UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

CARLOS AUGUSTO ESCANHOELA JÚNIOR

Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: Aplicação como sensor de gás

São Carlos
2015

CARLOS AUGUSTO ESCANHOELA JÚNIOR

Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado

$\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$: Aplicação como sensor de gás

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do Título de Doutor em Ciências

Área de concentração: Física Aplicada
Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Versão Corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2015

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

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Escanhoela Júnior, Carlos Augusto
Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado
Srl-xLaxTil-yFey03: Aplicação como sensor de gás /
Carlos Augusto Escanhoela Júnior; orientador Valmor
Roberto Mastelaro -- São Carlos, 2015.
112 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Perovskita. 2. Filmes finos e espessos. 3.
Sensores de Gás . 4. Ozônio. I. Mastelaro, Valmor
Roberto, orient. II. Título.

Dedico este trabalho aos meus pais e família pelo apoio incondicional e a minha amada Izabela

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro, por todos esses anos de convivência, nos quais sempre pude contar com seus conselhos e dedicação.

Ao Prof. Dr. Khalifa Aguir, por me receber em seu laboratório, pela atenção e dedicação durante a minha estadia em Marselha.

Ao laboratório de Microfabricação (LMF) em Campinas, onde foram realizada as deposições dos eletrodos interdigitados.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas, onde foram realizadas as medidas de microscopia de força atômica e de XPS.

Ao Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), onde foram realizadas as medidas de absorção de raios X.

À minha mãe, Mariza, pelo carinho, atenção, dedicação e ombro amigo. Que nem mesmo a distância deixou faltar.

Ao meu pai, Guto, e minha madrastra, Mara, por sempre me incentivarem a ir atrás dos meus sonhos e nunca desistir.

Às minhas irmãs Cristiane, Beatriz e Deborah, e irmão Diego, pelo carinho e momentos de alegria e divertimento.

Às minhas avós, Tereza e Maria da Graça, e meu avó Lazaro, pela preocupação, dedicação e carinho.

Aos meus Tios e Tias, Ricardo, Alexandre, Paulo, Lúcio, Giuseppe, Piero, Charles, Luciana, Silvia, Andrea, Diane, Rosalina, pela contribuição de cada um deles na minha história de vida e no que sou hoje.

A minha amada namorada, Izabela C. Amaral, por sempre estar sempre ao meu lado me dando forças para seguir em frente, apoiando minhas decisões e sendo meu porto-seguro nas horas mais necessitadas, pessoais e profissionais, durante todo o doutorado.

Aos colegas e técnicos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, pelo tempo de convivência e descontração durante o trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro.

RESUMO

ESCANHOELA JUNIOR, C. A. **Síntese e caracterização do sistema nanoestruturado $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$** : aplicação como sensor de gás. 2015. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Os materiais de estrutura perovskita compreendem um vasto grupo de compostos cuja estrutura na sua forma mais simples pode ser representada pela fórmula química ABO_3 . 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, permitindo um maior controle de suas propriedades físicas e químicas bem como a manutenção de sua estrutura básica, mesmo para altas concentrações de átomos substituintes. Devido estas propriedades, estes materiais têm sido aplicados com sucesso como capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas e sensores de gases. Nas últimas décadas, tem sido reportada a utilização do titanato de estrôncio (SrTiO_3 , ST) na forma de filmes finos e espessos como sensor de gás oxigênio em altas temperaturas ($>500\text{ }^\circ\text{C}$). Recentemente, foi mostrado que o titanato de estrôncio dopado com Fe apresentava uma excelente sensibilidade ao gás ozônio. Entretanto, neste trabalho, somente uma composição foi caracterizada e nem todas as propriedades importantes em relação a esta aplicação foram completamente exploradas. Neste contexto, esta tese de doutorado teve como objetivo verificar o efeito da substituição do átomo de estrôncio pelo lantânio e do titânio pelo Ferro no composto SrTiO_3 na forma de pó e filmes finos nanoestruturados com a finalidade de verificar o efeito destas substituições nas propriedades sensoras do material. Inicialmente, com o objetivo de avaliar a influência da adição de La na estrutura do composto ST, amostras na forma de pó do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) foram preparadas através do método dos precursores poliméricos. Posteriormente, pelo mesmo método, foram sintetizadas amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF). A partir das amostras na forma de pó e na forma de solução, filmes finos e espessos foram respectivamente obtidos através das técnicas de deposição por feixe de elétrons (EBD) e *spin-coating* (SC). As amostras nanoestruturadas na forma de pó e na forma de filmes foram caracterizadas por difração de raios X, espectroscopia de absorção de raios X (XANES) na borda K do Ti e do Fe e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A análise morfológica foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). As amostras do sistema STF e SLTF na forma de filmes finos foram avaliadas em relação à sensibilidade aos gases O_3 , NO_2 , NH_3 e CO. Os resultados indicaram que os filmes do sistema SLTF depositados pela técnica de deposição por feixe de elétrons apresentam uma maior sensibilidade ao gás ozônio, enquanto o filme de mesma composição depositado pelo método de *spin-coating* apresentou uma melhor estabilidade e tempo de recuperação em relação a este mesmo gás.

Palavras-chave: Perovskita. Filmes finos e espessos. Sensores de gás. Ozônio

ABSTRACT

ESCANHOELA JÚNIOR, C. A. **Synthesis and characterization of nanostructured system $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$** : application as gas sensor. 2015. 112 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The perovskite structure materials comprise a large group of compounds with the structure in simple form can be represented by the ABO_3 chemical formula. The main advantage that the perovskite structure presents is the high degree of flexibility to accommodate a wide variety of atoms in sites A and B, allowing a greater control of physical and chemical properties of the material, maintaining its structure even for a high concentrations of substituent's. Due to these properties, these materials have been successfully applied as capacitors, varistors, photoelectrodes, ferroelectric memories and gas sensors. In the last decade, strontium titanate (SrTiO_3 , ST) in the form of thin and thick films have been reported as oxygen gas sensor at higher temperatures ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$). Recently, strontium titanate doped with Fe was used as the first ozone sensor. However, the work was carried out only with a certain composition and some important properties for this application have not been fully exploited. In this context, this PhD thesis aimed to the synthesis of strontium titanate system in powder form and nanostructured thin films with the substitution of Sr for La and Ti for Fe. In order to verify the effect of these substitutions in material properties initially $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) samples were prepared in powder form by the polymeric precursor method in order to evaluate the influence of the addition of La in the structure of the compound ST. Subsequently, samples were synthesized from $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) and $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) systems through the polymeric precursors, which were used for the deposition of thin and thick films, which were respectively obtained through electron beam deposition techniques (EBD) and spin-coating (SC). Samples in the form of nanostructured powder and thin films were characterized by X-ray diffraction, X-ray absorption spectroscopy (XANES) at Ti and Fe K-edges and by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Morphological analysis was performed using the scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM) techniques. The STF and SLTF samples in a thin film form were evaluated towards their sensitivity to O_3 , NO_2 , NH_3 and CO gases. The results indicated that SLTF films deposited by electron beam deposition technique exhibit higher sensitivity to ozone gas. However the same composition deposited by spin-coating showed a better stability and recovery time relative to the same gas.

Keywords: Perovskite. Thin and thick films. Gas sensors. Ozone.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração das propriedades das funções do material óxido semiconductor: receptor, transdutor e utilidade.	24
Figura 2 - Resposta do oxido semiconductor tipo <i>p</i> de composição TeO_2 aos gases: (a) gás oxidante (NO_2) e (b) ao gás redutor (H_2S).	24
Figura 3 - Formação da camada de depleção de elétrons e acúmulo de buracos em óxidos semicondutores (a) tipo <i>n</i> e (b) tipo <i>p</i>	26
Figura 4 - Esquema ilustrativo da resistência elétrica em função o tempo, com a aplicação de um gás oxidante em um óxido semiconductor do tipo <i>p</i>	27
Figura 5 - Representação da cela unitária cúbica do tipo perovskita do titanato de estrôncio.....	29
Figura 6 - Curva característica da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio do SrTiO_3 , dopado com 0,5% de La (doador) e 0,5% de Fe (aceitador).	31
Figura 7 - Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO_3 com um átomo de ferro no sítio do Ti.	32
Figura 8 - Gráfico da resistência elétrica em função do tempo do filme de composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ exposto a 600 ppb de ozônio em diferentes temperaturas.....	33
Figura 9 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$	39
Figura 10 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$	41
Figura 11 - Esquema do sistema de evaporação por feixe de elétrons.	42
Figura 12 - Esquema das etapas do processo de deposição de filmes pelo método de <i>spin-coating</i>	43
Figura 13 - Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio no composto SrTiO_3	45
Figura 14 - Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 28$ dígitos, sendo <i>d</i> a altura, <i>L</i> o comprimento e <i>w</i> a largura dos dígitos.	48
Figura 15 - (a) Montagem experimental utilizada nas medidas elétricas dos filmes. (b) Detalhe do forno e do porta-amostras. (c) Fluxômetro e lâmpada de UV. (d) Esquema da montagem experimental.....	50
Figura 16 - Medidas de (a) DSC e (b) TG das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0, 0,10$ e $0,25$, sem tratamento térmico.	52

Figura 17 - Difratomogramas de raios X das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0, 0,02, 0,10$ e $0,25$ tratadas em diferentes temperaturas.	53
Figura 18 - Difrátograma de raios X da amostra de SrTiO_3 calcinada a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ comparado com o difratograma calculado a partir do método de Rietveld.	54
Figura 19 - (a) Espectros de absorção de Raio-X da borda K do Ti das amostras SLT. (b) Ampliação da região de pré-borda de absorção.	57
Figura 20 - Gráfico da área integrada (IB) calculada a partir do pico B da pré-borda de absorção dos espectro XANES, do átomo de Ti, em função da contração de La das amostra do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$	58
Figura 21 - Esquema da estrutura perovskita do SrTiO_3 dopado com La, com diferentes vizinhos para o octaedro de TiO_6	58
Figura 22 - (a) Espectros de absorção na região do UV-Visível para amostras de LST calcinadas a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$ (b) band gap óptico das amostras de SLT.	59
Figura 23 - Micrografias das amostras LST na forma de pó. (a) ST, (b) SLT10 e (c) SLT25.	60
Figura 24 - Espectro de EDS das amostras de (a)ST e (b) SLT25.	60
Figura 25 - Difratomogramas de raios X das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_y\text{O}_3$ com (a) $x = 0,2$ e $y = 0,05, 0,075$ e $0,15$ e (b) $x = 0,05$ e $y = 0,05, 0,075$ e $0,15$, calcinadas a temperatura de $700^\circ\text{C}/1\text{h}$	61
Figura 26 - Espectros de absorção de Raio-X da borda K do Ti das amostras LSTF. (a) LSTF, 2,y e (b) LSTF 5,y.	63
Figura 27 - Espectros XANES na borda K do Fe: (a) amostras padrão de oxido de ferro: FeO , Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , utilizadas para a calibração, (b) Amostras de STF e SLTF na forma de pó sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.	64
Figura 28 - Estado de oxidação do Fe nas amostras STF15, SLTF215 e SLTF515 na forma de pó tratadas termicamente a 700°C por 2 horas determinado através do método de integração.	65
Figura 29 - Micrografias das amostras LSTF na forma de pó. (a) STF, 15% de Fe, (b) SLTF, 2% de La e 15% de Fe e (c) SLTF, 5% de La e 15% de Fe.	66
Figura 30 - Espectro de XPS modo survey da amostra LSTF 2% de La e 15% de Fe.	67
Figura 31 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) La 3d	68

Figura 32 - Micrografia da secção transversal do filmes depositados através da técnica de feixe de elétrons: (a) STF7.5, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515.....	70
Figura 33 - Micrografia da secção transversal dos filmes depositados através da técnica de <i>spin-coating</i> : (a) STF15 de uma camada, tratado a 500 °C/2h, (b) STF15 de uma camada, tratado termicamente a 600 °C/2h, (c) STF15 de três camadas, tratado termicamente a 600 °C/2h, (d) SLTF215 de uma camada, tratado termicamente a 500 °C/2h, (e) SLTF215 de uma camada, tratado termicamente a 600 °C/2h e (f) SLTF215 de três camadas, tratado termicamente a 600 °C/2h.	71
Figura 34 - Imagens de MFA dos filmes dos filmes depositados sobre silício por EBD de composição SLTF: (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico de 500 °C por 4 horas.....	72
Figura 35 - Imagens de MFA dos filmes dos filmes depositados sobre silício por EBD após tratamento térmico: (a) ST, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515.....	73
Figura 36- Valores do diâmetro médio dos grãos e da rugosidade dos filmes ST, STF15, SLTF215 e SLTF515 depositados através da técnica de EBD obtidos das imagens de MFA.....	75
Figura 37 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de 1 camada de STF15 e SLTF215 obtido por <i>spin-coating</i> submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 500 °C/2h, 600 °C/2h e 700 °C/2h. ...	76
Figura 38 - Difratoograma de raios X em incidência rasante do filme SrTiO ₃ com 80 nm de depositado sobre um substrato de vidro, após tratamento térmico de 500 °C/4h.	77
Figura 39 - Amostras de SrTiO ₃ na forma de pó tratadas a 500 e 700 °C, (a) difratogramas de raios X e (b) espectro XANES na borda K do átomo de titânio.	79
Figura 40 - Espectros XANES na borda K do Ti dos filmes obtidos por EBD de composição: (a) STF15 antes e após tratamento térmico e (b) STF15, SLTF215 e SLTF515 tratados térmicos a 500 °C/2h.	80
Figura 41 - Espectros XANES na borda K do Fe: (a) filmes de composição SLTF obtidos por EBD, (b) estado de oxidação do Fe nas amostras SLTF determinado pelo método de integração.	81

Figura 42 - Espectro XANES na borda L_{III} do La dos filmes de composição SLTF215 e SLTF515.....	82
Figura 43 - Espectros XANES na borda K do Ti das amostras na forma de pó calcinadas a 700 °C/2h e de filmes depositados por <i>spin-coating</i> tratados termicamente a 500, 600 e 700 °C/2h: (a) STF15 e (b)SLTF215.....	83
Figura 44 - Espectros XANES na borda K do Fe das amostras de filmes finos depositados por spin-coating tratados termicamente a 500, 600 e 700 °C/2h: (a) STF15 e (b) SLTF215.	84
Figura 45 - Espectros de alta resolução da amostra STF15 depositada pelo método de deposição de feixe de elétrons, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s.....	87
Figura 46 - Espectros de alta resolução da amostra STF15 depositada pelo método de <i>spin-coating</i> , dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s	88
Figura 47 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215 depositada pelo método de deposição de feixe de elétrons, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s e (e) La 3d.	89
Figura 48 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215 depositada pelo método de <i>spin-coating</i> , dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s e (e) La 3d.	90
Figura 49 - Variação da resistência das amostras (a) STF7.5, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515, expostas ao gás ozônio a 250 e 300 °C.....	92
Figura 50 – Variação da resistência elétrica do filme STF15 em função da concentração dos gases de NH ₄ (a) e NO ₂ (b) do e filme SLTF215 aos gases de NH ₄ (c) e NO ₂ (d).	95
Figura 51 - Variação da resistência elétrica do filme de composição STF15 depositado por <i>spin-coating</i> quando exposto ao gás O ₃ , diferentes temperaturas de tratamento térmico e espessuras: (a) 500 °C/2h, uma camada, (b) 600 °C, uma camada, e (c) 600 °C/2h, três camadas.	98
Figura 52 - Variação da resistência elétrica do filme de composição SLTF215 depositado por <i>spin-coating</i> submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico e expostos ao gás O ₃ (a) 500 °C/2h, (b) 600 °C/2h e (c) 600 °C/2h, espesso.....	99

Figura 53 - Sensibilidade em função da concentração do ozônio a 290 °C, dos filmes finos e espessos, depositados por <i>spin-coating</i> tratados termicamente a 600 °C/2h.	100
Figura 54 - Sensibilidade aos gases NH ₃ , CO, NO ₂ e O ₃ dos filmes finos de STF15 e SLTF215 depositados por <i>spin-coating</i> e tratados termicamente a 600 °C.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Especificações técnicas dos reagentes utilizados.	36
Tabela 2 -	Resultados obtidos através do refinamento de Rietveld da amostra ST e das amostras LST tratadas termicamente a 700°C/1h.	55
Tabela 3 -	Tamanho de cristalito, τ , calculado pela relação de Scherrer, nas amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.	55
Tabela 4 -	Parâmetros de rede das amostras na forma de pó do sistema SLTF.	62
Tabela 5 -	Tabela de % atômica teórica e obtida através do espectro survey da amostra SLTF215 na forma de pó	67
Tabela 6 -	Valores médios da espessura dos filmes finos e espessos obtidos através da micrografia.	72
Tabela 7 -	Estado de oxidação do átomo de Fe nos filmes depositados por <i>spin-coating</i> em função da composição e da temperatura de tratamento térmico.	85
Tabela 8 -	Posição dos picos de transição do O 1s.	87
Tabela 9 -	Sensibilidade dos filmes STF e SLTF quando expostos a diferentes concentrações de gás ozônio a 250 e 300 °C.	93
Tabela 10 -	Comparação dos valores de sensibilidade ao gás de O ₃ dos filmes de STF e SLTF e outros óxidos metálicos tipo <i>p</i> e <i>n</i>	94
Tabela 11 -	Sensibilidade dos filmes STF15 e SLTF215 exposto a diferentes concentrações NH ₃ e NO ₂ a 275 °C, e ao O ₃ a 250°C.	96

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Apresentação da Tese	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Sensores resistivos de gás.....	23
2.2 Mecanismos de detecção e características.....	25
2.3 Sensibilidade e tempo de resposta	26
2.4 Temperatura de trabalho	28
2.5 Materiais óxidos de estrutura perovskita aplicados como sensores de gás	28
2.6 Composto titanato de estrôncio SrTiO_3	28
2.7 O sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	30
2.8 O Sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) utilizado como sensor de gás.....	32
2.9 Objetivos da tese de Doutorado.....	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1 Métodos de Síntese	35
3.1.1 Síntese das amostras na forma de pó	35
3.1.2 Preparação do citrato de titânio.....	38
3.1.3 Síntese do composto $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) na forma de pó.	38
3.1.4 Síntese das amostras do sistema $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) na forma de pó.....	40
3.2 Síntese das amostras na forma de filmes finos	41
3.2.1 Deposição dos filmes finos através da técnica de evaporação por feixe de elétrons (<i>Electron beam deposition</i> , EBD)	41
3.2.2 Deposição de filmes finos por spin-coating.....	43
3.3 Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.....	44
3.3.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DSC)	44
3.3.2 Difração de raios X (DRX)	44
3.3.3 A técnica de Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	45
3.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)	47
3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	47
3.3.6 Espectroscopia de fóton elétron excitados por raios X (XPS)	48
3.3.7 Medida de sensibilidade a diferentes tipos de gases.....	48
4.1 Amostras na forma de pó nanoparticulada	51
4.1.1 Sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$	51
4.2 Resultados obtidos a partir de Filmes finos e espessos	69
4.2.1 Caracterização morfológica dos filmes.....	69
4.2.2 Caracterização estrutural	77
4.2.3 Avaliação das propriedades dos filmes $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ como sensores de gás.....	91
4.2.4 Sensibilidade dos filmes depositados através da técnica EBD	91
4.2.5 Sensibilidade a diferentes tipos de gases dos Filmes depositados através da técnica de <i>spin-coating</i>	96
5 CONCLUSÕES	103
6 TRABALHOS FUTUROS	105
REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

Ao longo dos últimos 20 anos, um grande esforço tem sido direcionado para o desenvolvimento de novos dispositivos sensores de gás de pequenas dimensões para aplicações práticas bem como para a detecção de gases tóxicos.¹⁻⁴ De uma maneira mais frequente, diferentes gases vêm sendo utilizados em importantes processos industriais e, por esse motivo, tornou-se muito importante o desenvolvimento de sensores de gás que apresentem um excelente desempenho, permitindo a monitoração contínua da concentração de gases no ambiente de uma forma quantitativa e seletiva. A detecção e a quantificação de espécies gasosas no ar (gases poluentes) utilizando materiais e processos de baixo custo são assim consideradas de grande importância. Entre as diferentes espécies gasosas a serem detectadas estão o óxido nitroso (NO), dióxido de nitrogênio (NO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), sulfeto de hidrogênio (H₂S), dióxido de enxofre (SO₂), ozônio (O₃), amônia (NH₃), e gases orgânicos como o metano (CH₄), propano (C₃H₈) entre outros.¹⁻⁴

Dentre esses gases, o ozônio tem sido alvo de inúmeros estudos devido suas possíveis aplicações nas áreas farmacêutica, alimentícia, têxtil e indústrias químicas, purificação de água, de tratamento de gases e desodorização do ar.⁵⁻⁷ No entanto, o ozônio também é um poderoso agente oxidante e sua presença na atmosfera ambiente pode ser muito prejudicial para a saúde, sendo que a exposição a 0,1-1 ppm deste gás provoca dores de cabeça, ardência nos olhos e irritação das vias respiratórias.⁶ Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), a diretriz da qualidade do ar para ozônio é fixada em ~ 50 ppb para um máximo diário de 8h. Neste contexto, o estudo e a investigação de sensores de ozônio que tenham sensibilidade de detecção de concentrações inferiores a 1 ppm de gás ozônio presentes na atmosfera é de grande importância para saúde humana e em processos tecnológicos.

