**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
NANOESTRUTURADO**

**São Carlos
2009**

LUÍS FERNANDO DA SILVA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$
NANOESTRUTURADO**

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

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

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos

2009

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 IFSC/USP

Silva, Luís Fernando da.

Síntese e caracterização do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado / Luís Fernando da Silva; orientador Valmor Roberto Mastelaro -- São Carlos, 2009.

98 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

1. Perovskitas. 2. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado. 3. Pechini. 4. Caracterização estrutural. 5. Morfologia. I. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Luis Fernando da Silva

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

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

Aprovado em: 23/04/2009

Comissão Julgadora

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

Instituição: UNESP

Assinatura

Profa. Dra. Debora Gonçalves

Instituição: IFSC/USP

Assinatura

Dedico este trabalho a minha mãe Fátima, a meu pai Carlos, e a minha querida avó Maria das Dores.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da Vida e por me amparar nos momentos mais difíceis. E aos meus pais Carlos e Fátima, pelo incentivo e confiança.

Ao meu orientador, Professor Valmor Roberto Mastelaro, por sua amizade e orientação, e especialmente pela confiança em mim depositada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Antônio Carlos Hernandes pela amizade e pelas valiosas discussões sobre os resultados deste trabalho. Aos Profs. Máximo Siu Li (IFSC), Antonio Ricardo Zanatta (IFSC) e Paulo Sérgio Pizani (DF-UFSCAR) por disponibilizar as dependências de seus laboratórios e pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. François Flory (Université Paul Cezanne – Marseille, França) pela oportunidade de visitar seu laboratório e pela caracterização óptica dos filmes finos.

Aos Profs. Elson Longo e Edson Roberto Leite por permitirem o uso da infra-estrutura do LIEC - Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica. Aos amigos do LIEC, Rafael “Pasta”, Alberth “Salgado”, Rorivaldo, e Madalena.

A Sônia Zanetti e ao Júlio pelo auxílio na preparação dos filmes finos, ao Cleocir pelas medidas de BET. Ao Ronald (IQ-UNESP) pelas imagens de AFM.

Ao Prof. Lauro J. Q. Maia (IF-UFG) e a Dra Maria Inês Bernardi pela grande amizade e auxílio no processo de síntese das amostras. Aos técnicos Romeu e Geraldo por sua grande amizade e pela companhia nos cafés.

A todos os amigos e aos técnicos Marcelo, Manoel, Cássio e Luis Carashi do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos.

Aos amigos e companheiros da república, Ângelo, Francisco, Higor, e Waldir.

A FAPESP (Proc.: 07/02640-6) e ao CNPq pelo suporte financeiro deste trabalho.

O coração humano planeja seu rumo, mas o Senhor é quem lhe firma os passos. (Provérbios 16, 9)

RESUMO

Este trabalho reporta a síntese de amostras cerâmicas e filmes finos nanoestruturados de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0,0 \leq x \leq 0,75$) através do método dos precursores poliméricos modificado. A influência da adição de ferro nas propriedades térmicas, estruturais e morfológicas do composto SrTiO_3 foi investigada através das técnicas de termogravimetria, análise térmica diferencial, difração de raios X, espectroscopia de absorção de raios X, de infravermelho e Raman, e microscopia eletrônica de varredura e transmissão. As medidas de análise térmica mostraram que a adição de ferro a rede do SrTiO_3 levou a uma redução na temperatura de decomposição e de cristalização do material precursor. Medidas de difração de raios X indicaram a diminuição do parâmetro de rede e do tamanho dos cristalitos com o aumento da quantidade de ferro. A análise dos espectros de absorção de raios X mostrou a predominância de íons Fe^{3+} . Em relação à microestrutura das amostras na forma de pó, foi observado que o aumento da quantidade de ferro levou a uma sinterização parcial das nanopartículas e ao crescimento dos grãos. Modificações na atmosfera e na temperatura de calcinação do composto SrTiO_3 não dopado evitaram a formação de pescoços entre as nanopartículas que apresentaram uma maior uniformidade com tamanhos da ordem de 11 nm. Filmes finos de composição SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ depositados pela técnica de dip-coating apresentaram uma única fase cristalina e uma boa adesão ao substrato. Medidas de microscopia de força atômica (AFM) indicaram uma redução da rugosidade superficial dos filmes com o aumento da quantidade de ferro.

Palavras-chave: Perovskitas. $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado. Pechini. Caracterização estrutural. Morfologia.

