity to NO_x at room temperature. **Crystengcomm**, v. 14, n. 8, p. 2739-2747.
- 3) KOROTCENKOV, G. (2007). Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? **Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology**, v. 139, n. 1, p. 1-23.
- 4) MACIEL, A. P.; et al. (2003). Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, p. 855-862.
- 5) PATIL, A. (2011). **ZnO thick films gas sensor: electrical, structural and gas sensing characteristic with different dopant**. Holanda: LAP LAMBERT Academic Publishing .
- 6) SHARMA, A.; et al. (2013). Enhanced response characteristics of SnO₂ thin film based NO₂ gas sensor integrated with nanoscaled metal oxide clusters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, n. 0, p. 735-742.
- 7) SIMON, Q.; et al. (2012). Ag/ZnO nanomaterials as high performance sensors for flammable and toxic gases. **Nanotechnology**, v. 23, n. 2, p.025502.

ANEXO D – Microscopia de força atômica do filme fino $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$.

A microestrutura da superfície do filme fino de composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ depositado através da técnica de evaporação por feixe de elétrons (STFO15-EBD) foi investigada através de um microscópio de força atômica (AFM) da Digital Instruments, Nanoscope IIIa. As medidas foram realizadas no modo contato (*tapping mode*) com pontas de prova triangulares de nitreto de silício. A rugosidade média superficial (*rms*) foi calculada utilizando um software disponível no equipamento, sendo o valor obtido igual a 9,2 nm.

Figura 1D – Imagem de microscopia de força atômica do filme fino $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ depositado através da técnica de evaporação por feixe de elétrons e tratado termicamente a 500°C por 4 horas.

ANEXO E – Testes de detecção de gás ozônio (O_3).

Figura 1E – Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD exposta a 0,8 ppm de O_3 utilizando diferentes temperaturas de trabalho (T_{trab}). (a) $T_{trab} = 220^\circ C$, (b) $T_{trab} = 240^\circ C$, (c) $T_{trab} = 260^\circ C$, (d) $T_{trab} = 280^\circ C$ e (e) $T_{trab} = 300^\circ C$.

ANEXO F – Testes de detecção de gás dióxido de nitrogênio (NO₂).

Figura 1F – Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD exposta a 40 ppm de NO₂ utilizando diferentes temperaturas de trabalho (T_{trab}). (a) $T_{trab} = 220^\circ\text{C}$, (b) $T_{trab} = 240^\circ\text{C}$, (c) $T_{trab} = 260^\circ\text{C}$, (d) $T_{trab} = 280^\circ\text{C}$ e (e) $T_{trab} = 300^\circ\text{C}$.

ANEXO G – Publicações decorrentes deste trabalho.

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, MÁRIO L. MOREIRA, JUAN ANDRÉS, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Novel $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **CrystEngComm**, 2012, 14, 4068-4073. (fator de impacto: 3,879)

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, MÁRIO L. MOREIRA, ALEXANDRE MESQUITA, LAURO J. Q. MAIA, JUAN ANDRÉS, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Relationship between crystal-shape, photoluminescence, and local structure in SrTiO_3 synthesized by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Nanomaterials**, 2012, 2012, 890397. (fator de impacto: 1,547)

- ❖ VALMOR R. MASTELARO, SERGIO C ZÍLIO, LUÍS F. DA SILVA, PEDRO I. PELISSARI, MARIA I. B. BERNARDI, JACQUES GUERIN, KHALIFA AGUIR. Ozone gas sensor based on nanocrystalline $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films. **Sensors and Actuators B - Chemical**, 2013, 181, 919-924. (fator de impacto: 3,535)

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, JUAN ANDRÉS, CAUE RIBEIRO, MÁRIO L. MOREIRA, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO_3 powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic synthesis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2013, 15, 12386-12393. (fator de impacto: 3,829)