O composto SrTi_{1-x}Fe_xO₃ vem sendo estudado como sensor de gás para a detecção de diferentes tipos de gases como oxigênio e hidrocarbonetos.⁸ Filmes espessos preparados pela técnica de "screen-printed" obtidos a partir de pós sintetizados por reação de estado sólido apresentaram sensibilidade ao O₂ à temperatura de 600 °C.⁹⁻¹⁰ C. Chow e colaboradores, também verificaram a sensibilidade ao O₂ para temperaturas entre 200 e 500 °C do filme de SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (x = 0.2 to 0.8) sintetizado via sol-gel.¹¹ Esses sensores foram indicados para uso de detecção de O₂ em temperaturas relativamente altas em até 600 °C. Recentemente, V. R. Mastelaro e colaboradores¹², verificaram que o SrTi_{1-x}Fe_xO₃ na forma de filmes finos depositados por *eletron beam depositions* (EBD) tem grande potencial como sensor de ozônio

em temperaturas entre 190 °C e 300 °C. Apesar dos bons resultados obtidos, neste trabalho os filmes não foram avaliados com relação à seletividade aos diferentes tipos de gases (oxidantes e redutores), e quanto à morfologia e análise química da superfície do filme. O trabalho também verificou uma instabilidade da linha de base do sensor após alguns ciclos de exposição ao gás ozônio.

Este trabalho teve como objetivo estudar o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, na forma de filmes finos e espessos, visando verificar a sensibilidade ao gás ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH_3). Inicialmente, foi desenvolvido um estudo sobre a síntese e a caracterização das amostras na forma pó de composição $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) obtidas através do método dos precursores poliméricos. Em seguida, com o intuito de analisar o efeito da adição de La nas propriedades sensoras do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF), amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) também foram sintetizadas através da mesma rota química. Filmes finos e espessos deste sistema foram então obtidos utilizando dois métodos, a deposição por feixe de elétrons (EBD) e *spin-coating* (SC), nos quais foram realizadas medidas de sensibilidade para os gases ozônio (O_3), dióxido de nitrogênio (NO_2), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH_3).

1.1 Apresentação da Tese

O Capítulo 1 apresenta uma revisão da literatura onde é explicitada uma breve descrição dos mecanismos e características dos materiais sensores de gás, um resumo de alguns trabalhos sobre as características dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e finalmente, um resumo dos trabalhos envolvendo estes sistemas quando da sua utilização como sensores de gás.

No Capítulo 2, apresentamos os métodos utilizados na preparação das amostras bem como as técnicas utilizadas em sua caracterização. Os resultados obtidos e discussão são apresentados no Capítulo 3. Finalmente, no Capítulo 4, é apresentada a conclusão bem como as sugestões de trabalhos futuros.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados um resumo dos trabalhos considerados de maior relevância em relação aos sensores de gás resistivos bem como dos estudos presentes na literatura sobre o sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF).

2.1 Sensores resistivos de gás

A emissão de gases poluentes através da queima de combustível fóssil ou processos industriais é nociva à saúde humana como também ao meio ambiente e sua detecção pode ser realizada através de sistemas que utilizem sensores de gás.¹³

Atualmente, sensores de gás obtidos a partir de óxidos semicondutores são comercializados para diversas aplicações como na detecção de gases explosivos, em instalações domésticas ou em automóveis.¹⁴ Esses materiais estão em contínuo desenvolvimento para aprimoramento de suas propriedades visando a melhora dos sensores existentes bem como para novas aplicações no mercado, como por exemplo, na determinação da qualidade do ar e monitoramento ambiental e bens de consumo.¹⁵

Um sensor de gás pode ser definido como um dispositivo no qual, após a exposição a uma espécie gasosa ou a um determinado tipo de molécula, ocorre a modificação de uma ou mais propriedades físicas, como por exemplo, condutividade elétrica ou dielétrica, de maneira que é possível mensurar e quantificar as mudanças causadas pela interação do gás com a superfície do material. O dispositivo sensor ao estar em contato com o gás é capaz de fornecer um sinal elétrico como uma grandeza que tem uma relação direta com a concentração do gás.¹⁶

No entanto, apesar do princípio de funcionamento relativamente simples, os mecanismos de detecção de gás envolvidos são complexos. Como ilustrado na Figura 1, o desempenho da detecção é controlado por três fatores independentes: função receptor, a função transdutor e utilidade. A função receptora está relacionada à capacidade da superfície do óxido de interagir com o gás. A função de transdutor refere-se à capacidade de converter o sinal causado pela interação química da superfície do óxido em sinal elétrico. O último fator, utilidade, diz respeito à acessibilidade do gás alvo a superfície dos grãos do óxido.¹⁷

Figura 1 - Ilustração das propriedades das funções do material óxido semiconductor: receptor, transdutor e utilidade.

Fonte: Elaborada pelo autor

A condutividade dos óxidos semicondutores está relacionada ao desvio da estequiometria do material.¹⁸ Em geral, os sensores baseados em óxidos semicondutores metálicos operam através da adsorção do gás na superfície, levando a uma mudança na resistência elétrica do material. Em função do portador de cargas, materiais semicondutores podem ser divididos em dois grupos: do tipo *n*, onde elétrons são os principais portadores, tais como ZnO , SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , In_2O_3 , CdO e MoO_3 e tipo *p*, onde buracos são os principais portadores, tais como CuO , NiO e TeO_2 . Quando um gás redutor é adsorvido quimicamente sobre a superfície de um material do tipo *n*, são fornecidos elétrons adicionais para a superfície do material. Como resultado, a resistividade do material do tipo *n* diminui. O inverso ocorre para os materiais do tipo *p*. Essa variação na resistividade elétrica é utilizada na detecção do gás.^{14,18-19}

Figura 2 - Resposta do oxido semiconductor tipo *p* de composição TeO_2 aos gases: (a) gás oxidante (NO_2) e (b) ao gás redutor (H_2S).

Fonte: ARAFAT et al.¹⁸

2.2 Mecanismos de detecção e características

Em geral, os mecanismos de detecção dos gases estão associados à forma de interação dos gases com a superfície dos materiais sensíveis. Os principais mecanismos de interação se dão com os defeitos da superfície do material sensor que são eletronicamente e quimicamente ativos. Neste caso, duas formas de interação são observadas:

- 1- Após a adsorção das moléculas dos gases nos defeitos da superfície, os elétrons da banda de valência são removidos, no caso dos gases oxidantes como o NO_2 , O_2 e O_3 .
- 2- Por outro lado, em um ambiente rico em gás oxigênio, moléculas de CO e H_2 podem reagir com o O_2 e então ao serem adsorvidas na superfície do material liberam um elétron para a banda de condução, e promovendo um aumento na condutividade.

Com base nas reações de redução e oxidação, que implicam no aumento ou na diminuição da condutividade, as repostas de detecção podem ser exemplificadas utilizando dois exemplos:

Resposta redutora: $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{e}^-$

Resposta oxidante: $\text{NO} + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}^-$

Desta forma, os gases podem ser classificados em dois grupos: gases oxidantes (Ex.: O_2 e NO_2), os quais promovem a retirada de um elétrons do material e os redutores (Ex.: H_2 , H_2S , CO e etanol), os quais são fornecedores de elétrons.¹⁶ Então, a resposta do sensor irá depender do tipo de condução do material e o tipo de gás a ser detectado.

O funcionamento dos sensores óxidos metálicos como SnO_2 , ZnO , WO_3 e TiO_2 é baseado na variação da condutividade de uma fina camada do semicondutor quando, submetida à exposição a um gás. A presença de oxigênio do ambiente próximo ao material leva à adsorção deste gás por aprisionamento de elétrons livres, podendo levar à criação de íons como O^{2-} , O^- ou O^{2-} , que permanecem adsorvidos no material. Este efeito produz uma zona de depleção próxima ao contorno de grão na superfície das partículas.¹⁹ O efeito macroscópico da criação desta camada de depleção é a redução da condutividade devido à redução da quantidade de portadores disponíveis, conforme ilustra a Figura 3.

Figura 3 - Formação da camada de depleção de elétrons e acúmulo de buracos em óxidos semicondutores (a) tipo *n* e (b) tipo *p*.

Fonte: Adaptada de KIM; LEE²⁰

Este fenômeno é geralmente termicamente ativado e a sensibilidade do material depende do tipo de gás e da temperatura de utilização. Durante a detecção, ocorre a troca de elétrons entre as moléculas do gás e da camada ativa da superfície. A condutividade da camada ativa é controlada pela troca de elétrons e a qualidade da detecção depende principalmente de três fatores: a estabilidade térmica da camada ativa; a interação gás-sólido na superfície e a taxa de reversibilidade dos processos de adsorção-dessorção. Estes fatores podem indicar os parâmetros físicos do material sensor como a sensibilidade, o tempo de resposta e recuperação e a estabilidade na temperatura de trabalho.²¹

2.3 Sensibilidade e tempo de resposta

Uma das maneiras de se medir a resposta do material sensor é monitorando a resistência elétrica durante a exposição ao gás a ser analisado. Para isso, é necessário a aplicação de tensão contínua e o monitoramento da corrente. Assim, é possível verificar a variação da resistência do elemento sensor ao ser exposto a diferentes concentrações do gás.

O comportamento da variação da resistência entre o gás ambiente (linha de base) e o gás analisado é mostrado na Figura 4. Neste exemplo, a resistência R_a é reduzida para o valor de R_g na presença de um gás oxidante e retorna ao valor R_a quando o gás é removido.²²

Figura 4 - Esquema ilustrativo da resistência elétrica em função o tempo, com a aplicação de um gás oxidante em um óxido semiconductor do tipo *p*.

Fonte: Elaborada pelo autor

Empiricamente, a sensibilidade, S , é definida pela razão entre a resistência no ar e a resistência na presença do gás de interesse a ser analisado. Devido a diferentes tipos de alteração na condutividade dos elementos sensores (tipo *p* e *n*) a equação para a sensibilidade pode ser expressa das seguintes formas.¹⁶

$$S_n = \frac{R_g}{R_a} \quad (1)$$

$$S_p = \frac{R_a}{R_g} \quad (2)$$

onde, S_n é a sensibilidade para elementos sensores do tipo *n*, S_p é a sensibilidade para elementos sensores do tipo *p*, R_a é a resistência no ar e R_g é a resistência na presença do gás analisado.

Outros parâmetros importantes são o tempo de resposta e o tempo de retorno. O tempo de resposta consiste no tempo necessário para um sensor chegar a um valor de resistência estável. Este valor é geralmente expresso como 90% da variação da resistência do material na

presença do gás. O tempo de recuperação é definido como o tempo que o sensor leva para apresentar o mesmo valor de resistência após o fluxo de gás que estava sendo detectado ser interrompido,⁷ conforme indicado na Figura 4.

2.4 Temperatura de trabalho

A sensibilidade do sensor de gás depende da temperatura do elemento sensor. A maioria dos óxidos metálicos possui uma temperatura de trabalho acima da temperatura ambiente até centenas de graus centígrados sendo assim necessário conhecer de forma precisa esta temperatura. Entretanto, a temperatura de trabalho depende tanto do elemento sensor quanto do gás a ser analisado. Normalmente, a sensibilidade a um determinado tipo de gás aumenta com a temperatura até um valor máximo, apresentando uma diminuição em maiores valores de temperatura.

2.5 Materiais óxidos de estrutura perovskita aplicados como sensores de gás

Os materiais com estrutura perovskita formam uma ampla variedade de compostos óxidos com propriedades de transporte apresentando desde uma condução predominantemente iônica até uma condução predominantemente eletrônica.²³⁻²⁴

Óxidos de estrutura perovskita são particularmente atraentes para aplicações de alta temperatura, pois, além de apresentar um elevado ponto de fusão e temperatura de decomposição, apresentam uma boa estabilidade microestrutural e morfológica, melhorando a confiabilidade e o desempenho do sensor. Além disso, a estrutura perovskita tem dois cátions de diferentes tamanhos tornando possível a introdução de uma grande variedade de dopantes em sua rede cristalina. Esta flexibilidade na introdução de dopantes permite o controle das propriedades de transporte e propriedades catalíticas, podendo levar à otimização do desempenho como sensor.²³

2.6 Composto titanato de estrôncio SrTiO₃

Na estrutura SrTiO₃, os cátions Sr²⁺ (maior raio iônico, 1,44 Å) ocupam os vértices do cubo, os cátions Ti⁴⁺ (menor raio iônico, 0,61 Å) ocupam a posição central do cubo e os ânions O²⁻ encontram-se no centro das faces do cubo formando uma rede de octaedros de

oxigênio (TiO_6) ligado entre si pelos vértices, conforme ilustrado na Figura 5. Os cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} são coordenados respectivamente por doze e seis íons de oxigênio.²⁵

Figura 5 - Representação da cela unitária cúbica do tipo perovskita do titanato de estrôncio.

Fonte: Adaptada de SILVA²⁶

O composto SrTiO_3 (ST), na ausência de defeitos, é um material isolante com uma elevada constante dielétrica e uma “*band-gap*” de $\sim 3,2$ eV.²⁵ Devido a defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio ou de estrôncio, este material pode se tornar condutor ou mesmo um supercondutor em baixas temperaturas.²⁷

As vacâncias de oxigênio podem ser geradas pela remoção do oxigênio da estrutura gerando também dois elétrons. Isso faz com que a vacância de oxigênio seja considerada uma doadora de elétrons.²⁸ Já as vacâncias de estrôncio podem ser originadas se houver um número maior de átomos de Ti em relação ao Sr, resultando na formação de excesso de vacâncias de estrôncio e dois buracos, deste modo as vacâncias de estrôncio são consideradas doadoras de buracos.²³ A introdução destas vacâncias faz com que o ST passe de material isolante para um material semiconductor ou para um material condutor, com apenas 0,03% de vacâncias.²¹

As medidas da mudança na impedância em função da pressão parcial de oxigênio indicam que a resposta dos sensores de oxigênio de composição SrTiO_3 consiste em duas etapas: uma troca na superfície e a difusão do oxigênio. A variação da impedância ocorre devido aos defeitos intrínsecos do material, como vacâncias de estrôncio e oxigênio.²⁹ Os defeitos são dependentes da pressão parcial de oxigênio. Em baixas pressões de oxigênio, os defeitos predominantes são vacâncias de oxigênio e de elétrons e nestas condições o SrTiO_3 apresenta o comportamento de um semiconductor do tipo *n*. Em altas pressões parciais de oxigênio, os defeitos predominantes são as vacâncias de estrôncio e buracos. Isto ocorre devido à ocupação das vacâncias de oxigênio pelo oxigênio formando a unidade SrO ,

promovendo o aparecimento da vacância de estrôncio e de dois buracos. Neste regime de pressão o material se comporta como um semicondutor do tipo *p*.²³

A resposta do sensor é geralmente devido à condução próxima da superfície onde a concentração de defeitos de oxigênio é maior, portanto, apenas a difusão de curto alcance é necessária. Entretanto, os defeitos no interior dos grãos apresentam um caminho mais longo de difusão para atingir a superfície alterando assim o resultado final.²⁹

As propriedades físicas do composto ST podem ser modificadas em função do tipo e concentração de dopante adicionado. No caso da introdução do íon Fe^{+3} , a condutividade deste material apresenta uma dependência com a pressão parcial de O_2 e com a concentração do dopante.³⁰ Com a inserção do La na estrutura do ST é possível reduzir a dependência com a pressão parcial de oxigênio.³¹ Desta maneira um estudo envolvendo ambos dopantes (La e Fe) torna-se interessante para averiguar se as propriedades deste material como sensor são otimizadas ou se a eficiência do mesmo é reduzida devido a inserção simultânea dos dois dopantes.

2.7 O sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

O titanato de estrôncio é conhecido pela capacidade de inserção de dopantes doadores ou aceitadores nos sítios A e B. O lantânio quando adicionado ao ST é considerado um dopante do tipo doador.³² Cerâmicas de titanato de estrôncio com dopantes-doadores são utilizadas como sensores de oxigênio, no controle de combustão, como varistores em dispositivos eletrônicos ou sensores de umidade.³³

As propriedades de semicondutor do ST podem ser modificadas com a adição de dopantes, como a redução da dependência da condutividade elétrica em relação à pressão parcial de oxigênio, com a adição de pequenas quantidades de La, como ilustrado na Figura 6.³¹

Figura 6 - Curva característica da condutividade em função da pressão parcial de oxigênio do SrTiO_3 , dopado com 0,5% de La (doador) e 0,5% de Fe (aceitador).

Fonte: MENESKLOU et al.³¹

A condutividade em um monocristal de SrTiO_3 dopado com 0,005 de La é maior que a do SrTiO_3 policristalino e não depende da pressão parcial de oxigênio,³⁴ o que demonstra que a pressão parcial de oxigênio pode ser relacionada com defeitos causados pelo lantânio nos contornos de grão. A baixa condutividade de materiais policristalinos é consistente com o processo de difusão química sendo inferior ao do material monocristalino.³⁵ Por outro lado, foi observado que a condutividade do filme fino policristalino SrTiO_3 é duas ordens de magnitude maior do que em uma amostra SrTiO_3 monocristalina sendo que o comportamento do filme fino depende do processo de deposição e de sua espessura.³⁶ Assim, o efeito do transporte devido ao contorno de grão deve ser avaliado para uma composição específica e para uma metodologia de síntese utilizada para criar a estrutura de grãos adequada à uma aplicação específica do sensor.

Com a substituição do Sr^{2+} pelo La^{3+} deve ocorrer a compensação de cargas para manter a eletronegatividade local. Neste material, esta compensação pode ocorrer de duas formas: pela criação de vacâncias de estrôncio ou pela redução do Ti^{4+} para Ti^{3+} . Segundo R. Moos³², em dopagens de até 40% de lantânio, o mecanismo de compensação de carga é a formação de vacâncias de estrôncio, mantendo a estrutura cúbica da rede do ST com uma dependência do parâmetro de rede com a concentração de lantânio. Em elevadas

concentrações de lantânio ($> 40\%$), Balanchandran e colaboradores sugere em seu trabalho que ocorre a segregação de uma segunda fase, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.³⁷

2.8 O Sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) utilizado como sensor de gás

O íon Fe quando adicionado ao SrTiO_3 é considerado um dopante do tipo aceitador. Na estrutura perovskita do SrTiO_3 , quando ocorre a substituição de uma parte dos átomos de Ti^{4+} por átomos de Fe^{3+} , é necessário que ocorra uma compensação de carga para manter a eletronegatividade local. Neste caso, a compensação ocorre devido à formação de vacâncias de oxigênio (V_{O}). O aumento da concentração de vacâncias de oxigênio leva ao aumento da condutividade iônica.²³ A substituição do átomo de titânio pelo átomo de ferro na estrutura perovskita é representada na Figura 7.