ABSTRACT

This work reports the synthesis of nanostructured $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ powder and thin films ($0.0 \leq x \leq 0.75$) using a modified polymeric precursor method. The influence of the addition of iron in thermal, structural and morphological properties of SrTiO_3 compound was investigated by thermogravimetry (TG), differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption, Raman and infrared spectroscopies and scanning and transmission electron microscopy techniques. DTA and TG results showed that the addition of iron into the SrTiO_3 network leads to a reduction of the decomposition and crystallization temperatures of the precursor powder. The analysis of the X-ray diffraction patterns indicated the reduction of the crystallite sizes and the lattice parameters with the increase of the iron amount. The analysis of the absorption spectra at the Fe K-edge of the nanoparticle samples indicates the predominance of Fe^{3+} ions. The increase of the amount of iron also leads to a partial sintering of the nanoparticles. Changes in the atmosphere and in the temperature of calcination of undoped SrTiO_3 prevented the formation of necks between the nanoparticles and showed a greater uniformity in the particle size around 11 nm. Thin films of SrTiO_3 and $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ deposited by dip-coating onto amorphous substrate showed the formation of a single crystalline phase and good adhesion to the substrate. AFM measurements indicated a reduction in the surface roughness as the amount iron increases.

Keywords: Perovskite. Nanostructured $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Pechini. Structural characterization. Morphology.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Representação esquemática da estrutura perovskita de fórmula química ABO_3	18
FIGURA 2	Representação esquemática da estrutura perovskita do $SrTiO_3$ com um átomo de ferro em um sítio substitucional ao titânio	22
FIGURA 3	Representação esquemática do método Pechini convencional	28
FIGURA 4	Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina ST	32
FIGURA 5	Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina de composição STF	34
FIGURA 6	Espectro de absorção de raios X na borda-K do gálio de um filme de GaAs cristalino com a região de XANES e EXAFS denotadas e a linha branca indicada	41
FIGURA 7	Curvas de TG dos precursores amorfos STF: (a) $x=0,0$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,10$; (d) $x=0,25$; (e) $x=0,50$	46
FIGURA 8	Curvas de DTA da série de precursores amorfos STF. A linha tracejada indica o deslocamento do pico associado a um processo de decomposição	48
FIGURA 9	Variação do valor da temperatura correspondente à posição do pico mais intenso observado nas curvas de DTA em função da quantidade de ferro	49
FIGURA 10	Espectros de FT-IR dos pós de $SrTiO_3$ obtidos após diferentes tratamentos térmicos. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro	50
FIGURA 11	Espectros de FT-IR dos pós de $SrTi_{0,95}Fe_{0,05}O_3$ obtidos após diferentes tratamentos térmicos. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro	51

FIGURA 12	Difratogramas de DRX dos pós de SrTiO_3 calcinados a diferentes temperaturas. As posições dos picos de difração referentes à fase SrCO_3 são indicadas pelo asterisco	53
FIGURA 13	Difratogramas de DRX dos pós de $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ submetidos a diferentes tratamentos térmicos. As posições dos picos de difração referentes à fase SrCO_3 são indicadas pelo asterisco	54
FIGURA 14	Espectros de FT-IR das amostras STF com diferentes quantidades de ferro tratadas termicamente a 750°C .	55
FIGURA 15	Detalhe da evolução da banda de FT-IR característica à vibração Fe-O ($\sim 480\text{ cm}^{-1}$) de três amostras representativas e da amostra de referência Fe_2O_3	56
FIGURA 16	(a) Difratogramas de DRX das amostras STF com diferentes quantidades de ferro calcinadas a 750°C . (b) Detalhe do deslocamento do pico de difração (110)	57
FIGURA 17	Tamanho médio dos cristalitos (pontos cheios), e parâmetro de rede (pontos vazados) das amostras STF	58
FIGURA 18	Espectro XANES na borda-K do titânio das amostras calcinadas a diferentes temperaturas: (a) SrTiO_3 e (b) $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$	60
FIGURA 19	Espectro XANES na borda-K do ferro (a) Amostras padrão de óxido de ferro (FeO , Fe_3O_4 , e Fe_2O_3) e (b) Amostras STF ($0,05 \leq x \leq 0,75$) cristalinas calcinadas a 750°C	62
FIGURA 20	Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras STF calcinadas a 750°C . (a) $x=0,00$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,10$; (d) $x=0,25$; (e) $x=0,50$; (f) $x=0,75$	65
FIGURA 21	Mecanismo de crescimento das nanopartículas proposto para o composto SrTiO_3	66
FIGURA 22	Curvas de TG da amostra N75 (quadro superior à direita) e das amostras N75A4 e N75O4. A porcentagem de perda de massa relacionada a espécies orgânicas é indicada na figura	69