Figura 7 - Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO_3 com um átomo de ferro no sítio do Ti.

Fonte: Adaptada de SILVA²⁶

Alguns trabalhos na literatura reportam as propriedades dos compostos STF como sensor de gás.^{8,30} Avner e colaboradores³⁰ observaram que o composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ apresenta uma boa sensibilidade ao gás O_2 . A composição com $x = 0,35$ mostrou uma maior sensibilidade ao O_2 e a resistência apresenta uma pequena variação com a temperatura. Adicionalmente, M. Mahesh Kumar e colaboradores⁹ em seus estudos de sensibilidade do composto ST ao O_2 verificaram que o substrato utilizado na deposição dos filmes pode afetar a sensibilidade do filme ao gás.

Filmes espessos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ obtidos através da técnica de “*screen-printed*” preparados a partir de pós sintetizados por reação de estado sólido apresentaram uma boa sensibilidade ao gás O_2 à temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$.⁹⁻¹⁰ C. Chow e colaboradores, também verificaram a sensibilidade ao O_2 em temperaturas entre 200 e $500\text{ }^\circ\text{C}$ em filmes finos de ~ 90 nm de espessura de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 0,2$ a $0,8$) sintetizados através do método sol-gel.¹¹

Recentemente, V. R. Mastelaro e colaboradores¹² verificaram que o composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na forma de filmes finos depositados pela técnica de deposição de feixe de elétrons (EBD) pôde ser considerado um potencial sensor do gás ozônio em temperaturas entre $190\text{ }^\circ\text{C}$ e $300\text{ }^\circ\text{C}$. Neste estudo, filmes de 70 nm foram expostos a concentrações de 30 até 1000 ppb de ozônio e a composição com 15% de Fe apresentou a melhor resposta a temperatura de $190\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 8). Entretanto, neste estudo não foram analisados a seletividade do material a diferentes tipos de gases, oxidantes e redutores. Além disso, estes estudos mostraram que apesar da ótima sensibilidade ao gás ozônio, não foi observada uma boa estabilidade em termos da linha de base em função do tempo de medida, como mostra a Figura 8.

Figura 8 - Gráfico da resistência elétrica em função do tempo do filme de composição $\text{SrTi}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ exposto a 600 ppb de ozônio em diferentes temperaturas

Fonte: MASTELARO et. al.¹²

Ao nosso conhecimento, não existem trabalhos na literatura descrevendo as propriedades do sistema $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (SLTF) no que tange à sua utilização como sensor de gás. Além disso, o estudo deste sistema permitiu verificar o efeito da adição de lantânio nas propriedades físicas e químicas das amostras do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF).

2.9 Objetivos da tese de Doutorado

Diante dos resultados encontrados na literatura e em trabalhos realizados em nosso grupo de pesquisa em relação aos compostos SrTiO_3 (ST), $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF), o presente trabalho teve como objetivo:

- i) sintetizar amostras dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) na forma de pó cristalino nanoestruturado através do método dos precursores poliméricos;
- ii) Sintetizar amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) na forma de pó e na forma de filmes finos.
- iii) Realizar a deposição de filmes finos e espessos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) através do método de deposição de feixe de elétrons (EBD) e *spin-coating* (SC),
- iv) Investigar as propriedades sensoras das amostras na forma de filmes finos e espessos quando expostas a gases oxidantes e redutores.

Para atingir esses objetivos, foram utilizadas as seguintes técnicas experimentais: difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (MFA), espectroscopia de absorção de raios-X (XAS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e espectroscopia de impedância.

As medidas de sensibilidade ao gás O_3 foram realizadas em uma câmara montada no Laboratório de Crescimento de Cristais e Materiais cerâmicos (CCMC) e as medidas de sensibilidade em relação aos gases NO_2 , CO e NH_3 foram realizadas em colaboração com o Laboratório de Microsensores da Universidade Aix-Marseille III, na cidade de Marselha, França.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as metodologias utilizadas na preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.

Os estudos foram realizados a partir da síntese de amostras dos sistemas $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) e $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (SLTF), utilizando o método de precursores poliméricos. Este material, na forma de pó nanoestruturado, foi utilizado como alvo na deposição de filmes finos através da técnica de evaporação por feixe de elétrons (*electron beam deposition* - EBD). Na deposição dos filmes finos através da técnica de *spin-coating* (SC), foram utilizadas as resinas provenientes do método dos precursores poliméricos.

As técnicas de caracterização utilizadas foram termogravimétrica (TG), análise térmica diferencial (DSC), difração de raios X (DRX) e refinamento através do método de Rietveld, espectroscopia de absorção de raios X (XANES), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), microscopia de força atômica (MFA) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio X (XPS). Os filmes finos foram caracterizados através da medida das propriedades elétricas com a finalidade de avaliar suas propriedades como sensor de gás ozônio (O_3), amônia (NH_3), monóxido de carbono (CO) e dióxido de nitrogênio (NO_2).

3.1 Métodos de Síntese

3.1.1 Síntese das amostras na forma de pó

O método dos precursores poliméricos vem sendo utilizado nas ultimas décadas na síntese de diferentes óxidos policatiônicos na forma de pó ou na forma de filmes finos.³⁸⁻⁴² Este método consiste na quelação dos cátions por um ácido hidrocarboxílico. O processo de complexação ocorre com a reação em solução aquosa entre os sais metálicos e o ácido carboxílico, em geral ácido cítrico, formando um citrato metálico. A fim de promover a polimerização destes sais de citratos, é adicionado um di-álcool, neste caso o etilenoglicol. A polimerização (ou poliesterificação) provém da reação entre os grupos hidroxila alcoólico (-OH) e o grupo ácido carboxílico (-COOH), tendo como produto um dímero de éster e água. Esta reação ocorre sucessivamente formando uma cadeia polimérica resultando em um poliéster. Nesta resina polimérica amorfa temos os íons metálicos distribuídos aleatoriamente.

A etapa seguinte do processo consiste no aquecimento da resina polimérica (poliéster) em uma temperatura de aproximadamente 300 °C para que ocorra o processo denominado de pirólise, ocasionando a eliminação de material orgânico e água. Nesta etapa do processo, ocorre a quebra das cadeias poliméricas onde os íons metálicos ligados são oxidados para formarem a fase desejada. Também nesta etapa pode ocorrer a formação de uma fase carbonato dependendo dos íons metálicos presentes no poliéster.⁴³ Este método vem sendo largamente aplicado na preparação de óxidos simples e complexos, apresentando grande versatilidade na preparação de pós nanométricos, com temperatura de calcinação relativamente baixa, garantindo um controle sobre a estrutura, estequiometria e morfologia dos mesmos.

Foram preparadas as amostras do sistema SrTiO_3 , $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,25$, %mol), $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($x = 7,5$ e 15 , %mol) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com x variando de 0 até 0,05 e y variando de 0 até 0,15 (%mol). As concentrações de lantânio foram escolhidas com base no trabalho de Menesklou et. al,³² o qual constatou que concentrações até 0,5% mol de La eram suficientes para levar a uma estabilização da propriedade elétrica do material. Em relação as concentrações de Fe, foram utilizadas as mesmas concentrações reportadas na literatura em relação ao composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ que apresentou boas propriedades como sensor do gás ozônio.¹²

Para a síntese foram utilizados como precursores dos cátions metálicos o isopropóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), o óxido de lantânio (La_2O_3), o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) e o nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). O ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$) foi utilizado como agente quelante e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como agente polimerizante. Na Tabela 1 são apresentados os reagentes utilizados, seus fabricantes e o grau de pureza.

Tabela 1 - Especificações técnicas dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula química	Fabricante	Pureza (%)
Isopropóxido de titânio	$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$	Alfa Aesar	97,0
Nitrato de estrôncio	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Sigma-aldrich	99,0
Óxido de lantânio	La_2O_3	Sigma-aldrich	99,9
Nitrato de ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99
Ácido Cítrico	$\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$	Synth	99,5
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Synth	99,5
Acido nítrico	HNO_3	QHEMIS	PA

Fonte: Elaborada pelo autor.

A complexação dos cátions foi realizada em solução aquosa, dissolvendo inicialmente o ácido cítrico e, em seguida, o sal constituinte do cátion. A complexação do titânio ocorre da seguinte forma:

onde são formados o citrato de titânio ($\text{Ti}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_4$) como produto da reação e o álcool isopropílico ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$) como subproduto.

Na complexação do lantânio, primeiramente, o óxido de lantânio (La_2O_3) foi dissolvido em ácido nítrico e posteriormente em ácido cítrico de acordo com as reações:

Como produtos desta reação temos o citrato de lantânio $\text{La}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_3$, ácido nítrico (HNO_3) e água.

Na complexação do Fe, o nitrato de ferro III foi dissolvido em água e ácido cítrico, conforme as reações:

Como produtos desta reação, obtêm-se o citrato de ferro ($\text{Fe}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_4$), amônia (NH_4) e água.

Na complexação do estrôncio temos a seguinte reação:

Nesta complexação, obtêm-se como produto o citrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_7)_2$) e o ácido nítrico (HNO_3).

A reação de esterificação é realizada na mistura destes complexos metálicos (citratos metálicos) com a adição do etilenoglicol.

Esta reação ocorre sucessivamente de modo a formar uma cadeia polimérica. Baseado nas reações descritas em (1), (2), (3) e (4), as unidades básicas da cadeia polimérica com os cátions inseridos na devida proporção molar de modo a originar a composição desejada, neste caso, as amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTFO). Portanto, os principais compostos orgânicos contidos na resina são álcool, ácido acético, ácido nítrico, poliéster e água.

3.1.2 Preparação do citrato de titânio

Inicialmente, foi preparada a solução de citrato de titânio a partir da dissolução do isopropóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) em uma solução aquosa de ácido cítrico a razão molar de AC:Ti igual a 4:1. A solução foi submetida a uma agitação constante a uma temperatura de aproximadamente 100 °C para promover a eliminação da água até a obtenção de uma resina de cor amarelada. Em seguida, esta solução foi armazenada em um frasco adequado.

Para determinar a concentração de TiO_2 na solução de citrato de titânio, foi utilizada uma análise gravimétrica, na qual, o citrato de titânio foi submetido a um tratamento térmico a fim de promover a eliminação de todo o material orgânico e obter uma relação entre a massa de TiO_2 e a massa do citrato. Para realizar este procedimento, pequenas quantidades do citrato foram dispostas em dois cadinhos de platina distintos e submetidos a um tratamento térmico de 800 °C durante 2h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. A relação das massas obtidas antes e após o tratamento térmico foi utilizada para determinar a quantidade necessária de citrato a ser utilizada na síntese das amostras.

3.1.3 Síntese do composto $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT) na forma de pó.

Inicialmente, com o objetivo de verificar a influência da adição do La nas propriedades estruturais e térmicas do composto SrTiO_3 , foi realizada a síntese das amostras na forma de pó do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (SLTx) com x igual 0 (ST), 0,02 (SLT2), 0,10 (SLT10), 0,20 (SLT20) e 0,25 (SLT25). O fluxograma que descreve a síntese das amostras SLTO é apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Inicialmente, o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$) foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido cítrico a 100°C sob constante agitação. Posteriormente, foi adicionado o óxido de lantânio (La_2O_3), já dissolvido em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) e em seguida, o citrato de titânio. Após adição de todos os precursores, o etilenoglicol foi adicionado à solução para promover a polimerização do citrato através da reação de poliesterificação. A relação molar ácido:metal foi 4:1 enquanto a relação ácido cítrico:etilenoglicol foi 60:40 (relação em massa).

A resina polimérica obtida foi então calcinada para produzir o óxido desejado. O pó precursor foi tratado a 300°C por 4 horas em uma atmosfera de ar. Com o objetivo de verificar o processo de cristalização, as amostras obtidas foram submetidas a tratamentos térmicos a 450°C por 2 horas e 500°C , 600°C e 700°C por uma hora.

3.1.4 Síntese das amostras do sistema $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) na forma de pó

Na síntese das amostras de composição $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) foram utilizados como materiais precursores dos cátions metálicos, o isopropóxido de titânio (IV) ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$), o óxido de lantânio (La_2O_3), o nitrato de ferro III ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$). O ácido cítrico anidro ($\text{C}_6\text{O}_7\text{H}_8$) foi utilizado como agente quelante e o etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como agente polimerizante.

Com o objetivo de verificar a influência da dupla dopagem (La e Fe) nas propriedades estruturais e do composto SrTiO_3 , inicialmente, foi realizada a síntese das amostras na forma de pó do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF, x, y) mantendo-se o valor de x igual a 0,02 (SLTFO, 2, y) e y igual a 0,05, 0,075, 0,15; e posteriormente, com x igual a 0,05 (SLTFO, 5, y) e y igual 0,15.

O fluxograma que descreve a síntese das amostras SLTF é apresentado na Figura 10. Inicialmente, o nitrato de estrôncio ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$) foi dissolvido em uma solução aquosa de ácido cítrico a 100 °C sob agitação constante. Posteriormente, foi adicionado o nitrato de Ferro III e o óxido de lantânio (La_2O_3) já dissolvido em uma solução de ácido nítrico (HNO_3), e em seguida o citrato de titânio. Após adição de todos os precursores, o etilenoglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) foi adicionado à solução para promover a polimerização do citrato através da reação de poliesterificação. A relação molar ácido:metal foi mantida em 4:1 enquanto a relação ácido cítrico:etilenoglicol foi mantida em 60:40 (relação em massa).

Figura 10 - Fluxograma ilustrando o processo de síntese do $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A resina polimérica obtida foi então calcinada com a finalidade de se obter o óxido desejado. O pó precursor, que corresponde ao material obtido após o processo de eliminação da água, foi tratado a 300 °C durante 4 horas em uma atmosfera de ar. Com o objetivo de obter as amostras na forma cristalina, as amostras foram tratadas a 700 °C durante 1 hora.

3.2 Síntese das amostras na forma de filmes finos

3.2.1 Deposição dos filmes finos através da técnica de evaporação por feixe de elétrons (*Electron beam deposition, EBD*)

O processo de deposição física de evaporação por feixe de elétrons consiste na incidência sobre a amostra de um feixe de elétrons de alta energia até que esta atinja a temperatura de fusão e comece a evaporar. O processo de evaporação do material que ocorre

dentro de uma câmara de vácuo leva à condensação do material na superfície do substrato resultando na formação do filme desejado.⁴⁴

O feixe de elétrons é produzido através do aquecimento de um filamento sendo que os elétrons são acelerados através de uma diferença de potencial entre o filamento e o catodo. Este feixe é então defletido em até 270° e focalizado sobre a amostra por um campo magnético conforme ilustrado na Figura 11. A espessura do filme é monitorada através de uma balança de quartzo durante o processo de evaporação.

Figura 11 - Esquema do sistema de evaporação por feixe de elétrons.

Fonte: Adaptada de PELISSARI.⁴⁵

O equipamento utilizado na deposição dos filmes foi uma evaporadora Balzer modelo BAK600 localizada na oficina de óptica do Instituto de Física de São Carlos (IFSC). Este equipamento, além de contar com o canhão de elétrons, conta também com um sistema de aquecimento do substrato e um sistema de rotação do substrato que permite obter filmes mais homogêneos.

Para a realização das medidas elétricas e avaliação como sensor de gás foram depositados filmes SLTF de composição STF7.5, STF15, SLTF215 e SLTF515. Os filmes finos foram depositados sobre três diferentes tipos de substratos, quartzo amorfo, silício monocristalino (400) e silício monocristalino contendo uma camada de SiO₂ e eletrodos de platina. Após a deposição, como os filmes encontravam-se no seu estado amorfo, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 500 °C durante 4 horas para sua

devida cristalização. Para cada composição, foram depositados filmes com 70 nm de espessura. Esta temperatura de tratamento térmico foi escolhida para a preservação dos eletrodos, enquanto a espessura de 70 nm dos filmes é a que apresentou o melhor resultado em relação à detecção do gás ozônio quando da análise de filmes finos, reportada na literatura.¹²

3.2.2 Deposição de filmes finos por spin-coating

Filmes finos obtidos pela técnica de *spin-coating* utilizando a resina obtida pelo método dos precursores poliméricos, vem sendo utilizado como alternativa para a obtenção de filmes finos com um menor custo em comparação a outras técnicas de deposição.⁴⁶⁻⁴⁸

O esquema de deposição através do processo de *spin-coating* é apresentado na Figura 12. A velocidade de rotação e tempo utilizados foram, respectivamente, de 5000 rpm e 60 segundos. Este processo consiste no gotejamento da solução precursora sobre o substrato de silício sendo provocado um giro para o seu espalhamento com velocidade e tempo constante. Em seguida, o filme é aquecido até 300 °C durante 30 minutos para eliminação do solvente e em seguida é aquecido a temperaturas mais elevadas para a formação da fase desejada. A temperatura de cristalização foi estudada em três diferentes temperaturas 500, 600 e 700 °C por 120 minutos. Os filmes finos foram depositados com apenas uma deposição ou três deposições formando três camadas.

Figura 12 - Esquema das etapas do processo de deposição de filmes pelo método de *spin-coating*.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.3 Técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho

3.3.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DSC)

A técnica de análise termogravimétrica (TG) permite identificar a perda de massa envolvida na reação enquanto a técnica de análise térmica diferencial (DSC) fornece informações sobre a temperatura de formação das fases em estudo. Estas informações facilitam a escolha das temperaturas de tratamentos térmicos a serem utilizados no estudo do processo de cristalização das amostras. As medidas foram realizadas em um equipamento Netzsch STA 409C em um intervalo de temperatura de 30 à 900 °C, em atmosfera de ar sintético (fluxo de 40 ml.min⁻¹), taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, massa da amostra de aproximadamente 30 mg. Cadinhos de alumina foram utilizados como suporte da amostra e de referência.

3.3.2 Difração de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a determinação das fases cristalinas nas amostras tratadas termicamente. As medidas foram realizadas utilizando um difratômetro Rigaku Rotaflex (RU200B) com incidência normal e radiação de CuK α . A varredura foi realizada no intervalo de $2\theta = 20$ a 80° com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$.

O tamanho médio dos cristalitos foi calculado utilizando a equação de Scherrer onde a largura do pico de difração a meia altura está relacionada com o tamanho médio dos cristalitos através da relação:⁴⁹

$$t_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação do equipamento (CuK α de 1,5406 Å), β a largura a meia-altura do pico de difração dada em radianos e θ é o ângulo do pico de difração que está sendo analisado. Neste trabalho, o ajuste do pico de difração foi realizado utilizando uma função pseudo-Voigt. Outro fator considerado no cálculo do tamanho de cristalito foi utilizando a correção de Warren a fim de se extrair do pico de difração a contribuição do alargamento instrumental β que pode ser determinada de acordo com a equação a seguir.³⁸

$$\beta = \sqrt{(B_{obs}^2 - b^2)} \quad (8)$$

onde B_{obs} é a largura a meia altura referente à amostra e b é a largura a meia altura da amostra padrão que, no nosso caso, consistiu na utilização de uma amostra de silício na forma de pó.

Com a finalidade de se obter informações quantitativas sobre a estrutura cristalina das amostras tratadas a 700 °C , foi realizado o refinamento do padrão de difração utilizando o método de Rietveld, utilizando o programa GSAS – *General Structure Analysis System program* (versão de 25 de Abril de 2006)⁵⁰, com interface EXPEGUI (versão 1.80)⁵¹. A função utilizada no ajuste do perfil foi uma pseudo-Voigt.

3.3.3 A técnica de Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS, X-ray absorption Spectroscopy) está relacionada ao efeito fotoelétrico, onde um fóton de uma determinada energia atinge a amostra e é absorvido. Quando a energia desse fóton é suficiente para promover um elétron de um nível mais profundo a um nível desocupado, a taxa de absorção aumenta rapidamente e o espectro apresenta um salto, como apresentado na Figura 13 no caso da excitação de um elétron do átomo de Ti no composto SrTiO₃. A essa absorção abrupta dá-se o nome de borda de absorção.

Figura 13 - Espectro de absorção de raios X na borda K do titânio no composto SrTiO₃.

Fonte: Adaptada de MESQUITA⁴³

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X tem sido utilizada nos últimos 20 anos como uma ferramenta poderosa para descrever a estrutura atômica local de diferentes tipos de materiais.⁵² Em contraste com a técnica de difração de raios X, a técnica de XAS não necessita da existência de ordem a longo alcance. Através da escolha da borda de absorção adequada, essa técnica pode fornecer informações sobre as propriedades eletrônicas e estruturais em torno do elemento absorvedor, sendo possível sua aplicação em materiais sólidos amorfos e sistemas dispersos assim como filmes finos e materiais cristalinos.

Os espectros XAS das amostras de composição ST, STF, SLT e SLTF foram coletados na borda K dos átomos titânio e ferro. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) na linha D04B-XAFS2, localizado na cidade de Campinas-SP. A energia do anel é igual a 1,36 GeV e a corrente variou entre 120 e 200 mA. O monocromador utilizado durante os experimentos depende da energia da borda a ser analisada. Na borda do átomo de titânio e do ferro, foi utilizado o Si (111). Para obtenção dos espectros de absorção de raios X nas amostras na forma de pó, foi utilizado o modo de transmissão com câmaras de ionização. Nas medidas das amostras na forma de filmes finos, foi utilizado o modo de fluorescência.

O espectro de absorção de raios X de amostras diluídas e filmes finos são geralmente obtidos através da detecção da radiação de fluorescência do átomo selecionado. Os detectores de estado sólido são os mais utilizados para este modo de detecção devido a sua resolução de energia (tipicamente de 170 eV a 5,9 keV). Esta resolução torna possível a detecção de fótons de uma linha de emissão selecionada, excluindo o sinal de fundo ou a partir de outras linhas de emissão. A linha D04B-XAFS2, do LNLS é equipada com um detector de estado sólido de 15 elementos de germânio (Ge-15) para essas medidas.⁵³

O espectro XANES (X-ray Absorption near-edge structure) na borda K do átomo de Ti das amostras SLTF foi coletado entre 4910 e 5200 eV e do átomo de Fe nas energias entre 7050 e 7200 eV. Não foram obtidos espectros EXAFS destas amostras devido a presença da borda L_{III} do átomo de La em 5483 eV.

Os dados de XANES foram analisados utilizando-se o software desenvolvido por Michalowicz e colaboradores.⁵⁴ Para comparação do espectro XANES das diferentes amostras, os espectros XANES tiveram o background removido e os espectros foram normalizados.

3.3.4 Microscopia de Força Atômica (MFA)

Os filmes finos de composição $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0$ e $0,15$) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=0,02$ e $0,05$; e $y = 0,15$) depositados sobre silício cristalino foram caracterizados através da técnica de microscopia de força atômica com o objetivo de verificar a morfologia da superfície, homogeneidade e rugosidade em função da adição de La e Fe. As medidas de MFA foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas/SP, utilizando equipamento modelo NT-MDT SolverPro AFM, modo de contato intermitente (*tapping mode*) obtendo imagens de $1 \times 1 \mu\text{m}$ e $20 \times 20 \mu\text{m}$ (Projeto nº AFM-15688).

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização microestrutural das amostras na forma de pó foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com fonte de emissão de campo (*Field emission Gun* – FEG) FEI Magellan 400 L operado a 5 kV em diferentes magnificações, localizado no Laboratório de Caracterizações Estruturais (LCE) na UFSCar.

Para a realização das imagens no modo varredura, as amostras STO, SLT e STFO foram preparadas com a adição de uma pequena quantidade da amostra em um béquer contendo álcool isopropílico e então foi submetido ao tratamento ultrassônico por 10 minutos. Em seguida, 2 gotas da solução foram depositadas sobre um substrato de Si o qual foi colado com uma fita adesiva de carbono sobre o porta-amostra. 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.

A microscopia eletrônica de varredura foi também utilizada para a avaliação da espessura dos filmes depositados pelas técnicas de feixe de elétrons e *spin-coating*. As imagens foram obtidas com o auxílio de um microscópio de eletrônico de varredura ZEISS modelo SIGMA e um FEI modelo Inspect F-50, ambos equipado com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).

As análises da espessura dos filmes consistiram na obtenção das imagens da seção transversal dos mesmos. Para tal, os filmes depositados sobre silício foram fraturados e colados na posição vertical no porta amostras com uma fita de carbono. Foram então obtidas 03 imagens do perfil do filme e realizadas medidas a espessura em diferentes partes da amostra sendo então realizada uma média dos valores obtidos.

3.3.6 Espectroscopia de fóton elétron excitados por raios X (XPS)

A técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma importante técnica na caracterização da superfície dos materiais. Esta é uma técnica que permite obter informações a respeito da composição química da superfície e natureza da ligação química. Os espectros XPS das amostras STF15 e SLTF215 na forma de pó e filmes finos depositados pelas técnicas de deposição por feixe de elétrons e por *spin-coating* foram obtidos com o objetivo de analisar a estrutura eletrônica e a composição química das amostras. As medidas foram realizadas no Laboratório de Nacinoal de Nanotecnologia (LNNano) localizado em Campinas (XPS-17560), utilizando o equipamento K-alpha XPS (Thermo Fisher Scientific, UK). Os espectros de varredura e os espectros de alta resolução foram obtidos entre as energias entre 0 e 1000 eV, com resolução de 1 eV e 0,1 eV, respectivamente. A análise dos dados foram realizadas com o software Thermo Advantage (Versão 5.9721). A remoção do "background" foi realizada utilizando um polinômio do tipo Shirley.

3.3.7 Medida de sensibilidade a diferentes tipos de gases

Medidas elétricas em eletrodos interdigitados são comumente utilizadas devido à baixa condutividade dos materiais a serem estudados e em razão da corrente total ser amplificada pelo número de pares de dígitos em cada eletrodo.⁵⁵ As dimensões dos eletrodos utilizados neste trabalho foram, $N = 28$ dígitos com dimensões de 120 nm de altura (d), 4 mm de comprimento (L) e 50 μm de largura (w), como esquematizado na Figura 14.

Figura 14 - Representação esquemática de um eletrodo interdigitado com $N = 28$ dígitos, sendo d a altura, L o comprimento e w a largura dos dígitos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para realizar a gravação dos eletrodos interdigitados de platina sobre substratos de silício, foi utilizado o processo de fotolitografia. A fotolitografia é um processo usado em microfabricação para remover seletivamente regiões de um filme fino em um substrato. Um

determinado padrão geométrico de uma máscara (fotolito) é transferido a um composto químico fotossensível (fotoresiste), utilizando radiação ultravioleta, em um substrato previamente recoberto.⁵⁵ Este padrão permite depositar um novo material no formato desejado, pois este não entrará em contato com o substrato devido à presença do fotoresiste.

Os eletrodos interdigitados de platina foram fabricados no Laboratório de Microfabricação (LMF) no LNLS em Campinas – SP (Projeto nº LMF - 14840). As amostras de composição $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ ($x=0,02$ e $0,05$; e $y = 0,15$) e $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ ($x=0,075$ e $0,15$) na forma de filmes finos depositadas sobre substratos de silício cristalino foram submetidas a uma tensão de 1V ou 4V e a resistência das amostras foi medida em uma faixa de temperatura variando de 250 a 300 °C.

A câmara utilizada nas medidas elétricas visando o estudo da sensibilidade aos gases foi construída em nosso laboratório com o auxílio do Eng. Luis C. Caraschi e o técnicos Manoel R. Roncon. Essa câmara é constituída por um pequeno forno para o aquecimento dos filmes, um termopar do tipo K, dois posicionadores com agulhas de tungstênio recobertas de ouro para a realização dos contatos elétricos e um direcionador de gás. Na Figura 15 são apresentadas imagens e o esquema da montagem experimental utilizada. Para a medida de resistência elétrica, os filmes foram ligados em série com uma fonte de tensão DC (Tektronix PW54205) e um eletrômetro (Keithley 6514). Aplicando a tensão DC de 1 V, ou 4 V, e coletando a corrente do circuito (I) com o eletrômetro, a resistência dos filmes foi calculada através da equação $R=V/I$. Para realizar a medida de sensibilidade a um determinado tipo de gás, inicialmente, um fluxo constante de ar sintético é soprado sobre a amostra. Este fluxo constante (500 l/min) foi controlado por um controlador de fluxo de massa (Mass flow controller, MDL MC-500sccm-d) durante todo o experimento. O controle dos equipamentos e a aquisição dos dados foi realizada através de um computador pessoal utilizando um software elaborado pelo Eng Luis C. Caraschi.

Para a geração do gás ozônio, foi utilizado um gerador do gás O_3 (UVP 970067-02) constituído de uma lâmpada de Ultra-violeta envolta por uma cobertura de metal em paralelo um tubo de quartzo (Figura 15(c)). Quando a lâmpada é descoberta, o tubo de quartzo por onde passa o ar sintético fica exposto a radiação ultravioleta, produzindo gás ozônio pela exposição das moléculas de O_2 do ar sintético a radiação ultravioleta da lâmpada. A concentração de O_3 produzida é proporcional ao tamanho da lâmpada exposta à luz UV e ao fluxo do gás vetor, neste caso, ar sintético. Para determinar a concentração de O_3 produzido, foi necessário a calibração do sistema, através de detector comercial (ATI, F12 3513-00-1388) capaz de detectar concentrações de até 0 a 5 ppm de O_3 .

Figura 15 - (a) Montagem experimental utilizada nas medidas elétricas dos filmes. (b) Detalhe do forno e do porta-amostras. (c) Fluxômetro e lâmpada de UV. (d) Esquema da montagem experimental.

Fonte: Elaborada pelo autor

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados obtidos com as amostras na forma de pó nanoparticulado e de filmes nanoestruturados do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$. Inicialmente, serão apresentadas as caracterizações estruturais e morfológicas das amostras na forma de pó sintetizadas através método dos precursores poliméricos. Posteriormente, serão apresentados os resultados da caracterização estrutural e morfológica das amostras $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ na forma de filmes finos e espessos, obtidos por evaporação de feixe de elétrons e por *spin-coating*. Finalmente serão apresentados os resultados da medida de sensibilidade destes filmes quando expostos a gases oxidantes e redutores.

4.1 Amostras na forma de pó nanoparticulada

Inicialmente, com o objetivo de verificar a influencia da adição do lantânio nas propriedades do composto SrTiO_3 , foi realizada a síntese e a caracterização das amostras na forma pó de composição $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ obtidas através do método dos precursores poliméricos. Posteriormente, com o objetivo de estudar o efeito da adição de lantânio nas propriedades do sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ foram também sintetizadas utilizando o mesmo método de síntese.

4.1.1 Sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$

Na Figura 16 são apresentadas as curvas de TG e DSC das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ na forma de pó com $x = 0, 0,10$ e $0,25$. As curvas de TG para todas as amostras apresentam quatro eventos de perda de massa: o primeiro evento ($30\text{-}200^\circ\text{C}$) foi atribuído à eliminação de água adsorvida. O segundo ($200\text{-}440^\circ\text{C}$) e o terceiro ($450\text{-}660^\circ\text{C}$) eventos são atribuídos à quebra de cadeias orgânicas, oxidação dos cátions e a formação da fase.^{38,56} Adicionalmente, é possível verificar que com o aumento do teor de lantânio, houve uma menor perda de massa.

As curvas de DSC apresentam reações exotérmicas para as três amostras durante o processo de decomposição térmica dos compostos orgânicos.⁵⁶ O pico exotérmico em $\sim 490^\circ\text{C}$ pode ser atribuído a formação do composto $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ e o outro pico entre $604\text{-}640^\circ\text{C}$ a cristalização da fase desejada.⁵⁷ Além disso, é possível observar que no caso da amostra

contendo 25 mol% de La, pode indicar uma diminuição da temperatura de cristalização do sistema.

Figura 16 - Medidas de (a) DSC e (b) TG das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ com $x = 0, 0,10$ e $0,25$, sem tratamento térmico.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 17 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras na forma de pó do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, com $0 \leq x \leq 0,25$, calcinadas nas temperaturas de 450 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$, 500 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$, 600 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ e 700 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$.

O padrão de DRX das amostras calcinadas apresentam reflexões indexadas a fase do SrTiO_3 (ICSD – 23076) de estrutura cúbica e um pico de baixa intensidade proveniente do método de síntese que foi associado a fase SrCO_3 (ICSD – 15195).³⁸ Observa-se inicialmente na Figura 17 que as amostras encontram-se completamente cristalizadas a temperaturas superiores a 600 $^{\circ}\text{C}$, com exceção da amostra SLT25. Em particular, esta amostra com 25% de La submetida ao tratamento térmico de 600 $^{\circ}\text{C}$ por 1h apresenta um estágio inicial de cristalização, onde é possível observar os picos da fase do SrTiO_3 e um alo característico de uma fase amorfa. Logo, segundo esses dados de DRX, a adição de lantânio estaria retardando a cristalização do material. Este fato pode estar relacionado a desordem causada pela adição do átomo de lantânio no sítio do estrôncio devido a diferença de estados de oxidação destes dois átomos. Para cada dois átomos de La inseridos, três átomos de Sr são removidos para manter a

Figura 17 - Difratoogramas de raios X das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ com $x = 0, 0,02, 0,10$ e $0,25$ tratadas em diferentes temperaturas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com a finalidade de obter informações quantitativas sobre a estrutura cristalina das amostras calcinadas a 700 °C , foi realizado o refinamento do padrão de difração utilizando o método de Rietveld das amostras ST, SLT2, SLT10 e SLT25. Na Figura 18 é apresentado o difratograma de raios X da amostra SrTiO₃ juntamente com o difratograma obtido através do refinamento utilizando como ponto de partida a estrutura perovskita do composto SrTiO₃ (Ficha ICSD – 23076). Conforme pode ser observado, existe um excelente acordo entre o padrão experimental e aquele obtido através do método de Rietveld.

Figura 18 - Difratograma de raios X da amostra de SrTiO₃ calcinada a 700°C/1h comparado com o difratograma calculado a partir do método de Rietveld.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 2 apresenta o valor dos parâmetros de rede da amostra SrTiO₃ obtidos a partir do banco de dados do ICDS (ICSD – 23076) e os valores obtidos a partir do refinamento de Rietveld da amostra ST e das amostras contendo lantânio. Como mostra a Tabela 2, ocorreu um pequeno aumento no parâmetro de rede nas amostras contendo La em relação à amostra SrTiO₃. O raio iônico do La (1,36 Å) é menor que o raio iônico do Sr (1,44 Å) e assim, o parâmetro de rede deveria diminuir.⁵⁸ Entretanto, existe uma diferença de valência entre os íons, Sr²⁺ e La³⁺. Em estruturas do tipo perovskita ABO₃, quando ocorre a substituição de 1:1 do cátion divalente (Sr²⁺) do sítio A por um cátion trivalente (La³⁺) é necessário a compensação de cargas para manter a eletro negatividade local. Esta compensação pode ocorrer de duas formas: pela redução do cátion de metal de transição do sítio B ou pela introdução de vacâncias no sítio A.⁵⁹ Segundo U. Balachandran³⁷ e R. Moos³², a introdução de La na rede do composto SrTiO₃ em baixas concentrações (x < 0,4) não são

esperados picos adicionais no padrão de difração e a compensação de carga é atribuída a introdução de vacâncias de estrôncio.

A diminuição do valor do fator de ocupação do estrôncio esta em bom acordo com esta observação. É importante destacar um aumento significativo no valor da densidade das amostras obtida através do método de Rietveld que pode ser explicado pela maior massa do átomo de lantânio.

Tabela 2 - Resultados obtidos através do refinamento de Rietveld da amostra ST e das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (SLT) tratadas termicamente a 700°C/1h.

Parâmetros	ST ICSD	ST	SLT2	SLT10	SLT25
$R_{wp}(\%)$	-	12,20	12,25	17,16	21,61
$R_{exp}(\%)$	-	7,77	7,62	11,66	14,89
S^2	-	1,146	1,583	3,090	6,794
$R_{Bragg}(\%)$	-	5,58	7,12	6,71	7,90
$a = b = c (\text{\AA})$	3,905	$3,9091 \pm 0,0001$	$3,9114 \pm 0,0001$	$3,9145 \pm 0,0001$	$3,9135 \pm 0,0001$
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90	90
Volume ($\text{\AA}^3$)		179,618	180,068	191,020	195,073
Densidade (g/cm^3)		4,993	4,997	5,288	5,404
Ocupação La	-	-	0,014	0,091	0,247
Ocupação Sr	-	0,961	0,938	0,905	0,745
Ocupação O	-	0,991	0,990	0,990	0,990

Fonte: Elaborada pelo autor

O tamanho de cristalito foi calculado utilizando a equação (7). Na Tabela 3 são apresentados os valores de tamanho de cristalito para diferentes concentrações de La. É possível observar que no caso das amostras tratadas a 700 °C, a adição de La ocasionou a redução do tamanho médio de cristalito.

Tabela 3 - Tamanho de cristalito, τ , calculado pela relação de Scherrer, nas amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ submetidas a diferentes temperaturas de tratamento térmico.

x	Tamanho de cristalito, τ (nm)	
	600 °C	700 °C
0	30	29
0,02	27	24
0,10	29	26
0,25	-	20

Fonte: Elaborada pelo autor

O estudo da ordem local do átomo de Ti nas amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ foi realizado utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray absorption*).

spectroscopy, XAS). Foram obtidos e analisados espectros da borda K do Ti em função da concentração de La. A Figura 19 apresenta os espectros XANES obtidos da borda K do átomo de Ti das amostras SLT na forma de pó tratadas termicamente a 700 °C.

Os espectros XANES (Figura 19 (a)), revelam que a valência do átomo de titânio (Ti^{4+}) não varia com o aumento da concentração de lantânio uma vez que não foi observado um deslocamento na borda de absorção. Adicionalmente, na região da pré-borda, é possível verificar o aumento da intensidade do pré-pico B (Figura 19(b)) com o aumento da concentração de La.

De acordo com o trabalho de Vedrinski *et al.*⁶⁰, a transição identificada como A na Figura 19 tem como origem transições quadrupolares para orbitais moleculares tipo t_{2g} localizados no átomo absorvedor (Ti). Ainda segundo este trabalho, a transição identificada como B é relacionada com um efeito de hibridização dos orbitais p e d do titânio em virtude da violação da simetria de inversão do átomo de titânio dentro do octaedro TiO_6 . A área sob a transição B depende fortemente do deslocamento instantâneo do átomo de titânio do centro do octaedro TiO_6 . Em relação à transição identificada como C, segundo estes mesmos autores, está relacionada à transição eletrônica de elétrons do nível $1s$ para níveis de estados eletrônicos não ocupados de estados $3d$, vizinhos mais próximos do octaedro TiO_6 . Mudanças significativas nesta transição foram observadas quando átomos com elétrons em níveis $4d$ estavam presentes na vizinhança do titânio, por exemplo, átomos de Zr na solução sólida de titanato de chumbo substituído por zircônio (PZT).⁶⁰

Como foi comentado anteriormente, a substituição do cátion divalente (Sr^{2+}) do sítio A em estruturas tipo perovskita ABO_3 por um cátion trivalente (La^{3+}) requer à compensação de cargas para manter a eletronegatividade local.⁵⁹ Esta compensação pode ocorrer de duas formas: pela redução do cátion de metal de transição do sítio B, a qual não foi observada na Figura 19, ou pela introdução de vacâncias no sítio A. Assim, com o aumento da concentração de La, uma quantidade significativa de átomos de Sr é substituída por átomos de La e também uma quantidade significativa de vacâncias no sítio A é criada.