FIGURA 23	Difratograma de DRX das amostras N75, N75A4, N75O4, e A75	70
FIGURA 24	Detalhe do pico de difração (110) das amostras N75, N75A4, N75O4, e A75. Observação da modificação da FWHM do pico de difração em função dos diferentes processos de calcinação	71
FIGURA 25	Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras: (a) A75 e (b) N75	73
FIGURA 26	Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras: (a) N75A4 e (b) N75O4	74
FIGURA 27	Frequência de distribuição do tamanho médio das nanopartículas de SrTiO_3 . A contagem e o tamanho das partículas foram determinados através das imagens de FEG-SEM	75
FIGURA 28	Imagens de FEG-STEM das amostras: (a) A75, (b) N75, e (c) N75O4	77
FIGURA 29	Espectros micro-Raman das amostras A75, N75 e N75O4. A presença do carbono é identificada pela presença das bandas D e G	79
FIGURA 30	Representação esquemática da formação das nanopartículas conforme a atmosfera e temperatura utilizada durante a calcinação	80
FIGURA 31	Difratogramas de DRX dos filmes finos STF calcinados a 550°C	81
FIGURA 32	Micrografia obtida no modo FEG-SEM da secção transversal do filme fino cristalino $\text{SrTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$, depositado sobre um substrato de vidro	82
FIGURA 33	Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos cristalinos STF ($0,0 \leq x \leq 0,5$), preparados pela técnica <i>dip-coating</i>	84
FIGURA 34	Variação da rugosidade média superficial (<i>rms</i>) dos filmes finos STF	83

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Características dos reagentes químicos utilizados	29
TABELA 2	Parâmetros dos pós precursores amorfos STF obtidos a partir das curvas de TG	47
TABELA 3	Tamanho médio dos cristalitos e parâmetro de rede calculados a partir dos dados da reflexão (110)	58
TABELA 4	Estado de oxidação do íon ferro nas amostras STF obtidos através dos métodos de diferenciação e integração	63
TABELA 5	Parâmetros do processo de calcinação das amostras de SrTiO_3	68
TABELA 6	Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica e tamanho da partícula das amostras de SrTiO_3 calcinada em diferentes temperaturas e atmosferas	71
TABELA 7	Valores da viscosidade das soluções precursoras e espessura dos filmes	82

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

1.1	Perovskitas	18
1.2	O composto titanato de estrôncio (SrTiO_3)	19
1.3	O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	21
1.4	Motivação para a realização do trabalho	24
1.5	Objetivos do trabalho	24
1.6	Apresentação da dissertação	25

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1	Síntese das amostras na forma de pó	27
2.1.1	Métodos dos precursores poliméricos	27
2.2	Síntese das resinas precursoras	28
2.2.1	Preparação do citrato de titânio	29
2.2.2	Síntese da resina precursora SrTiO_3 (ST)	30
2.2.3	Síntese das resinas precursoras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF)	32
2.3	Preparação das amostras na forma de filmes finos	35
2.4	Técnicas de caracterização utilizadas	36
2.4.1	Análise térmica	36
2.4.2	Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	37
2.4.3	Espectroscopia micro-Raman	37
2.4.4	Difração de raios X	38
2.4.5	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	40
2.4.6	Caracterização microestrutural	43
2.4.7	Medidas de área de superfície específica	44

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1	Amostras na forma de pó	46
3.1.1	Propriedades térmicas: Amostras na forma de pó	46
3.1.2	Propriedades estruturais	50
3.1.3	Propriedades microestruturais dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$	64
3.1.4	Efeito da atmosfera e da temperatura no processo de calcinação do composto SrTiO_3 nanoestruturado	68
3.2	Caracterização das amostras na forma de filmes finos	81
3.2.1	Resultados e discussão	81

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO

4.1	Conclusões finais	87
4.2	Propostas de trabalhos futuros	88

REFERÊNCIAS	89
--------------------------	----

ANEXO A	97
----------------------	----

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Perovskitas

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 . Na estrutura perovskita ideal, o átomo A é o cátion modificador da rede e B é o cátion formador da rede. Como mostra a Figura 1, o átomo B ocupa posições em sítios octaédricos no centro da cela unitária, o átomo A está localizado nos vértices do cubo enquanto os íons de oxigênio estão posicionados no centro das 6 faces do cubo¹⁻³.

Apesar da grande maioria das perovskitas apresentarem o átomo de oxigênio em sua estrutura, algumas perovskitas são formadas por fluoretos, cloretos, carbetos, nitretos, hidretos e sulfetos⁴.

Figura 1. Representação esquemática da estrutura perovskita⁵ de fórmula química ABO_3 .

Um das principais vantagens que a estrutura perovskita apresenta é o alto grau de flexibilidade em acomodar uma grande variedade de átomos nos sítios A e B , podendo esta ocupação envolver um ou mais cátions^{6,7} ou cátions com diferentes estados de oxidação^{8,9}. Esta flexibilidade permite um maior controle das propriedades físicas e químicas do material e a manutenção de sua estrutura básica mesmo para altas concentrações de defeitos^{10,11}.

Por estas razões, os compostos cristalinos e amorfos de estrutura perovskita têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas e em especial, os zirconatos $AZrO_3$ e titanatos $ATiO_3$ ($A = Sr, Ba, Pb, Ca$). Estes compostos apresentam interessantes propriedades tais como luminescência^{12,13}, ferroeletricidade¹⁴ e piezoeletricidade¹⁵. Devido estas propriedades, estes materiais têm sido aplicados com sucesso como capacitores, varistores, fotoeletrodos, memórias ferroelétricas, sensores de gases, etc.

1.2 O composto titanato de estrôncio ($SrTiO_3$)

O titanato de estrôncio ($SrTiO_3$) é um dos materiais de estrutura perovskita mais conhecidos e estudados. Na estrutura $SrTiO_3$ os cátions Sr^{2+} (maior raio iônico) ocupam os vértices do cubo, os cátions Ti^{4+} (menor raio iônico) ocupam a posição central do cubo e os anions O^{2-} encontram-se no centro das faces do cubo formando uma rede de octaedros de oxigênio (TiO_6) ligados entre si pelos vértices. Os cátions Sr^{2+} e Ti^{4+} são coordenados por doze e seis íons de oxigênio respectivamente^{16,17}.

O composto $SrTiO_3$ (ST) em sua forma estequiométrica e na ausência de defeitos é um material isolante com uma alta constante dielétrica e com um “*band-gap*” de aproximadamente 3,2 eV^{12,18}. A possibilidade da criação de vacâncias de oxigênio (V_o) na estrutura do composto ST pode levar a uma modificação significativa de suas propriedades físicas, tornando-o um material condutor ou mesmo supercondutor a baixas temperaturas¹⁹.

Se um átomo de oxigênio é retirado da estrutura do ST estequiométrico, a criação de uma vacância dará origem a dois elétrons uma vez que na estrutura do ST os íons de oxigênio têm dois pares de elétrons (O^{2-})²⁰. Isso faz com que a vacância de oxigênio seja considerada

uma doadora de dois elétrons²¹. A introdução destas vacâncias faz com que o ST passe de um material isolante para um material semiconductor ou para um material apresentando características de um metal através da criação de apenas 0,03% de vacâncias²¹.

Dependo da aplicação desejada, a possibilidade de criação de defeitos pode ser considerada uma excelente forma de se modificar as propriedades físicas do material ou um grande problema uma vez que a quantidade de vacâncias deve ser bem controlada²¹. Essa propriedade vem sendo utilizada por exemplo na substituição do SiO₂ como chave (*gate*) dielétrica em circuitos a base de silício bem como no estudo de suas propriedades supercondutoras^{19,21}.

Materiais apresentando um valor de “*band-gap*” entre 2,0 e 4,0 eV podem também ser utilizados como dispositivos optoeletrônicos, e particularmente, vem sendo aplicados como diodos emissores de luz na região do verde ou do azul²². Em muitos desses dispositivos, os semicondutores amorfos podem substituir os semicondutores cristalinos, principalmente quando o custo de produção do material é um fator importante a ser considerado²².

Outro mecanismo para a criação de defeitos na rede do ST é através da introdução de impurezas aceitadoras^{9,10,23}. Uma impureza aceitadora é um íon que apresenta um estado de oxidação (valência) e uma carga positiva menor que o íon que irá substituir. No caso do composto ST, seriam os íons Na⁺, K⁺ no caso de substituição no sítio do Sr²⁺ e Fe³⁺, Cr³⁺ no caso do sítio do Ti⁴⁺.

Dentre as diversas aplicações, recentemente foi observado que o composto ST pode ser um bom candidato para o desenvolvimento de sensores de gás^{11,24}.

Em um destes trabalhos *Hu* e colaboradores²⁴ estudaram a eficiência do composto ST nanoestruturado como sensor de gases. Neste trabalho, os autores obtiveram nanopartículas de ST da ordem de 27 nm através do processo de moagem das partículas micrométricas produzidas por reação de estado sólido utilizando um moinho de alta energia durante 120

horas. Os autores observaram que a eficiência dos dispositivos foi significativamente afetada pelo tamanho dos grãos das nanopartículas de ST²⁴.