Figura 19 - (a) Espectros de absorção de Raio-X da borda K do Ti das amostras SLT. (b) Ampliação da região de pré-borda de absorção.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode ser observado na Figura 19(b), a intensidade do pico B aumenta com a quantidade de lantânio. De acordo com a literatura, o aumento da intensidade do pico B está associada ao deslocamento do átomo de titânio do centro de simetria do octaedro de oxigênio. Segundo Levin et al.⁶¹, a intensidade da área integrada do pico B é proporcional ao deslocamento quadrático médio do átomo do titânio da posição central do octaedro de oxigênio de acordo com a equação:

$$\langle \delta_{Ti}^2 \rangle \propto a^{5.5} I_B$$

onde I_B é a área integrada da transição B, δ_{Ti}^2 é o deslocamento quadrático médio do átomo de titânio a partir do centro do octaedro, e a_0 é o valor do parâmetro de rede da amostra.

Para determinar a área sobre o pico B foi utilizada uma função arco-tangente na determinação da linha de base e uma função tipo gaussiana no cálculo da área. Na Figura 20 é apresentada a variação da área integrada (I_B) em função da concentração de La. Através da análise da região da pré-borda dos espectros XANES é possível observar o aumento na área do pico B e consequentemente, do deslocamento do titânio no octaedro TiO_6 . Logo, a adição de La em quantidades superiores a 10% provoca uma alteração da posição do átomo de Ti. Além disso, é possível observar alterações no pré-pico C, o qual está relacionado a mudanças estruturais na região de segundos vizinhos do átomo de titânio.

Figura 20 - Gráfico da área integrada (IB) calculada a partir do pico B da pré-borda de absorção dos espectro XANES, do átomo de Ti, em função da contração de La das amostra do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 21 ilustra a estrutura das amostras LST com átomos de Sr^{2+} sendo substituídos por átomos de La^{3+} bem como a formação de vacâncias no sítio A.

Figura 21 - Esquema da estrutura perovskita do SrTiO_3 dopado com La, com diferentes vizinhos para o octaedro de TiO_6 .

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com a literatura^{32,37}, estudos de difração de raios X das amostras SrTiO_3 contendo La mostraram que a partir de 40% de La, pode ocorrer uma mudança da cela unitária de uma simetria cúbica para tetragonal devido a variação das distâncias entre as ligações de Ti-O e a distorção dos octaedros dos TiO_6 . No limite de concentração de lantânio

(0 até 25%, mol) estudado em nosso trabalho, através da técnica de DRX, não foi possível observar esta mudança ainda que, localmente, a técnica de XAS mostrou um aumento significativo da desordem local ao redor dos átomos de titânio.

Com o intuito de verificar a influência da adição de lantânio no valor de gap óptico das amostras cristalinas na forma de pó, medidas de refletância difusa foram realizadas na região do UV-Visível. A Figura 22 apresenta os espectros de absorção das amostras na região do UV-Visível. A partir desses espectros, foram determinados a energia de gap das amostras, cujos valores são apresentados na Figura 22(b).

Figura 22 - (a) Espectros de absorção na região do UV-Visível para amostras de LST calcinadas a 700°C/1h (b) band gap óptico das amostras de SLT.

Fonte: Elaborada pelo autor

De acordo com a literatura⁶², em compostos titanatos de estrutura perovskita, a banda de valência é gerada por orbitais 2p do oxigênio, enquanto que a banda de condução está relacionada a orbitais 3d do titânio. Assim, borda de absorção do composto ST é devido uma transição do tipo transferência de carga entre o O^{2-} e o Ti^{4+} . Na Figura 22(b) foi verificado um aumento no valor da energia de gap com o aumento da concentração de La. De acordo com a literatura, a posição da borda de absorção no espectro de UV-vis em compostos titanatos esta relacionada a uma deformação do octaedro TiO_6 e com o arranjo destes octaedros na estrutura.⁶² Assim, os resultados de UV-Vis estão em bom acordo com os resultados de XAS indicando que com o aumento da concentração de La, ocorre um aumento da distorção dos octaedros TiO_6 e ao seu redor.

As amostras ST, SLT10 e SLT25 na forma de pó foram caracterizadas através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com a finalidade de realizar uma análise de sua microestrutura. Através da análise das micrografias apresentadas na Figura 23 é possível constatar que o aumento da quantidade de lantânio não causa nenhuma alteração significativa

na morfologia das partículas. De acordo com a literatura, o método dos precursores poliméricos leva a um processo de agregação das partículas ao final do processo de síntese³⁸⁻³⁹. Segundo E. R. Leite³⁹, na etapa de calcinação do material a temperatura de calcinação é suficiente para promover tanto a cristalização quanto o crescimento dos cristais e sua posterior agregação.

Figura 23 - Micrografias das amostras LST na forma de pó. (a) ST, (b) SLT10 e (c) SLT25.

Fonte: Elaborada pelo autor

Uma análise por EDS foi realizada com o intuito de verificar a composição das amostras contendo La. Através dos espectros de EDS das amostras ST e SLT25 apresentados na Figura 24, é possível identificar a presença dos elementos Sr, La, Ti e O, e nenhum outro elemento indesejado. Entretanto, na amostra contendo lantânio, por serem separados por apenas ~0,1 keV, os picos dos elementos La ($L_{\alpha} = 4,65$ keV) e Ti ($K_{\alpha} 4,51$ keV) estão sobrepostos, dificultando a realização de uma análise quantitativa correta.

Figura 24 - Espectro de EDS das amostras de (a)ST e (b) SLT25.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.1.2. Sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF)

Com o objetivo de estudar o efeito da adição do lantânio nas propriedades físicas do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF), amostras do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) foram sintetizadas através do método dos precursores poliméricos. Inicialmente, foram sintetizadas amostras com duas diferentes concentrações de La (2 e 5 %, mol) e três concentrações de Fe (5; 7,5 e 15 %, mol).

A Figura 25 apresenta os difratogramas de raios X das amostras na forma de pó do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF) com $x = 0,02$ e $0,05$ e $0,05 > y > 0,15$ tratadas termicamente a $700^\circ\text{C}/1\text{h}$. Os padrões de DRX das amostras tratadas nesta temperatura apresentaram reflexões que foram indexadas a fase do SrTiO_3 (ICSD – 23076) de estrutura cúbica além de uma reflexão de baixa intensidade associada a fase SrCO_3 (ICSD – 15195), proveniente da síntese das amostras.³⁸

Figura 25 - Difratogramas de raios X das amostras $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ com (a) $x = 0,2$ e $y = 0,05, 0,075$ e $0,15$ e (b) $x = 0,05$ e $y = 0,05, 0,075$ e $0,15$, calcinadas a temperatura de $700^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Tabela 4 são apresentados os valores do parâmetro de rede calculados a partir dos padrões de difração da Figura 25. Os valores dos parâmetros de rede obtidos para as amostras do sistema SLTF são da mesma ordem dos obtidos para a composição ST, mostrando que substituição do Ti pelo Fe simultaneamente com a substituição do estrôncio do lantânio, não ocasionou nenhuma alteração significativa na estrutura. De acordo com literatura²⁶, com a adição de Fe a rede do composto SrTiO_3 foi verificado a tendência de diminuição do parâmetro de rede em substituições superiores a 30%. De acordo com os resultados

apresentados na tabela 4, a adição de Fe em até 15% não levou a mudanças significativas no parâmetro de rede, estando assim em bom acordo com a literatura.

Tabela 4 - Parâmetros de rede das amostras na forma de pó do sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_y\text{O}_3$ (SLTF).

Composição		Parâmetro de Rede (Å)
La (mol%)	Fe (mol%)	
0	0	$3,91 \pm 0,01$
	5	$3,91 \pm 0,01$
2	7,5	$3,91 \pm 0,01$
	15	$3,90 \pm 0,01$
	5	$3,90 \pm 0,01$
5	7,5	$3,91 \pm 0,01$
	15	$3,90 \pm 0,01$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Assim como para as amostras do sistema SLT, a técnica de espectroscopia de absorção de raios X foi utilizada no estudo da ordem local ao redor dos átomos de Ti e do Fe nas amostras do sistema SLTF. Foram coletados e analisados espectros na borda K de absorção do Ti das amostras com dupla dopagem, onde foi fixada a concentração de La em 2 e 5% enquanto a concentração de Fe variou entre 5 e 15%.

A Figura 26 apresenta os espectros XANES das amostras SLTF na forma de pó tratadas a 700 °C coletados na borda K do titânio. Assim como foi observado nas amostras do sistema SLT, não foi verificada uma alteração da valência do átomo de titânio (Ti^{4+}) devido a introdução dos átomos de lantânio e ferro. Adicionalmente, a inserção simultânea dos íons La e Fe na estrutura da fase ST não causou uma alteração significativa na estrutura local do átomo de titânio.

Figura 26 - Espectros de absorção de Raio-X da borda K do Ti das amostras LSTF. (a) LSTF, 2,y e (b) LSTF 5,y.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como já foi comentado anteriormente, medidas do espectro XANES tem sido também utilizada para avaliar com uma boa precisão a valência do átomo absorvedor, como por exemplo, no caso dos íons de Fe, que podem apresentar valência 2+, 3+ e 4+. Na Figura 27(a) é apresentada a dependência da posição da borda de absorção com o estado de oxidação do Fe de acordo com os diferentes padrões utilizados. Na Figura 27(b) são apresentados os espectros XANES das amostras na forma de pó de composição STF15, SLTF215 e SLTF515. De acordo com o trabalho de T. Yamamoto⁶³, os espectros XANES das amostras apresentam características de compostos hexacoordenados, neste caso, FeO_6 . As transições observadas na região da pré-borda na energia de 7115 eV e 7122 eV são associadas as transições quadripolar $1s \rightarrow 3d$ e a dipolar $1s \rightarrow 4d$, respectivamente.⁶⁴

Figura 27 - Espectros XANES na borda K do Fe: (a) amostras padrão de óxido de ferro: FeO, Fe₂O₃ e Fe₃O₄, utilizadas para a calibração, (b) Amostras de STF e SLTF na forma de pó sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos.

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a determinação do estado de oxidação do átomo de ferro nas amostras STF e SLTF, foi utilizado o método de integração proposto por Olimov e colaboradores⁶⁵. Este método consiste em integrar o espectro de XANES normalizado até a energia na qual o valor da absorção seja igual a 01 (um). A posição da energia correspondente a 90% desta absorção é então adotada como sendo a posição da borda. O valor utilizado de 90% do total da absorção integrada devido à contribuição da linha branca no espectro XANES⁶⁵.

Para a realização deste procedimento, foram utilizadas duas amostras padrão contendo o átomo de Fe em duas valências conhecidas e distintas, o composto FeO contendo Fe divalente (Fe²⁺) e o composto Fe₂O₃ contendo o Fe trivalente (Fe³⁺). Uma amostra padrão Fe₃O₄ foi utilizada para a verificação do método, onde foi obtido um valor médio de 2,6, sugerindo uma

coexistência de Fe nas valências de 2+ e 3+, com predominância do 3+. Essa proporção está em bom acordo com o encontrado na literatura para este composto, ou seja, 2/3 de Fe^{3+} e 1/3 de Fe^{2+} ⁶⁵. Após esta verificação, foi possível determinar o estado de oxidação do Fe nas amostras STF e SLTF.

Na Figura 28 é apresentada a curva de calibração obtida a partir do estado de oxidação dos espectros XANES das amostras padrão e os pontos obtidos a partir dos espectros XANES das amostras na forma de pó das composições STF15, SLTF215 e SLTF515. Para essas composições o estado de oxidação do Fe variou entre 2,5 e 3, indicando a coexistência de Fe nas valências 2+ e 3+. Os resultados mostram que a adição de lantânio leva a um pequeno aumento no estado de oxidação do ferro. Uma vez que as temperaturas de tratamento térmico são as mesmas, esta mudança deve estar associada a adição do lantânio, que como foi comentado anteriormente, causa a adição de vacâncias no sítio do estrôncio.

Figura 28 - Estado de oxidação do Fe nas amostras STF15, SLTF215 e SLTF515 na forma de pó tratadas termicamente a 700 °C por 2 horas determinado através do método de integração.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com a finalidade de verificar a influencia da adição simultânea do La e do Fe na morfologia das amostras STF15,SLTF215 e SLTF515 na forma de pó, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Conforme pode ser observado na Figura 29, as micrografias das amostras STF15, SLTF215 e SLTF515 não apresentam nenhuma alteração significativa com o aumento da

quantidade de lantânio e ferro. Como observado anteriormente, a utilização do método dos precursores poliméricos leva a uma grande aglomeração das partículas.³⁸⁻³⁹

Figura 29 - Micrografias das amostras LSTF na forma de pó. (a) STF, 15% de Fe, (b) SLTF, 2% de La e 15% de Fe e (c) SLTF, 5% de La e 15% de Fe.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o intuito de verificar o efeito da incorporação simultânea do La e do Fe nas propriedades eletrônicas do composto SrTiO_3 na forma de pó, foram realizadas medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Essas medidas foram realizadas na amostra SLFT215 tratada termicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$. O espectro XPS no modo de varredura (survey) apresentado na Figura 30 mostra a presença de todos os elementos constituintes da amostra e nenhuma contaminação, além do pico referente ao C 1s, oriundo da contaminação do ambiente e da fase carbonato de estrôncio. A porcentagem atômica do composto apresentada na Tabela 5 foi calculada utilizando o software disponível no

equipamento. A razão (Sr +La/Ti+Fe) com o valor de 0,7 deveria ser de em torno de 1, essa redução deve-se ao baixo valor encontrado para o átomo de La, causando a redução na razão (Sr+La/Ti+Fe). Possivelmente, devido as limitações da técnica de XPS, na qual o sinal analisado é proveniente de uma camada superficial do material e não corresponde ao valor preciso da concentração do volume do material na forma de pó.

Figura 30 - Espectro de XPS modo survey da amostra LSTF 2% de La e 15% de Fe.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 5 - Tabela de % atômica teórica e obtida através do espectro survey da amostra SLTF215 na forma de pó

Átomo	% Atômica experimental	% atômica calculada
O1s	62,05	60
Ti2p	18,35	17
Sr3d	15,6	19,6
Fe2p	3,92	3
La3d5	0,04	0,4
(Sr+La)/(Fe+Ti)	0,7	1

Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros XPS de alta resolução dos átomos de Sr, Ti, Fe e La, são apresentados na Figura 31. Em bom acordo com dos dados de DRX, o espectro de alta resolução Sr 3d mostra a presença de um pico de baixa intensidade em 133,8 eV associado a fase carbonato de estrôncio. Conforme relatado anteriormente, a presença desta fase carbonato esta associada ao método de síntese. De acordo com a literatura, a transição Sr 3d_{5/2} em 132.6 eV está associada ao Sr na estrutura do composto SrTiO₃.⁶⁶

No caso do átomo de Ti, o pico observado em 457,8 eV é associado a transição Ti 2p_{3/2} enquanto o pico secundário em 463,7 eV é atribuído a transição Ti 2p_{1/2}. A posição destes picos esta em bom acordo com os resultados obtidos para o composto de ST.⁶⁷ Além disso, o espectro do Ti é característico do Ti⁴⁺, confirmando a existência de somente um estado químico para o Ti, em bom acordo com os dados de XANES.

O pico localizado em 710,3 eV esta associado ao Fe 2p indicando que na superfície das nanopartículas foi somente detectada a presença de íons Fe³⁺. Este resultado esta em bom acordo com o resultado obtido por XANES para a amostra de mesma composição, onde foi constatado a existência de íons Fe de estado de valência 2+ e 3+.

Como pode ser observado na Figura 31(d), as transições observadas entre 834 e 838.5 eV referem-se a ligação La 3d_{5/2} confirmando a presença de La³⁺ na superfície das nanopartículas. O pico satélite observado ao lado do pico principal com uma diferença de 4.5 eV esta associado a um “split” do orbital 3d_{5/2}, característico do elemento La. Esse “split” já foi reportado em outros materiais de estrutura perovskita como Pb_{1-x}La_xTiO₃ e La_{1-x}Na_xTiO₃.⁶⁶⁻⁶⁷ A origem deste pico satélite esta associada a excitação do elétron da banda de valência localizado na camada La 4f.

Figura 31 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) La 3d

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2 Resultados obtidos a partir de Filmes finos e espessos

Nesta seção são apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo dos filmes finos e espessos de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) e $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (SLTF) que foram respectivamente obtidos através da técnica deposição por feixe de elétrons (*electron beam deposition* – EBD) e por *spin-coating* (SC). A análise da microestrutura dos filmes foi realizada utilizando as técnicas de microscopia de força atômica (MFA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Na caracterização estrutural, foram utilizadas as técnicas de difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção de raios X (*X-Ray absorption near edge spectroscopy*, XANES). A análise química da superfície dos filmes foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS). Finalmente, foram realizadas medidas de sensibilidade aos gases de ozônio (O_3), amônia (NH_3), dióxido de nitrogênio (NO_2) e monóxido de carbono (CO).

4.2.1 Caracterização morfológica dos filmes

A espessura e a microestrutura dos filmes de composição STF (STF7.5 e STF15) e SLTF (SLTF215 e SLTF515) foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (MFA). As micrografias apresentadas nas Figura 32 e 33 apresentam imagens da seção transversal dos filmes depositados por feixe de elétrons e por *spin-coating* sobre um substrato de silício obtidas no modo de elétrons retroespalhados (Backscattered Electrons). Observa-se nestas figuras uma boa homogeneidade da espessura e uma boa adesão do filme ao substrato. O valor da espessura dos filmes é apresentado na Tabela 6. As amostras depositadas por EBD apresentaram espessuras entre 74 e 80 nm enquanto as amostras depositadas por *spin-coating*, as espessuras variam entre 58 e 70 nm para os filmes onde uma única camada foi depositada e entre 156 e 278 para os filmes onde mais que uma camada foi depositada.

Figura 32 - Micrografia da secção transversal do filmes depositados através da técnica de feixe de elétrons: **(a)**

STF7.5, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 33 - Micrografia da secção transversal dos filmes depositados através da técnica de *spin-coating*: (a) STF15 de uma camada, tratado a 500 °C/2h, (b) STF15 de uma camada, tratado termicamente a 600 °C/2h, (c) STF15 de três camadas, tratado termicamente a 600 °C/2h, (d) SLTF215 de uma camada, tratado termicamente a 500 °C/2h, (e) SLTF215 de uma camada, tratado termicamente a 600 °C/2h e (f) SLTF215 de três camadas, tratado termicamente a 600 °C/2h.

Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 6 - Valores médios da espessura dos filmes finos e espessos obtidos através da micrografia.

Composição	Espessura (nm)		
	EBD	Spin-coating finos	Spin-coating espessos
STF7,5	80 ± 7	-	-
STF15	77 ± 3	70 ± 3	278 ± 4
SLTF215	72 ± 1	58 ± 3	156 ± 3
SLTF515	74 ± 6	-	-

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o objetivo de verificar a morfologia da superfície, homogeneidade e rugosidade em função da adição de La e Fe, os filmes finos de composição ST, STF15, SLTF215 e SLTF515 foram caracterizados através da técnica de microscopia de força atômica (MFA).

Primeiramente, na Figura 34 são apresentadas as imagens obtidas para os filmes de composição SLTF215 obtidos por deposição de feixe de elétrons, depositados sobre silício cristalino, após a deposição (Figura 34 (a)) e o tratado termicamente a 500 °C por 4 horas (Figura 34(b)). Na Figura 34(b) é possível observar a mudança na morfologia da superfície do filme com o aparecimento de grãos esféricos devido ao tratamento térmico. O aumento do tamanho dos grãos causa consequentemente um aumento da rugosidade da superfície, passando de 3 nm a 5 nm após o tratamento térmico. Desta forma, o tratamento térmico influencia a morfologia dos filmes e como será comentado posteriormente, afeta também a cristalinidade dos filmes.

Figura 34 - Imagens de MFA dos filmes dos filmes depositados sobre silício por EBD de composição SLTF: (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico de 500 °C por 4 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 35 apresenta as imagens de MFA dos filmes obtidos por deposição de feixe de elétrons, depositados sobre silício cristalino e tratados termicamente a 500 °C/4h. Em todos os casos, é possível observar a homogeneidade dos filmes em uma área de até 20 x 20 μm^2 . Através das imagens com maiores ampliações (1 x 1 μm^2) observa-se em todas amostras que os grãos apresentam um formato esférico apresentando um diâmetro médio de 48 nm para a amostra contendo 15% de Fe e 109 nm para a amostra sem ferro. Os filmes de composição SLTF215 e SLTF515 apresentaram um pequeno aumento no tamanho de grão com relação ao filme de STF15, mas ainda assim menor do que o filme de ST. Na Figura 35 são apresentados os valores do diâmetro dos grãos das amostras estudadas. Esses resultados indicam que a adição do ferro leva a uma diminuição do tamanho dos grãos enquanto a adição de lantânio, causou um pequeno aumento no diâmetro médio dos grãos. Em relação a rugosidade, ela permanece praticamente constante e somente é observada uma pequena diminuição para a amostra SLTF15.

Figura 35 - Imagens de MFA dos filmes dos filmes depositados sobre silício por EBD após tratamento térmico: (a) ST, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515.

(a) SrTiO_3

Continua

Continuação

(b) 15% de Fe

(c) 2% de La e 15% de Fe

(d) 5% de La e 15% de Fe

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 36- Valores do diâmetro médio dos grãos e da rugosidade dos filmes ST, STF15, SLTF215 e SLTF515 depositados através da técnica de EBD obtidos das imagens de MFA.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os filmes finos de composição STF15 e SLTF215 depositados através da técnica de *spin-coating* foram caracterizados através da técnica de microscopia de força atômica (MFA) com o objetivo de verificar a microestrutura, homogeneidade e a rugosidade em função da adição de La e da temperatura de tratamento térmico. A Figura 37 apresenta as micrografias dos filmes de uma camada de composição STF15 e SLTF215, tratados termicamente a 500, 600 e 700 °C. Em todos os casos é possível observar a homogeneidade do filme, independente da composição. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico observa-se a evolução da microestrutura com a aglomeração e crescimento dos grãos. A morfologia das amostras depositadas por *spin-coating* são densas e não apresentam uma forma bem definida como as observadas nos filmes depositados por EBD. É importante ressaltar que a principal diferença entre as amostras de depositadas por EBD e as obtidas por *spin-coating* é a quantidade de material orgânico, o que pode levar as diferenças observadas nas propriedades morfológicas observadas anteriormente.

Figura 37 - Imagens de microscopia de força atômica dos filmes de 1 camada de STF15 e SLTF215 obtido por *spin-coating* submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico: 500 °C/2h, 600 °C/2h e 700 °C/2h.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.2 Caracterização estrutural

Nesta seção é apresentada a caracterização estrutural dos filmes obtidos pela técnica de deposição de feixe de elétrons (EBD) e por *spin-coating* (SC). Os filmes foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e absorção de raios X (XANES) na borda K dos átomos de Ti e Fe.

Seguindo o protocolo encontrado na literatura para filmes de mesma composição e método, após a deposição, os filmes obtidos por EBD foram submetidos a um tratamento térmico com a finalidade de garantir a cristalinidade do filme.⁴⁵ Afim de verificar o grau de cristalinidade, os filmes depositados sobre um substrato de vidro foram analisados por difração de raios X. Como pode ser observado na Figura 38, pelo fato do filme ser relativamente fino, (entre 70 e 250 nm), não foi possível observar os picos de difração.

Figura 38 - Difratoograma de raios X em incidência rasante do filme SrTiO_3 com 80 nm de depositado sobre um substrato de vidro, após tratamento térmico de 500 °C/4h.

Fonte: Elaborada pelo autor

Uma vez que através da técnica de difração de raios-X não foi possível caracterizar a estrutura cristalina a longa distância dos filmes, optamos por utilizar outras técnicas de caracterização estrutural disponíveis.

A região de pré-borda do XANES nos elementos de metais de transição fornece informações sobre a simetria local em torno do átomo que está sendo excitado e a comparação

com o espectro da mesma amostra cristalina na forma de pó, permite avaliar o grau de cristalização do filme. Adicionalmente, a análise do espectro XANES após a borda de absorção permite também de forma qualitativa quando comparado a uma mesma amostra na forma de pó cristalina, identificar se o grau de cristalinidade da amostra está variando e quando atingiu um grau similar de uma amostra cristalina previamente caracterizada por difração de raios-X. Desta forma, a medida do espectro XANES foi utilizada com a finalidade de estabelecer uma relação do grau de cristalinidade dos filmes através da comparação dos espectros XANES dos filmes e das amostras de mesma composição cristalina e amorfa na forma de pó.

Medidas do espectro XANES foram então realizadas na borda K do átomo de titânio e do átomo de ferro das amostras ST, STF15, SLTF215 e SLTF515 após serem submetidas a um tratamento térmico.

Na Figura 39(a) são apresentados os difratogramas de raios-X da amostra SrTiO_3 na forma de pó. É possível observar que a amostra calcinada a 500°C encontra-se no estado amorfo enquanto a amostra calcinada a 700°C apresenta-se completamente cristalizada. Os espectros XANES na borda K do Ti destas amostras são apresentados na Figura 39(b). Em destaque na Figura 39(b) a região da pré-borda de absorção do espectro XANES destas amostras. A amostra cristalina apresenta uma transição adicional (C), relacionada a transição entre o átomo de Ti com os vizinhos mais próximos fora do octaedro de TiO_6 , indicando a existência de uma ordem estrutural local maior que na amostra amorfa. Em amostras com estrutura perovskita do tipo ABO_3 , a intensidade da transição B, presente nas duas amostras, refere-se ao deslocamento do átomo de Ti no interior do octaedro TiO_6 . Quanto menor a desordem do átomo de titânio no octaedro TiO_6 , menor é a intensidade desta transição. No caso de amostras de estrutura perovskita ABO_3 no estado amorfo, medidas do espectro XANES mostraram uma intensidade relativamente importante da transição B em relação a intensidade observada na amostra cristalina. Essa maior intensidade tem sido atribuída a existência de duas coordenações para o átomo de Ti, a estrutura pentacoordenada (TiO_5) e hexacoordenada (TiO_6).⁶⁹⁻⁷⁰ Adicionalmente, a observação após a borda de absorção de oscilações bem definidas é também um forte indicativo da existência de uma ordem local a media distancia em torno do átomo absorvedor.

No caso da amostra calcinada a 700°C , a qual de acordo com os dados de DRX apresenta-se totalmente cristalina, os átomos de Ti estão dispostos somente em unidades do tipo TiO_6 . No caso da amostra tratada a 500°C , os dados de DRX mostram um padrão característico de uma amostra amorfa, e de acordo com trabalhos anteriores onde o espectro

XANES foi analisado, a estrutura local é formada por unidades TiO_5 e TiO_6 . Além disso, conforme comentado anteriormente, na região de pós-borda, a amostra tratada a 700°C apresenta oscilações bem definidas enquanto a amostra tratada a 500°C apresenta um número menor de oscilações largas. Com base nessas informações, iremos analisar os espectros XANES dos filmes finos depositados sobre silício.

Figura 39 - Amostras de SrTiO_3 na forma de pó tratadas a 500 e 700°C , (a) difratogramas de raios X e (b) espectro XANES na borda K do átomo de titânio.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Figura 40(a) são apresentados os espectros XANES dos filmes de composição STF15 antes e após o tratamento térmico. É possível observar que o espectro XANES do filme sem tratamento térmico é similar ao espectro XANES da amostra ST na forma de pó não cristalizada, logo, após sua deposição, o filme não apresenta uma ordem de longo alcance. Por outro lado, o filme tratado termicamente a 500°C apresenta um espectro similar ao da amostra ST na forma de pó cristalina, com a presença do pré-pico C, a diminuição da intensidade do pré-pico B, característica de uma estrutura local mais organizada e oscilações mais definidas na região da pós-borda. Entretanto, a intensidade da transição B não é ainda semelhante a da amostra ST cristalina na forma de pó, indicando que esta temperatura de tratamento térmico não foi suficiente para o processo de cristalização do filme ou o tempo de tratamento térmico não teria sido o suficiente para a completa cristalização do filme. Desta forma, estes resultados mostram que os filmes STF15 após a deposição não se encontram totalmente no estado cristalino, ainda que a deposição tenha sido realizada a partir da amostra

cristalina na forma de pó. Portanto, é possível concluir que a temperatura e o tempo de tratamento térmico interferem no grau de cristalinidade do filme.

Na Figura 40 (b), são apresentados os espectros XANES dos filmes contendo La com tratamento térmico (500 °C/2h). Observa-se que, independente da concentração de La, o espectro XANES destes filmes é característico de um material apresentando um maior grau ordem local e a média distância devido a presença das transições A e B na borda de absorção e oscilações bem definidas após a borda de absorção. Entretanto, como no caso da amostra STF15, a intensidade da transição B é ainda muito maior que na amostra ST na forma de pó cristalina, indicando que localmente existe ainda um grau de desordem provavelmente devido a existência de unidades do tipo TiO_5 além das unidades TiO_6 . Assim, estes resultados mostram que a adição de lantânio diminuiu a temperatura de cristalização dos filmes, diferentemente do que o apresentado pelas amostras do sistema SLT, onde a introdução de La provocou o aumento da temperatura de cristalização.

Figura 40 - Espectros XANES na borda K do Ti dos filmes obtidos por EBD de composição: (a) STF15 antes e após tratamento térmico e (b) STF15, SLTF215 e SLTF515 tratados térmicos a 500 °C/2h.

Medidas do espectro XANES na borda K do átomo de Fe foram realizadas com o objetivo de caracterizar o estado de oxidação do átomo de Fe nos filmes finos depositados por EBD. A metodologia para a análise do estado de oxidação dos átomos de Fe nas amostras na forma de filmes finos foi a mesma utilizada nas amostras na forma de pó. A Figura 41 apresenta os espectros XANES obtidos e o estado de oxidação dos filmes de composição STF15, SLTF215 e SLTF515.

Os resultados indicam um valor do estado de oxidação entre 2,25 e 2,35 para as amostras STF e SLTF, respectivamente. Este valor corresponde a uma mistura de estados de oxidação do Fe, indicando a presença de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} com a predominância de íons Fe^{2+} . Para a manutenção da eletro neutralidade local para cada íon de Ti^{4+} substituído por dois íons de Fe^{3+} ou um de Fe^{2+} , uma vacância de oxigênio (V_o) deve ser gerada.

Figura 41 - Espectros XANES na borda K do Fe: (a) filmes de composição SLTF obtidos por EBD, (b) estado de oxidação do Fe nas amostras SLTF determinado pelo método de integração.

Fonte: Elaborada pelo autor

Como comentado anteriormente, através da técnica de EDX não foi possível verificar a presença do La nas amostras na forma de filmes e na forma de pó devido a proximidade dos picos de emissão da linha K_{α} do Ti e linha L_{α} do La. No caso dos filmes, a espessura também é um fator que impossibilita a identificação e a quantificação adequada. Assim, a espectroscopia de absorção de raios X foi utilizada como ferramenta para verificar a existência de lantânio nos filmes estudados. Através da Figura 42 que apresenta o espectro XANES na borda L_{III} do La dos filmes com 2 e 5 % de La é possível observar uma borda de absorção em 5890 eV, característica do átomo de lantânio. Entretanto, não é possível determinar a concentração deste elemento nos filmes.

Figura 42 - Espectro XANES na borda L_{III} do La dos filmes de composição SLTF215 e SLTF515.

Fonte: Elaborada pelo autor

Os filmes depositados pelo método de *spin-coating*, conforme descrito na seção 3.2.2., foram submetidos a três diferentes temperaturas de tratamento térmico 500, 600 e 700 °C. Medidas do espectro XANES foram realizadas na borda-K do Ti e do Fe com a finalidade de investigar o efeito do tratamento térmico e da adição de lantânio na estrutura dos filmes de composição STF15 e SLTF215.

Na Figura 43 são apresentados os espectros XANES na borda K do átomo de Ti das amostras STF15, SLTF215 e das mesmas amostras na forma de pó. Os espectros XANES dos filmes tratados a 500 °C são similares ao da amostra ST na forma de pó de estrutura amorfa, caracterizada pela ausência do pico C, maior intensidade do pico B, além de um número menor de oscilações na região de pós borda, característica de um material menos ordenado.

Por outro lado, as amostras tratadas a temperaturas superiores a 500 °C apresentam um espectro mais próximo da amostra ST cristalina, indicando um maior ordenamento a curto alcance. Deste modo, as amostras tratadas termicamente a 600 °C foram selecionadas para a avaliação de sensores de gases por apresentarem uma estrutura mais organizada a curto alcance e semelhante a amostra tratada 700 °C. Além disso, a escolha dessa temperatura de tratamento térmico visa também garantir a preservação dos eletrodos de platina interdigitados.

Figura 43 - Espectros XANES na borda K do Ti das amostras na forma de pó calcinadas a 700 °C/2h e de filmes depositados por *spin-coating* tratados termicamente a 500, 600 e 700 °C/2h: (a) STF15 e (b)SLTF215.

(a) $\text{Sr}_{0,85}\text{Ti}_{0,15}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ - STF15, borda K do átomo de Ti

(b) $\text{Sr}_{0,98}\text{La}_{0,02}\text{Ti}_{0,85}\text{Fe}_{0,15}\text{O}_3$ - SLTF215, borda K do átomo de Ti

Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros XANES na borda K do Fe dos filmes depositados por *spin-coating* são apresentados na Figura 44. Assim como nas medidas na borda do átomo de Ti, os espectros XANES das amostras tratadas a 500 °C apresentam um espectro XANES característico de uma estrutura desordenada, principalmente devido a ausência de oscilações bem definidas na região da pós-borda de absorção.

Figura 44 - Espectros XANES na borda K do Fe das amostras de filmes finos depositados por spin-coating tratados termicamente a 500, 600 e 700 °C/2h: (a) STF15 e (b) SLTF215.

Fonte: Elaborada pelo autor

Na Tabela 7 são apresentados os estados de oxidação do Fe nas amostras de filmes finos em função da temperatura de tratamento térmico e da composição. Os filmes tratados a 500 °C, apresentam um estado de oxidação de ~3,3, ou seja, uma mistura de Fe^{+3} e Fe^{+4} com predominância do Fe^{3+} . Por outro lado, quando os filmes são submetidos a temperaturas mais elevadas a valência do átomo de ferro é predominantemente Fe^{+2} . Além disso, a adição do La não alterou a valência do átomo de Fe. A diminuição do estado de oxidação do ferro com o aumento da temperatura de calcinação não é bem compreendida e estudos complementares deverão ser realizados com essa finalidade.

Tabela 7 - Estado de oxidação do átomo de Fe nos filmes depositados por *spin-coating* em função da composição e da temperatura de tratamento térmico.

Composição	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Estado de oxidação
STF15	500	3,3
	600	2,1
	700	2,1
SLTF215	500	3,4
	600	2,1
	700	2,1

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o intuito de verificar a composição química na superfície das amostras STF e SLTF na forma de filmes finos depositadas por *spin-coating* (SC) e por feixe de elétrons (EBD), medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas. As medidas foram realizadas nas amostras de composição STF15 e SLTF215, tratadas termicamente a 600 °C/2h. O objetivo desta análise foi realizar uma comparação entre as amostras na forma de pó e na forma de filmes no que tange o estado químico dos elementos em relação aos resultados obtidos através das medidas do espectro XANES.

No entanto, é importante considerar as características de cada técnica. Na técnica de XPS, dependendo da composição, as informações obtidas correspondem a cerca de 30 de camadas atômicas. Por outro lado, na técnica de absorção de raios X (XANES), a informação obtida advém da camada superficial mas principalmente, da estrutura no volume da amostra.

Nas Figura 45 a 46 são apresentados os espectros XPS de alta resolução dos átomos de Sr, Ti, Fe, La e O dos filmes de composição STF15 e SLTF215 depositados através das técnicas de spin-coating e EBD.

Para todas as amostras, o espectro referente ao elemento Ti, corresponde a transição Ti $2p_{3/2}$ e Ti $2p_{1/2}$ observadas respectivamente em 457 e 463 eV. De acordo com a literatura, a posição destes picos esta associada ao Ti^{4+} para o composto TiO_2 ⁶⁷. Além disso, esses espectros são semelhantes aos obtidos nas amostras de mesma composição na forma de pó, onde foi verificado o mesmo estado de oxidação (4+). Assim, o estado de oxidação do átomo de titânio não é afetado pelo processo de deposição dos filmes e estão em bom acordo com os dados de XANES

A análise do espectro XPS em alta resolução do elemento Fe mostra para todas as amostras a existência de transições entre 710 e 712 eV relacionadas ao Fe 2p. Segundo D. Kim e colaboradores,⁷² a transição dos dubletos Fe $2p_{2/3}$ e $2p_{1/2}$, do íon Fe^{3+} ocorrem respectivamente em 710,7 e 724,3 eV, e para o íon Fe^{4+} em 711,2 e 725,1 eV. Assim, estes resultados mostram que a superfície dos filmes é composta por íons Fe^{3+} e Fe^{4+} . A existência de íons Fe^{3+} na superfície dos filmes é importante para a geração de vacâncias de oxigênio, as quais podem interferir nas propriedades sensoras dos filmes.

Os espectros do Sr 3d são representados pela sobreposição dos orbitais Sr $d_{3/2}$ e Sr $d_{5/2}$ do composto de $SrTiO_3$ e do $SrCO_3$. Em todas as amostras foram observadas a presença da transição relacionada a fase $SrCO_3$. A formação da fase carbonato de estrôncio ocorre devido a exposição do filme a atmosfera, ocasionando a interação do Sr com o CO ou CO_2 . Na literatura, a formação do $SrCO_3$ é reportada para filmes finos de ST depositados por diferentes técnicas.^{67,72,73} Em particular, o espectro do Sr da amostra STF15 depositada por EBD, é composto apenas pelas transições referente ao $SrCO_3$, indicando uma grande quantidade deste elemento na superfície do filme. Possivelmente, como este filme é formado por grãos de menor tamanho e uma maior rugosidade quando comparado as demais amostras (Figura 36), a interação com a atmosfera é maior, ocasionando a criação de uma maior quantidade da fase $SrCO_3$ neste filme.

A análise dos espectros O 1s é um pouco mais complexa devido ao fato do oxigênio estar ligado a todos os elementos presentes na amostra bem como aos elementos de contaminação na superfície do material. Entretanto, é possível separar algumas contribuições. A energia de ligação do oxigênio em relação a um metal ocorre entre 529 e 530 eV, e quando ligado a um carbonado entre 531,5 e 523 eV.