Uma outra maneira de se obter o titanato de estrôncio (ST) e outros compostos nanoestruturados é pela utilização de rotas de síntese químicas como por exemplo, o método Pechini²⁵⁻²⁷. Este método tem sido extensivamente utilizado nos últimos anos devido sua versatilidade e potencialidade.

1.3 O sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

Nos últimos anos, diferentes trabalhos foram realizados com a solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF) visando sua aplicação na detecção de gases²⁸⁻³³.

O crescente interesse neste composto deve-se a sua habilidade em acomodar vacâncias aniônicas, cuja criação ocorre pelo fato de que uma parte dos átomos de Ti^{4+} é substituída por átomos de ferro no estado de oxidação Fe^{3+} e parcialmente como Fe^{4+} . Para manter a eletroneutralidade no sítio do cátion, devido à diferença de valência entre o íon ferro e o titânio, ocorre à formação de vacâncias de oxigênio (V_{O}) que levam ao aumento da condutividade iônica^{10,34}.

A substituição do átomo de titânio pelo átomo de ferro na estrutura perovskita é representada na Figura 2.

Figura 2. Representação esquemática da estrutura perovskita do composto SrTiO_3 com um átomo de ferro no sítio do titânio⁴.

*Clevenger*¹ foi o primeiro a sintetizar o composto STF a partir do método tradicional de mistura de óxidos. *Brixner*² estudou amostras de mesma composição que foram preparadas em uma atmosfera inerte. Em ambos os trabalhos, foi observado que a substituição do átomo de Ti pelo Fe além de reduzir o parâmetro de rede da cela unitária, levou a estabilização da fase perovskita. Em relação às propriedades eletrônicas, estas foram interpretadas em termos de um mecanismo elétron-buraco (“*electron-hole*”) o qual ocorre entre os pares Fe^{3+} e Fe^{4+} existentes no composto.

Steinsvik e colaboradores¹⁰ descreveram a dependência da condutividade do composto STF com a pressão parcial de oxigênio ($p\text{O}_2$) e com a temperatura. Suas medidas de condutividade elétrica indicaram um aumento da condutividade com o conteúdo de ferro ($x = 0 - 0,8$), previsto por um modelo simples de defeitos onde as vacâncias de oxigênio carregadas (V_O) compensam a substituição do Ti pelo Fe. Este alto nível de condutividade iônica e eletrônica torna o sistema STF um bom condutor misto, exercendo um importante papel no desenvolvimento de sensores de gases como por exemplo, oxigênio e hidrocarbonetos²⁹⁻³³.

O método de reação de estado sólido tem sido comumente utilizado no preparo destes materiais aplicados como sensores de gás ^{30,32,34}. A preparação das amostras na forma de filmes tem sido realizada principalmente por dois processos “*screen printing*”³⁵⁻³⁷ onde uma pasta produzida com o pó cristalino é depositada sobre um substrato, e deposição a laser pulsado (PLD – “*pulsed laser deposition*”)^{31,38,39}, sendo o alvo PLD obtido via reação de estado sólido.

Sahner e colaboradores³⁶ sintetizaram o composto STF pela técnica sol-gel obtendo partículas de escala nanométrica (~70nm) com uma área superficial de 19 m²/g. Neste trabalho, os autores observaram que redução da dimensão das partículas levou a um aumento da eficiência na detecção de gases hidrocarbonetos quando comparada ao material formado por partículas micrométricas obtidas por mistura de óxidos (~1µm).

Em relação aos trabalhos publicados sobre o composto STF, a maior parte deles é dedicada a investigação das propriedades de transporte através de medidas de condutividade elétrica em função da pO_2 e da temperatura. Entretanto, o efeito da adição do óxido de ferro (Fe₂O₃) nas propriedades térmicas e estruturais do composto SrTiO₃ tem sido pouco estudadas ^{10,34,40}.

Em um destes trabalhos, *Vracar* e colaboradores⁴⁰ estudaram a estrutura atômica e eletrônica do composto STF por meio de medidas de difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção de raios X (XAS) e espectroscopia vibracional. As medidas de DRX e XAS mostraram que a quantidade de ferro influencia diretamente a estrutura eletrônica de curto e longo alcance do material.