Segundo, W. Ponham e colaboradores, os íons de O^{2-} em estruturas perovskitas possuem energia de transição em ~529,6 eV, regiões com déficit de oxigênio na estrutura perovskitas contribuem com uma transição em 531,1 eV e oxigênio ligados fracamente a superfície ou ligações com carbono ($-CO_3$) 532,2 eV.⁷⁴ Na Tabela 8, são apresentados os

valores em energia das transições do oxigênio para todos os filmes de composição STF15 e SLTF215 depositados por spin-coating e EBD. Todos os filmes apresentam transições próximas a 532,2 eV devido a formação da fase SrCO_3 , conforme verificado no espectro do Sr. É possível também observar que a amostra STF15-EBD não apresenta transições em 529,6 eV, uma vez que, conforme comentado anteriormente, esta amostra provavelmente possui uma contribuição importante da fase SrCO_3 , impedindo a observação dos demais elementos.

Como pode ser observado na Figura 47(e) e 47(e), as transições observadas entre 833,8 e 837,7 eV referem-se a ligação $\text{La } 3d_{5/2}$, o que confirma a presença de La^{3+} na superfície dos filmes de composição SLTF215, depositados por EBD e *spin-coating*.^{68,69} Estes resultados estão em bom acordo com o que foi previamente observado nas amostras na forma de pó da mesma composição.

Tabela 8 - Posição dos picos de transição do O 1s.

Método de Deposição	Composição	O 1s		
		O _i	O _{ii}	O _{iii}
<i>Spin-Coating</i>	STF15	528,98	529,32	531,72
	SLTF215	529	529,8	531,7
Feixe de elétrons (EBD)	STF15		530,7	531,50
	SLTF215	528,73	529,43	531,27

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 45 - Espectros de alta resolução da amostra STF15 depositada pelo método de deposição de feixe de elétrons, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 46 - Espectros de alta resolução da amostra STF15 depositada pelo método de *spin-coating*, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s .

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 47 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215 depositada pelo método de deposição de feixe de elétrons, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p, (d) O 1s e (e) La 3d.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 48 - Espectros de alta resolução da amostra SLTF215 depositada pelo método de *spin-coating*, dos elementos: (a) Sr 3d, (b) Ti 2p, (c) Fe 2p e (d) O 1s e (e) La 3d.

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.3 Avaliação das propriedades dos filmes $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ como sensores de gás

Os filmes finos obtidos por EBD e por *spin coating* foram caracterizados em relação a sua capacidade de serem utilizados como sensores de gases. Os filmes foram expostos a gases oxidantes (dióxido de nitrogênio (NO_2) e ozônio (O_3)) e gases redutores (monóxido de carbono, (CO) e amônia (NH_3)). Com o objetivo de verificar a influência da presença dos substituintes La e Fe nas propriedades de detecção destes gases, as medidas foram realizadas nos filmes finos dos sistemas $\text{SrTi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ (STF, $x=0,075$ e $0,15$) e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ (LSTF, $x=0,02$ e $0,05$; e $y = 0,15$).

Como descrito na seção 3.3.6., as medidas de sensibilidade ao gás ozônio foram realizadas no sistema disponível em nosso laboratório bem como no Laboratório de Micro Sensores localizado na Universidade Aix-Marseille Université 1, Marselha, França. As medidas com os gases monóxido de carbono, (CO), amônia (NH_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2) foram realizados no Laboratório de Micro Sensores, Marselha - França.

4.2.4 Sensibilidade dos filmes depositados através da técnica EBD

A Figura 49 apresenta as medidas de sensibilidade ao gás de ozônio realizadas a 250 e 300 °C dos filmes STF7.5, STF15, LSTF215 e LSTF515 obtidos através da técnica de EBD. É possível observar que todos os filmes apresentam um comportamento do tipo *p* na exposição ao gás ozônio, ou seja, a resistência do filme diminui quando exposta ao gás.^{18,19} A redução na resistência causada pela interação do gás com a superfície do filme deve-se a adsorção de espécies de oxigênio do tipo O_2^- e O^- , as quais promovem a extração de um elétron do óxido metálico, gerando um aumento no número de buracos na estrutura e aumentando a condutividade do material.¹⁸ De acordo com a literatura, nas temperaturas de medidas utilizadas neste trabalho (250 e 300 °C) o ozônio se apresenta na forma dos ions O_2^- e O^- .⁷⁵

A reação entre a molécula de ozônio (O_3) e o oxido metálico pode ser descrito como:⁷⁶

No caso dos filmes STF e SLTF, a resposta observada pode ser interpretada como a interação entre o ozônio e as vacâncias de oxigênio da superfície do material. Sem ozônio a superfície do material encontra-se em equilíbrio com a pressão parcial de oxigênio acima da superfície. Entretanto, com ozônio as espécies de oxigênio geradas pela dissociação do O_3 na superfície são absorvidas pelas vacâncias de oxigênio. Deste modo, os elétrons livres desta vacância se anulam, provocando uma redução na resistividade do material, promovendo um elétron da banda de condução para a espécie adsorvida.^{12,76}

Quando expostos a mesma concentração de gás ozônio a 250 °C, os filmes de composição SLTF apresentaram uma maior sensibilidade ao gás ozônio do que os filmes STF, porém o tempo de retorno a linha de base superior a 20 minutos, enquanto os filmes do sistema STF apresentam tempo de retorno da ordem de 10 minutos.

Figura 49 - Variação da resistência das amostras (a) STF7.5, (b) STF15, (c) SLTF215 e (d) SLTF515, expostas ao gás ozônio a 250 e 300 °C.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com a finalidade de obter uma informação mais quantitativa sobre a eficiência destas amostras em relação a detecção do gás ozônio, a resposta do sensor (sensibilidade), $S = R_{\text{gas}}/R_0$, dada pela razão resistência do filme quando exposto ao ozônio (R_{gas}) e em ar sintético (R_0) foi calculada e os resultados são apresentados na Tabela 9. Os filmes STF contendo 7,5 e 15 mol% de ferro apresentaram uma sensibilidade entre 1,1 e 2,5. Estes valores estão muito abaixo dos valores obtidos em estudos reportados para este material.¹² Por exemplo, para a amostra STF15 a 250 °C foi observada uma sensibilidade de 1,5 quando o filme foi exposto a 0,93 ppm de O₃, enquanto que em trabalhos anteriores, filmes de mesma composição apresentou uma sensibilidade igual a 53 para 0,6 ppm de O₃.¹² Apesar da resposta inferior a amostras reportadas na literatura, a recuperação, ou seja, o retorno para o valor de resistência antes da exposição ao gás analisado é reprodutível. A observação de um menor valor da sensibilidade ao gás ozônio pode estar relacionada a diferenças na estrutura da superfície das amostras uma vez que as interações com o gás, ocorre a nível da superfície. Os resultados de XPS destas amostras mostraram a presença de uma grande quantidade da fase SrCO₃ na superfície destas amostras, o que poderia estar diminuindo a eficiência na detecção do gás ozônio.

Os filmes de composição SLTF apresentaram uma maior sensibilidade em relação as amostras STF chegando a valores de sensibilidade de 48 a 149 quando expostas a 0,93 ppm de O₃ a 250 °C. Possivelmente, a introdução do La estaria gerando um aumento no número de defeitos na superfície do material e assim aumentando a interação do gás ozônio e a superfície material. Entretanto, os filmes com a adição de La apresentaram um tempo de recuperação muito elevado, superior a 20 minutos, ou até mesmo não retornando a linha de base, uma característica não desejável em um dispositivo sensor de gás.

Tabela 9 - Sensibilidade dos filmes STF e SLTF quando expostos a diferentes concentrações de gás ozônio a 250 e 300 °C.

		Sensibilidade (S)					
Temperatura		250 °C			300 °C		
Concentração de O ₃ (ppm)		0,08	0,93	2,20	0,08	0,93	2,20
Filmes							
STF7.5		1,1	1,1	1,1	-	-	
STF15	Sem resposta		1,5	1,8	Sem resposta	1,5	2,5-
SLTF215		1,8	48	-	Sem resposta	11	-
SLTF515		4	149	-	2,1	4,7	2,7

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a comparação dos resultados obtidos neste trabalho com os resultados da literatura, são apresentados na Tabela 10 os valores sensibilidade reportados para óxidos semicondutores de diferentes composições do tipo *p*. A sensibilidade dos filmes de composição STF é inferior a reportada anteriormente na literatura, para um filme de mesma composição, entretanto é da mesma ordem de grandeza de outros óxidos semicondutores tipo *p*. Segundo H. Kim²⁰, a diferença entre a sensibilidade entre os óxidos semicondutores tipo *p* e *n* está relacionado com os portadores de carga de cada tipo de oxido semicondutor. Nos óxidos semicondutores tipo *p* o interior das partículas é menos condutiva em relação a superfície, limitando a mudança na condutividade/resistência deste tipo de material quando exposto ao gás.

Tabela 10 - Comparação dos valores de sensibilidade ao gás de O₃ dos filmes de STF e SLTF e outros óxidos metálicos tipo *p* e *n*.

Composição	Óxido semicondutor	Temperatura de operação (°C)	Sensibilidade (S)	Concentração (ppb)	Ref.
SrTiO ₃	tipo <i>p</i>	250	53	600	12
CuCrO ₂	tipo <i>p</i>	Ambiente	5,5	500	77
CuAlO ₂	tipo <i>p</i>	250	1,6	600	78
CuO	tipo <i>p</i>	470	3,4	300	79
STF15-EBD	tipo <i>p</i>	250	1,5	930	-
SLTF215-EBD	tipo <i>p</i>	250	48	930	-
SLTF515-EBD	tipo <i>p</i>	250	149	930	-
WO ₃	tipo <i>n</i>	250	310	800	80
In ₂ O ₃	tipo <i>n</i>	270	1000	1000	81

Fonte: Elaborada pelo autor

Outro parâmetro importante dos materiais utilizados como sensores de gases é a seletividade a diferentes tipos de gases. Desta forma, os filmes STF15 e SLTF215 foram também expostos ao gás amônia (NH₃) e ao dióxido de nitrogênio (NO₂) a temperatura de 275 °C. A Figura 50 apresenta as curvas obtidas e na Tabela 11 são apresentados os valores de sensibilidade destas medidas.

Os filmes foram expostos ao dióxido de nitrogênio (NO₂) a diferentes concentrações, 5, 10 e 20 ppm, durante 1 minuto a temperatura de 275°C. Nas concentrações mais baixas (5 e 10 ppm) o filme não apresentou nenhuma resposta ao gás, apresentando resposta apenas a máxima concentração disponível no equipamento de 20 ppm.

O gás de dióxido de nitrogênio, assim como o ozônio, é um gás oxidante, logo, a resposta esperada dos filmes é uma redução na resistência durante a exposição ao gás, o que pode ser verificado nas Figura 50 (b) e (d). Ambos os filmes apresentaram resposta ao gás e tempos longos de retorno (superiores a 20 minutos). Assim como nas medidas com gás ozônio, a amostra SLTF215 apresentou uma sensibilidade maior ao NO_2 em relação a amostra STF15.

O gás de amônia (NH_3) é um gás redutor, logo a resposta do filme a este gás deve ser um aumento na resistência. Durante a exposição deste gás, os elétrons aprisionados por oxigênio na superfície do material retornam para o filme reduzindo os portadores de carga (buracos) e consequentemente ocasionando um aumento na resistência do mesmo.

Como mostra a Figura 50 (a), ainda que a resposta ao gás amônia observou-se um aumento da resistência na presença deste gás. Entretanto, a amostras SLTF215 apresentou um comportamento de um oxido semiconductor do tipo n quando exposto a um gás redutor. Este comportamento é oposto ao esperado, mas não foi observado nas amostras de mesma composição depositados por *spin-coating*. Medidas complementares deverão ser realizadas para melhor compreender este resultado.

Figura 50 – Variação da resistência elétrica do filme STF15 em função da concentração dos gases de NH_4 (a) e NO_2 (b) do e filme SLTF215 aos gases de NH_4 (c) e NO_2 (d).

Fonte: Elaborada pelo autor

Para a comparação da sensibilidade dos filmes aos diferentes gases na Tabela 11 são apresentados os valores calculados da sensibilidade dos filmes de STF15 e SLTF215 aos gases de NH_3 , NO_2 e O_3 . O filme de composição STF15, apresenta pouca interação ao gás redutor NH_3 com valores de sensibilidade próximo a 1, enquanto que para o gás oxidante de NO_2 apresentou uma sensibilidade um pouco maior (1,7) e nenhuma resposta ao gás de ozônio. O filme SLTF215 também apresentou uma baixa sensibilidade ao gás de amônia e dentre os gases do tipo oxidante a sensibilidade ao NO_2 foi quase o dobro da obtida ao ozônio. Portanto, os filmes SLTF apesar de não apresentarem os mesmos valores de sensibilidades observados na literatura, mostrou-se ser seletivo a gases oxidantes, onde mostrou-se mais eficiente ao gás NO_2 .

Tabela 11 - Sensibilidade dos filmes STF15 e SLTF215 exposto a diferentes concentrações NH_3 e NO_2 a 275 °C, e ao O_3 a 250°C.

	Sensibilidade			
	NH_3		NO_2	O_3
	50 ppm	100ppm	20 ppm	0,08 ppm
STF15	1,1	1,2	1,7	Sem resposta
SLTF215	1,2	1,3	3,5	1,8

Fonte: Elaborada pelo autor

4.2.5 Sensibilidade a diferentes tipos de gases dos Filmes depositados através da técnica de *spin-coating*

Nesta seção, são apresentados os resultados de sensibilidade dos filmes finos depositados por *spin-coating*. Com a finalidade de fazer uma comparação com as amostras depositadas por EBD, as medidas foram realizadas nas amostras STF15 e SLTF215. Esses filmes foram depositados com diferentes espessuras e conforme descritos na seção 3.2.2, e submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico, 500 e 600 °C/2h. Os filmes foram expostos aos gases redutores NH_3 e CO e aos gases oxidantes NO_2 e O_3 . As medidas elétricas foram realizadas a temperatura de 290 °C sob a aplicação de uma tensão de 4V, uma vez que a resistência elétrica dos filmes em temperaturas inferiores apresentou valores superiores a $10^{11} \Omega$, inviabilizando as medidas elétricas.

Nas Figura 51 e 52 são apresentas as medidas de sensibilidade dos filmes de composição STF15 e SLTF215 ao gás de ozônio em função da espessura e da temperatura de tratamento

térmico. Primeiramente, é possível observar nas Figuras 51 (a) e 52 (a) que os filmes tratados termicamente a 500 °C/2h não apresentaram nenhuma variação significativa da resistência elétrica quando expostos ao gás ozônio. Medidas de absorção de raios X (XANES) na borda K do átomo de titânio destes filmes tratados a 500 °C mostraram a existência de uma maior desordem estrutural local, relacionada a uma maior presença na estrutura de átomos de titânio penta-coordenados (TiO_5) em relação aos átomos de titânio hexa-coordenados (TiO_6). O fato destas amostras apresentarem uma quantidade significativa de átomos de titânio pentacoordenados pode ser uma das razões para a observação de uma baixa sensibilidade destas amostras. No caso da amostra STF, o átomo de ferro substitui os átomos de titânio. De acordo com a literatura, os átomos de ferro são coordenados por 5 átomos de oxigênio. Medidas do espectro XANES na borda K do átomo de ferro destas amostras, mostraram que os íons ferro tem estado de oxidação 2+. Os defeitos que estariam agindo no processo seriam assim advindos destas duas causas. Entretanto, é preciso considerar o fato da estrutura ser parcialmente cristalina, o que também pode ter um efeito importante no processo de condução na amostra.

Por outro lado, os filmes tratados termicamente a 600 °C/2h apresentam uma melhor sensibilidade ao gás ozônio. De acordo com os dados de XANES destas amostras, o íon titânio encontra-se predominantemente em uma coordenação octaédrica ou seja o titânio coordenado por 6 átomos de oxigênio. Por outro lado, os dados de XANES coletados na borda K do átomo de ferro apresentam um estado de oxidação predominantemente 3+. Considerando que os íons ferro seriam pentacoordenados, a substituição no sítio do titânio neste caso daria origem a uma vacância de oxigênio. O fato destas amostras apresentarem um alto grau de cristalinidade também deve ter uma influência significativa no processo de condução das amostras.

Figura 51 - Variação da resistência elétrica do filme de composição STF15 depositado por *spin-coating* quando exposto ao gás O_3 , diferentes temperaturas de tratamento térmico e espessuras: (a) 500 °C/2h, uma camada, (b) 600 °C, uma camada, e (c) 600 °C/2h, três camadas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 52 - Variação da resistência elétrica do filme de composição SLTF215 depositado por *spin-coating* submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico e expostos ao gás O_3 (a) 500 °C/2h, (b) 600 °C/2h e (c) 600 °C/2h, espesso.

Fonte: Elaborada pelo autor

A sensibilidade (S), dos filmes em relação ao gás ozônio é apresentada na Figura 53. Para uma concentração de 200 ppb de ozônio, os filmes STF15 finos e espessos apresentaram a sensibilidade entre 1,2 e 1,3, respectivamente, enquanto os filmes SLTF215 finos e espessos apresentaram respectivamente uma sensibilidade de 1,6 e 3,1. A adição de La aumentou a sensibilidade dos filmes em relação aos filmes de composição STF.

Segundo a organização mundial da saúde (OMS), o limite de exposição ao gás ozônio sem nenhum dano a saúde humana, em um período de oito horas, é de 50 ppb. E pelo mesmo período concentrações entre 100 e 1000 ppb podem causar irritações aos olhos e respiratória. Neste contexto, o filme fino de composição SLTF215, que apresentou a melhor sensibilidade ao gás de ozônio, é capaz de detectar concentrações inferiores a mínima concentração recomendada pela OMS de 50 ppb.

Figura 53 - Sensibilidade em função da concentração do ozônio a 290 °C, dos filmes finos e espessos, depositados por *spin-coating* tratados térmicamente a 600 °C/2h.

Fonte: Elaborada pelo autor

Com o intuito de avaliar a seletividade dos filmes finos de composição STF15 e SLTF215 tratados termicamente a 600 °C e depositados por *spin-coating*, os mesmos foram expostos aos gases redutores NH_3 (25 ppm), CO (100 ppm) e ao gás oxidante de NO_2 (5 ppm). Para o teste de seletividade, os filmes foram expostos aos diferentes gases a mesma temperatura utilizada para a detecção do gás de ozônio, neste caso, 290 °C. Na Figura 54 são apresentados o valor da sensibilidade (S) para os gases analisados. Ambos os filmes não apresentaram resposta significativa aos gases redutores NH_3 e CO. Em relação aos gases oxidantes, o filme STF15 apresentou uma resposta apenas ao gás de ozônio, enquanto o filme SLTF215 apresentou uma resposta aos gases NO_2 e O_3 , sendo a sensibilidade ao ozônio o dobro da observada para o dióxido de nitrogênio. Desta forma, com a baixa sensibilidade aos gases redutores e uma maior sensibilidade ao gás ozônio quando comparado ao NO_2 , os filmes STF15 e SLTF215 podem ser considerados como potenciais candidatos para o uso como sensores de gás ozônio.

Figura 54 - Sensibilidade aos gases NH_3 , CO , NO_2 e O_3 dos filmes finos de STF15 e LSTF215 depositados por *spin-coating* e tratados termicamente a 600°C .

Fonte: Elaborada pelo autor

Como mostrado nesta seção, a sensibilidade ao gás de ozônio depende do tipo de deposição (*spin-coating* ou EBD). Os diferentes métodos de deposição proporcionaram diferentes características morfológicas e estruturais, as quais foram relevantes na interação entre os gases e a superfícies dos filmes. Primeiramente, quanto a morfologia, como foi possível observar através da medidas de MFA, os filmes depositados por EBD apresentaram uma estrutura mais uniforme e com a presença de poros (Figura 35) proporcionando a estes filmes uma maior área superficial e uma maior difusão do gás para o interior do filme. Este fato pode ser uma das razões para o maior tempo de retorno dos filmes depositados por EBD em relação aos filmes depositados por *spin-coating*.

Com medidas de XANES foi possível avaliar a cristalinidade do filme dependo da temperatura de tratamento térmico e além disso os espectros da borda k do Fe revelaram uma diferença na proporção de Fe^{+2} e Fe^{+3} dependendo do método de deposição. Os filmes depositados por *spin-coating* apresentaram a predominância da valência +2 enquanto o filmes depositados por EBD valência +2 e +3. A valência do átomo de Fe interferem na condutividade e no número de vacâncias de oxigênio no ST. A alteração no número de vacâncias de oxigênio é um fator relevante para a variação da resistência do material e consequentemente nas propriedades sensoras do material. Logo, essa variação é outro fator responsável pela diferença de sensibilidade entre os dois filmes. Além disso, os resultados de XPS evidenciaram uma grande quantidade de carbonado de estrôncio na amostra depositada por EBD, que pode ser o responsável pela baixa sensibilidade do material em comparação o mesmo material na literatura.

5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos durante a realização desta Tese de Doutorado mostraram a eficiência do método dos precursores poliméricos na obtenção das amostras pertencentes aos sistemas $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$, $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ e $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$. A partir das amostras na forma de pó nanoestruturado foi possível obter filmes finos através da técnica de deposição por feixe de elétrons (EBD) e filmes finos e espessos a partir da resina polimérica obtida através do método dos precursores poliméricos sendo a deposição realizada através da técnica de *spin-coating*.

O refinamento de Rietveld da estrutura das amostras $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ($0 < x < 0,25$) na forma de pó mostrou um aumento no parâmetro de rede, possivelmente, pelo surgimento de tensões na rede devido a diferença de valência entre os íons, Sr^{2+} e La^{3+} que estariam compensando o efeito de diminuição do parâmetro de rede esperado pelo fato de o raio iônico do La ($1,36\text{\AA}$) ser menor que o raio iônico do Sr ($1,44\text{\AA}$). Os espectros de UV-Vis das amostras de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ mostraram um aumento do gap óptico devido ao aumento da concentração de La. Este aumento está relacionado às deformações e ao arranjo dos octaedros ao redor do titânio, confirmado pelos resultados da técnica de XAS, que mostrou um aumento significativo da desordem local ao redor dos átomos de titânio.

A análise por difração de raios X do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ nanoestruturado na forma de pó mostrou que a inserção do lantânio e do ferro nos limites de substituições analisadas levou à formação de uma solução sólida sem a formação de fases secundárias. Os espectros XANES das amostras do sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ revelaram que a valência do átomo de titânio (Ti^{4+}) não se altera, independentemente, da concentração de lantânio. Os espectros XANES coletados na borda K do átomo de ferro mostraram a presença de íons ferro $2+$ e $3+$ nas amostras de STF15 e SLTF215, e valência de $3+$ para a amostra SLTF515. A técnica de XPS permitiu verificar a presença de La na amostra do sistema SLTF215 na forma de pó.

Filmes finos e espessos de composição STF e SLTF foram obtidos por duas diferentes técnicas de deposição, a deposição por feixe de elétrons (EBD) e deposição por *spin-coating*. As amostras depositadas por EBD apresentaram espessuras entre 74 e 80 nm. Para as amostras depositadas por *spin-coating*, foram obtidos filmes finos com espessura entre 58 e 70 nm para os filmes espessos com espessura entre 156 e 278 nm.

A análise dos espectros XANES na borda K do Ti dos filmes depositados por EBD e SC revelaram um aumento do grau de cristalinidade dos filmes devido ao tratamento térmico após

a deposição, devido ao aumento de unidade de TiO_6 . E a análise dos espectros XANES da borda K Fe foi possível identificar a presença de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . No caso dos filmes depositados por *spin-coating*, foi identificado que tratamento térmico em temperaturas superiores a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a predominância de íons Fe^{2+} .

Os filmes foram expostos a diferentes concentrações de gás ozônio variando de 35 ppb a 2200 ppb. Os filmes depositados pela técnica de EBD apresentaram uma maior sensibilidade ao gás de ozônio em relação as amostras depositadas através da técnica de *spin-coating*. Porém, as amostras depositadas por *spin-coating* apresentaram uma melhor reprodutibilidade em vários ciclos de medida ao gás ozônio. A adição de La na estrutura do composto STF15 levou a um aumento na sensibilidade ao gás ozônio, independente do método de deposição. Ao nosso conhecimento, esta foi a primeira vez que o sistema $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$, LSTF, na forma de filme fino foi avaliado como sensor de gás.

Também foi avaliada a seletividade dos filmes aos gases de NO_2 , NH_3 e CO. Onde foi verificado uma resposta ao gás oxidante de NO_2 inferior ao gás de ozônio, e com relação aos gases de CO e NH_3 a resposta a esses gases foi inferior, mostrando a seletividade deste material aos gases oxidantes, e em específico ao gás de ozônio. Além disso, o filme de SLTF215-*spin-coating* apresentou sensibilidade a concentrações inferiores ao mínimo necessário de detecção de 50 ppb.

Os resultados de sensibilidade ao gás ozônio quando comparados aos valores obtidos por outros autores mostraram ser inferiores. Esta diferença no valor de sensibilidade foi atribuída a presença de fases espúrias (SrCO_3) na superfície dos filmes obtidos por EBD.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como foi observado nos estudos de avaliação dos filmes como sensor de gás o método de deposição influencia nas propriedades sensoras do material. Neste trabalho, o filme de composição SLTF215 apresentou uma maior sensibilidade e seletividade ao gás de ozônio. Uma sugestão de estudo futuro seria a verificação de alterações em alguns parâmetros durante a deposição por feixe de elétrons, como a temperatura do substrato, pressão parcial de oxigênio da câmara. E com relação a deposição por *spin-coating* também seria interessante realizar novas deposições de filmes finos e realizar uma avaliação da morfologia e propriedade do sensor em tratamentos térmicos a 600 °C com maiores tempos de duração.

Os estudos de XANES dos filmes obtidos por *spin-coating* revelaram uma alteração na valência do átomo de ferro de Fe^{+3} para Fe^{+2} , quando submetido a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Essa diminuição do estado de oxidação do ferro com o aumento da temperatura de calcinação não é bem compreendida e a realização de estudos complementares de cálculos de cálculos teóricos de estrutura que associados às caracterizações de absorção de raios X (EXAFS) podem contribuir para uma melhor compreensão desse efeito na estrutura eletrônica dos filmes.

REFERÊNCIAS

- 1 DOLL, T. et al. Ozone detection in the ppb range with work function sensors operating at room temperature. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 34, n. 1-3, p. 506–510, 1996.
- 2 ERANNA, G. et al. Oxide materials for development of integrated gas sensors—a comprehensive review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 29, n. 3, p. 111–188, 2004.
- 3 HAEUSLER, A.; MEYER, J.-U. A novel thick film conductive type CO₂ sensor. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 34, n. 1-3, p. 388–395, 1996.
- 4 SANTOS-ALVES, J. S. G.; FERNANDEZ, R. The environmental control of atmospheric pollution. the framework directive and its development. the new european approach. **Sensors and Actuators B**, v. 59, n. 2-3 p. 69-74, 1999.
- 5 CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation. **Water Research**, v. 32, n. 11, p. 3208–3222, 1998.
- 6 WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air quality guidelines global update 2005**. Copenhagen: WHO Regional Publications; 2006.
- 7 KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. Ozone measuring: what can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 161, n. 1, p. 28–44, 2012.
- 8 SAHNER, K.; MOOS, R.; MATAM, M.; TUNNEY, J. J.; POST, M. Hydrocarbon sensing with thick and thin film p-type conducting perovskite materials. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 102–112, 2005.
- 9 MAHESH KUMAR, M.; POST, M. L. Effect of grain boundaries on hydrocarbon sensing in Fe-doped p-type semiconducting perovskite SrTiO₃ films. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 11, 2005. doi: 10.1063/1.1922584
- 10 SANSON, A. et al. Influence of processing parameters on the electrical response of screen printed SrFe_{0.6}Ti_{0.4}O_{3-δ} thick films. **Ceramics International**, v. 36, n. 2, p. 521–527, 2010.
- 11 CHOW, C. L. et al. Oxygen-sensing property of sol-gel-derived SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} thin films with different iron concentrations (x = 0;0.2–0.8). **Thin Solid Films**, v. 542, p. 393–398, 2013. doi: 10.1016/j.tsf.2013.06.078.
- 12 MASTELARO, V. R. et al. Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 181, p. 919–924, 2013. doi: 10.1016/j.snb.2013.02.068.
- 13 AROUTIOUNIAN, V. Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 9, p. 1145–1158, 2007.
- 14 BARSAN, N.; KOZIEJ, D.; WEIMAR, U. Metal oxide-based gas sensor research: how to? **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 121, n. 1, p. 18–35, 2007.

- 15 APPLIED sensors. Disponível em <<https://www.appliedsensor.com/>> Acesso em 01 abr 2015.
- 16 ERANNA, G. **Metal oxide nanostructures as gas sensing devices**. Boca Raton: CRC Press; 2011.
- 17 YAMAZOE, N. Toward innovations of gas sensor technology. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 2–14, 2005.
- 18 ARAFAT, M. M. et al. Gas sensors based on one dimensional nanostructured metal-oxides: a review. **Sensors**, v. 12, n. 6, p. 7207–7258, 2012.
- 19 WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010.
- 20 KIM, H.-J.; LEE, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview. **Sensors and Actuators B: chemical**, v.192, p.607–627, 2014. doi:10.1016/j.snb.2013.11.005.
- 21 JELÍNEK, M. et al. Laser-deposited thin films for butane detection. **Laser Physics**, v. 16, n. 2, p.217–222, 2006.
- 22 RAIVO, J. ; TAN, O. K. **Semiconductor gas sensors**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- 23 FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 123, n. 2, p.1169–1179, 2007.
- 24 MEYER, R.; WASER, R. Resistive donor-doped SrTiO₃ sensors: I, basic model for a fast sensor response. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 101, n. 3, p. 335–345, 2004.
- 25 SILVA, M. R. S. et al. Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO₃ precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 87, n. 3, p.731–735, 2007.
- 26 SILVA, L. F. **Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}FexO₃ nanoestruturado**. 2009. 98 p. Dissertação (Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, 2009.
- 27 LIU, Z.Q. et al. Metal-insulator transition in SrTiO_{3-x} thin films induced by frozen-out carriers. **Physical Review Letters**, v. 107, n. 14, p. 146802, 2011.
- 28 HWANG, H.Y. Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v.4, p. 803–804, 2005. doi: 10.1038/nmat1515.
- 29 CORDERO, F. et al. Anelastic spectroscopy for studying O vacancies in perovskites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 14, p. 2923–2929, 2006.
- 30 ROTHSCILD, A. et al Temperature-independent resistive oxygen sensors based on SrTi_{1-x}FexO_{3-δ} solid solutions. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 108, n. 1-2, p. 223–230, 2005.

- 31 MENESKLOU, W.; HARDTL, K. H.; IVERS-TIFFEE, E. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO_3 . **Sensors and Actuators B: chemical**, n. 59, p.184–189, 1999. doi: 10.1016/S0925-4005(99)00218-X.
- 32 MOOS, R. et al. Solubility of lanthanum in strontium titanate in oxygen-rich atmospheres. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 16, p.4247–4252, 1997.
- 33 GERBLINGER, J.; MEIXNER, H.; Electrical conductivity of sputtered films of strontium titanate. **Journal of Applied Physics**, v. 67, p. 7453–7459, 1990. doi: 10.1063/1.344535.
- 34 MOOS, R. et al. Temperature-independent resistive oxygen exhaust gas sensor for lean-burn engines in thick-film technology. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 93, n. 1-3, p. 43–50, 2003.
- 35 PASIERB, P.; KOMORNICKI, S.; REKAS, M. Comparison of the chemical diffusion of undoped and Nb-doped SrTiO_3 . **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, n. 11, p. 1835–1844, 1999.
- 36 OHLY, C.; HOFFMANN-EIFERT, S.; WASER, R. Nanocrystalline alkaline earth titanates and their conductivity characteristics under changing oxygen ambients. **Journal of Electroceramics**, v. 13, n. 1-3, p. 599–603, 2004.
- 37 BALACHANDRAN, U.; EROR, N. G. Solubility of lanthanum in strontium titanate. **Communication of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 4, p. C75–C76, 1981.
- 38 SILVA, L. F. et al. 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, 2009.
- 39 LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : part II . particle and agglomerate morphologies. **Ceramics International**, v. 21, n. 3, p. 153–158, 1995.
- 40 SPRAGUE ELECTRIC CO. Maggio P. Pechini . **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. US3.330.697, 26 ago 1967.
- 41 LEITE, E. et al. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursors method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2649–2657, 1997.
- 42 DJURIŠ, K. et al. Synthesis of pure and doped LaMnO_3 powders from citrate precursors. **Materials Science Forum**, v. 555, p. 237–242, 2007. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.555.237.
- 43 MESQUITA, A. **Preparação de materiais ferroelétricos de composição $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ em escala nanométrica**. 2007. 135 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.
- 44 SINGH, J.; WOLFE, D. E. Nano and macro-structured component fabrication by electron beam-physical vapor deposition (EB-PVD). **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 1, p.1–26, 2005.

- 45 PELISSARI, P. I. B. G. B. **Síntese e caracterização de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturados aplicados como sensor de gás ozônio**. 2012. 117 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- 46 BOURSICOT, S. et al. Synthesis of $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$ powders and thin films from intermediate oxides prepared by polymeric precursor method. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 6, p. 719–724, 2012.
- 47 KIM, S. J.; YOON, S.; KIM, H. J. Review of solution-processed oxide thin-film transistors. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 53, v. 2S, 2014. doi: 10.7567/JJAP.53.02BA02.
- 48 WEBER, I. T. et al. Preparation of KNbO_3 thin films onto alumina substrates by polymeric precursor method. **Thin Solid Films**, v.493, n.1-2, p.139–145, 2005.
- 49 KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: Wiley & Sons; 1966.
- 50 DREELE, A. C. L.; LARSON, A. C. General structure analysis system (GSAS). 1994. Disponível em <<http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/gsas/public/gsas/manual/GSASManual.pdf>> Acesso em: 01 abr. 2015
- 50 TOBY, B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, v. 34, n. 2, p. 210–213, 2001.
- 52 NEVES, P. P. **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 de Raios-X e difração de Raios-X**. 2006. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo; 2006.
- 53 LABORATORIO NACIONAL de LUZ e SINCROTON. Ge-15 SSD. Disponível em: <<http://lnls.cnpm.br/beamlines/xafs/equipments/ge-15-ssd/>> Acesso em: 01 abr. 2015 .
- 54 ALAIN, M. et al. Multiplatform applications for XAFS. **Journal of Physics: conference series**, v.190, n. 1, p. 012034, 2009. doi:10.1088/1742-6596/190/1/012034.
- 55 JACKSON, M. J. **Microfabrication and nanomanufacturing**. Boca Raton: CRC Press; 2006.
- 56 RAMAJO, L. et al. Heating rate and temperature effects on the BaTiO_3 formation by thermal decomposition of (Ba,Ti) organic precursors during the Pechini process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 107, n. 1, p. 110–114, 2008.
- 57 TODOROVSKY, D. S. et al. The chemistry of the processes involved in the production of lanthanide titanates by the polymerized-complex method. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 85, n. 7-8, p. 547–559, 2007.
- 58 HOWARD, C. J. et al. Crystal structures and phase transition in the system SrTiO_3 – $\text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 8, p. 2726–2732, 2004.

- 59 BATTLE, P. D. et al. A-site cation-vacancy ordering in $\text{Sr}_{1-3x/2}\text{La}_x\text{TiO}_3$: a study by HRTEM. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 149, n. 2, p. 360–369, 2000.
- 60 VEDRINSKII, R. V et al. Pre-edge fine structure of the 3d atom K X-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics: condensed matter**, v. 10, n. 42, p. 9561–9580, 1998.
- 61 LEVIN, I. et al. Local structure of $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ perovskite-like solid solutions and its relation to the band-gap behavior. **Physical Review B - condensed matter and materials physics**, v. 83, p. 1–8, 2011.
- 62 MANUEL, J. A. G. et al. Preparation, characterization and surface structure of coprecipitated high-area $\text{Sr}_x\text{TiO}_{2+x}$ ($0 < x < 1$) powders. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, p. 879–886, 1996. doi: 10.1039/JM9960600879
- 63 YAMAMOTO, T. 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, 2008.
- 64 VRAČAR, M. et al. Jahn-Teller distortion around 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.174107, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.76.174107.
- 65 OLIMOV, K. et al. 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, 2006.
- 66 VASQUEZ, R. P. X-ray photoelectron spectroscopy study of Sr and Ba compounds. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 56, n. 3, p. 217–240, 1991.
- 67 RIEDEL, S. et al. Synthesis of SrTiO_3 by crystallization of SrO/TiO_2 superlattices prepared by atomic layer deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 9, p. 094101, 2011.
- 68 MIAO, J.-P. et al. Structure characteristics and valence state study for $\text{La}_{1-x}\text{K}_x\text{TiO}_3$ synthesized under high-pressure and high-temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 387, p. 287–291, 2005. doi: 10.1016/j.jallcom.2004.06.038.
- 69 MASTELARO, V. R. et al. X-ray photoelectron spectroscopy study on sintered $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ ferroelectric ceramics. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, v. 156-158, p.476–481, 2007. doi: 10.16/j.elspec.2006.11.051.
- 70 PONTES, F. M. et al. Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO_3 thin films obtained by chemical solution deposition. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 2, p. 598–602, 2002.
- 71 DA SILVA, L. F. **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**. 2013. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo; São Carlos, 2013.

72 KIM, D. H. et al. The role of deposition conditions on the structure and magnetic properties of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ films. **Journal of Applied Physics**, v.111, n.7, p. 07A918, 2012. doi: 10.1063/1.3673415.

73 SZADE, J. et al. Electronic structure of epitaxial Fe-doped SrTiO₃ thin films. **Phase Transitions**, v. 84, n. 5-6, p. 489–500, 2011.

74 PONHAN, W.; AMORNKITBAMRUNG, V.; MAENSIRI, S. Room temperature ferromagnetism observed in pure La_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ nanofibers fabricated by electrospinning. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 606, p. 182–188, 2014. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.113.

75 BARSAN, N.; WEIMAR, U.D.O. Conduction model of metal oxide gas sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, p. 143–167, 2001.

76 BENDAHAAN, M. et al. WO₃ sensor response according to operating temperature: experiment and modeling. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 124, n. 1, p. 24–29, 2007.

77 ZHOU, S. et al. Room temperature ozone sensing properties of p-type CuCrO₂ nanocrystals. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 143, n. 1, p.119–123, 2009.

78 THIRUMALAIRAJAN, S.; MASTELARO, V. R.; ESCANHOELA, C. A. In-depth understanding of the relation between CuAlO₂ particle size and morphology for ozone gas sensor detection at a nanoscale level. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 23, p. 21739-21749, 2014.

79 BEJAOUI, A. et al. Theoretical and experimental study of the response of CuO gas sensor under ozone. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 190, p. 8–15, 2014. doi: 10.1016/j.snb.2013.06.084.

80 BENDAHAAN, M. et al. Characterization of ozone sensors based on WO₃ reactively sputtered films: influence of O concentration in the sputtering gas, and working temperature. **Sensors and Actuators B: chemical**, v. 100, n. 3, p. 320–324, 2004.

81 KOROTCENKOV, G. et al. The influence of film structure on In₂O₃ gas response. **Thin Solid Films**, v. 460, n. 1-2, p. 315–323, 2004.