1.4 Motivação para a realização do trabalho

A síntese do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoestruturado vem sendo realizada através da mistura de óxidos, seguida de um processo de moagem mecânica para se reduzir o tamanho das partículas. Por esta razão, a utilização de um método químico que possibilite a obtenção direta de um material nanoestruturado, torna-se atraente e pode ser considerada uma rota alternativa para a obtenção do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ em escala nanométrica. A possibilidade de otimizar a relação área superficial/volume da amostra através da síntese via um método químico, pode levar a obtenção de materiais que apresentem propriedades físicas otimizadas. Desta forma, neste projeto de mestrado, estamos propondo utilizar o método dos precursores poliméricos modificado na obtenção do composto STF nanoestruturado.

1.5 Objetivos do trabalho

O presente trabalho tem por objetivo a síntese e a caracterização de pós e filmes finos nanoestruturados da solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ obtida a partir do método dos precursores poliméricos modificado. O efeito da incorporação do ferro e das condições de síntese nas propriedades térmicas, estruturais e microestruturais das amostras serão investigados através das técnicas de Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Difração de Raios X (DRX), Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) e Espectroscopia Vibracional de Infravermelho (FT-IR), Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão (FEG-SEM, FEG-STEM) e Microscopia de Força Atômica (AFM).

1.6 Apresentação da dissertação

No Capítulo I é feita uma breve revisão sobre a estrutura perovskita e das propriedades do composto SrTiO_3 e da solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. No Capítulo II, é apresentada a metodologia de preparação das amostras e das técnicas de caracterização empregadas durante a realização deste trabalho. No Capítulo III são apresentados os resultados obtidos através da caracterização térmica, estrutural, espectroscópica e morfológica das amostras. No Capítulo IV é apresentada a conclusão e a sugestão de trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Materiais e Métodos

2.1 Síntese das amostras na forma de pó

2.1.1 Método dos precursores poliméricos

Nas últimas décadas, a utilização do método dos precursores poliméricos ou método Pechini⁴¹ na síntese de diferentes óxidos policatiônicos na forma de pó ou filmes finos vem sendo realizada com grande sucesso⁴²⁻⁴⁷.

Este método é baseado na formação de complexos de metais alcalinos com agentes quelantes orgânicos bi-dentados e tri-dentados como por exemplo, o ácido cítrico⁴⁸. O processo de quelação ocorre quando os sais e o ácido cítrico são misturados em uma solução aquosa. Em seguida, é adicionado a esta solução um polihidroxi-álcool (comumente o etilenoglicol) a fim de promover a polimerização através da reação de poliesterificação entre os sais dos citratos e o poliálcool. Esta reação ocorre após a completa eliminação da água. Após o aquecimento, ocorre a formação de uma resina polimérica amorfa onde os íons metálicos estão distribuídos aleatoriamente.

Na etapa final do processo, a resina polimérica é aquecida dando início a pirólise do material orgânico, ou seja, a quebra das cadeias poliméricas nas quais os íons metálicos estão fracamente ligados. Assim, durante o processo de calcinação, estes íons são oxidados para formarem a fase desejada^{49,50}.

É importante ressaltar que todas as reações deste processo químico ocorrem em meio aquoso não havendo a necessidade de nenhum tipo de atmosfera especial ou mesmo vácuo durante o processo de síntese. A representação esquemática do processo dos precursores poliméricos é apresentada na Figura 3.

Figura 3. Representação esquemática do método Pechini convencional⁴¹.

As vantagens do método dos precursores poliméricos são a versatilidade e relativa simplicidade de sintetizar óxidos de considerável complexidade, boa homogeneidade química proporcionada no controle da estequiometria das amostras e sobretudo, na possibilidade de obter materiais nanoestruturados na forma de pó ou filmes finos^{49,50}. Enquanto que, as principais desvantagens apresentadas por este método são a grande quantidade de perda de massa e na formação de partículas fortemente aglomeradas durante o processo de decomposição térmica (calcinação)^{49,50}.

2.2 Síntese das resinas precursoras

Nesta seção é apresentada a metodologia utilizada na preparação da solução precursora utilizada na obtenção dos compostos SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com $0,05 \leq x \leq 0,75$ na

forma de pó ou na forma de filmes finos. Os reagentes químicos empregados na síntese destas soluções são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Características dos reagentes químicos utilizados.

Reagente	Fórmula química	Pureza (%)	Fabricante
Isopropóxido de titânio (IV)	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	97,0	Alfa Aesar
Ácido cítrico anidro	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99,5	Synth
Carbonato de estrôncio	SrCO_3	99,9	Merck
Nitrato de ferro III	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	98,0	Sigma
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	99,5	Synth

2.2.1 Preparação do citrato de titânio

O preparo da solução de citrato de titânio consistiu na dissolução do isopropóxido de titânio em uma solução aquosa de ácido cítrico (AC) na razão molar AC:Ti igual a 4:1. Após a dissolução do isopropóxido, a temperatura da solução foi elevada a 100°C para a remoção da água envolvida na síntese, obtendo-se um líquido transparente de coloração levemente amarelada. Em seguida, esta solução de citrato de titânio foi filtrada e armazenada em frascos adequados.

A determinação da concentração de TiO_2 na solução de citrato de titânio foi realizada através de uma análise gravimétrica. Três cadinhos de platina contendo pequenas quantidades da solução de citrato foram submetidos a uma calcinação a 900°C durante 1h com taxa de 10°C/min. Após a calcinação, os cadinhos foram pesados novamente e, com os valores do peso inicial e final obtido a partir da média aritmética da massa dos três cadinhos, foi possível obter a concentração em gramas de TiO_2 por gramas da solução de citrato ($g_{\text{TiO}_2} / g_{\text{citrato}}$) presente na solução.

2.2.2 Síntese da resina precursora SrTiO_3 (ST)

Inicialmente, a preparação da resina precursora ST foi realizada através do método dos precursores poliméricos tradicional^{26,44}. No entanto, de acordo com as medidas preliminares de difração de raios (DRX), as amostras obtidas após a calcinação apresentavam picos relativamente intensos associados à fase SrCO_3 mesmo após terem sido calcinadas a temperaturas superiores a 700°C . Assim, a preparação da resina ST foi realizada através do método dos precursores poliméricos modificado, o qual possibilitou a obtenção da fase ST sem a presença de fases secundárias (carbonatos). Esta modificação do método foi aplicada com sucesso por Tsay e colaboradores^{51,52} na síntese do composto BaTiO_3 , e por Da Silva e colaboradores²⁵ na síntese de amostras de composição $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$.

Seguindo essa nova metodologia, a preparação da resina ST foi realizada através do preparo de um poliéster de titânio e de outro poliéster de estrôncio, os quais foram misturados e aquecidos para a formação da resina polimérica precursora ST.

A preparação do poliéster de titânio foi realizada pelo aquecimento da solução de citrato de titânio a aproximadamente 90°C , seguida da adição de etilenoglicol (EG) e mantida sob constante agitação.

Em outro recipiente, o ácido cítrico foi dissolvido em água destilada a temperatura ambiente na razão molar AC:Sr igual a 4:1. Após a dissolução do ácido cítrico, a temperatura da solução foi elevada para 90°C . Nesta etapa, utilizando uma razão molar Sr:Ti de 1:1, o carbonato de estrôncio (SrCO_3) foi adicionado lentamente à solução com intuito de dissolvê-lo completamente. Após a solução adquirir uma aparência incolor, adicionou-se etilenoglicol (EG) em uma proporção em massa AC:EG de 60:40. Cabe ressaltar que o volume total de etilenoglicol envolvido na síntese foi dividido em partes iguais e adicionado em cada solução poliéster.

Após a preparação dos poliésteres, estes foram misturados e mantidos a uma temperatura de aproximadamente 130°C a fim de promover a reação de poliesterificação e eliminar parte da água envolvida no processo tornando a solução mais viscosa. Em seguida, o processo de pirólise, que dá origem ao material denominado de “puff”, foi realizado a 300°C durante 8 horas em um forno elétrico em atmosfera de ar utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A amostra obtida foi macerada e transformada em um pó relativamente fino denominado de pó precursor.

O tratamento térmico da amostra ST na forma de pó foi realizado em um forno elétrico sob atmosfera de ar utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e temperaturas de: 450°C/4h, 500°C/1h, 600°C/1h, e 750°C/1h. Após cada tratamento térmico, o pó resultante foi macerado e novamente calcinado nas mesmas condições. A realização deste procedimento teve como objetivo a eliminação da matéria orgânica existente no material.

O fluxograma referente à síntese da resina precursora polimérica ST é apresentado na Figura 4.

Figura 4. Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina ST.

2.2.3 Síntese das resinas precursoras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (STF)

A síntese da resina precursora do composto STF foi realizada de maneira similar à preparação da resina ST. Para a realização da síntese das resinas de composição STF com diferentes concentrações de ferro ($x = 5\%$, 10% , 25% , 50% e 75% mol), inicialmente foi preparada uma solução de poliéster de titânio. Para isso, o citrato de titânio foi aquecido à

90°C que em seguida foi adicionado etilenoglicol (EG) mantendo a solução sob constante agitação.

Em um segundo recipiente, foi preparada uma solução de poliéster de estrôncio e ferro a qual foi iniciada pela dissolução do ácido cítrico e do nitrato de ferro III em água destilada em uma razão molar AC:cátions de 4:1. O carbonato de estrôncio na razão molar Sr:Ti + Fe igual a 1:1 foi adicionado lentamente à solução cuja temperatura foi elevada a 90°C a fim de auxiliar sua dissolução. Após a completa dissolução do carbonato de estrôncio, adicionou-se etilenoglicol à solução.

Em seguida os dois poliésteres foram misturados e a temperatura elevada para 130°C com o intuito de promover a reação de poliesterificação seguida pela evaporação do excesso de água presente na solução. A relação em massa AC:EG foi igual a 60:40. O volume total de etilenoglicol envolvido na síntese foi dividido em duas partes iguais, as quais foram adicionadas em cada solução poliéster.

Após a solução adquirir um caráter viscoso, parte desta resina foi pré-calcinada no forno a fim de eliminar parte do material orgânico presente (processo pirólise), sendo utilizado os mesmos parâmetros da pré-calцинаção realizada para a resina ST. Após a pirólise do material, a massa preta resultante foi macerada e o pó precursor obtido calcinado a diferentes temperaturas. A Figura 5 apresenta o fluxograma da síntese da resina precursora polimérica STF.

Figura 5. Fluxograma mostrando as etapas de preparação da resina de composição STF.

O tratamento térmico da amostra STF com x variando de 0,05 a 0,75 foi realizado utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min em temperaturas de 450°C/4h, 500°C/1h, 600°C/1h, e 750°C/1h em um forno elétrico em atmosfera de ar. Após cada tratamento térmico, o pó resultante foi macerado e novamente calcinado utilizando as mesmas condições. A realização deste procedimento auxiliou na eliminação de grande parte da matéria orgânica ainda existente no material.

2.3 Preparação das amostras na forma de filmes finos

Filmes finos nanoestruturados têm despertado um crescente interesse da comunidade científica devido à possibilidade de se obter materiais com propriedades físico-químicas únicas^{38,52,53}.

Nos últimos anos, diferentes e sofisticadas tecnologias têm sido utilizadas no preparo de filmes finos. Contudo, apesar dos avanços tecnológicos, uma das mais simples e difundida metodologia para a obtenção destes materiais tem sido o processo de deposição via solução química. Esta técnica consiste na dissolução de um ou mais precursores em um solvente seguido de sua deposição na superfície de um substrato com um posterior tratamento térmico necessário para a remoção dos compostos orgânicos ainda presentes na amostra. Devido sua versatilidade e principalmente a qualidade dos filmes obtidos, esta técnica de preparação de filmes finos tem se tornado competitiva frente a outras técnicas de deposição física como sputtering, PLD - deposição por laser pulsado, MBE - epitaxia por feixe molecular, ou química como MOD – deposição de organometálicos⁵⁴.

A preparação dos filmes finos de STF ($0,0 \leq x \leq 0,5$) foi realizada a partir das resinas precursoras poliméricas cuja preparação foi descrita detalhadamente na Seção 2.2. A viscosidade de cada resina foi ajustada pela adição de água deionizada e aferida com o auxílio de um viscosímetro (Brookfield, LVDV-III ULTRA).

Os filmes finos foram depositados pela técnica “*dip-coating*” em substratos de quartzo amorfo e vidro comum. A deposição dos filmes foi conduzida pela imersão dos substratos limpos na solução polimérica precursora, sendo utilizada uma velocidade de 0,7 cm/min.

A limpeza dos substratos foi realizada inicialmente com detergente comercial sendo então enxaguados em água. Em seguida, os substratos foram mergulhados rapidamente em uma solução sulfocrômica sendo submetidos a várias lavagens com água destilada. Após este

procedimento, os substratos foram conduzidos ao ultra-som por 10 minutos e finalmente foram secos com um jato de ar quente. A deposição dos filmes ocorreu imediatamente após a limpeza dos mesmos.

Após a deposição dos filmes, os substratos foram colocados em uma placa aquecida ($\sim 150^{\circ}\text{C}$) durante 15 minutos para a eliminação dos compostos orgânicos presentes na amostra.

O tratamento térmico dos filmes STF foi realizado em um forno elétrico sob atmosfera de ar^{17,54}, em duas etapas: 300°C por 30 minutos a uma taxa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e a 550°C por 2 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Com o intuito de evitar o surgimento de trincas nos filmes, foram utilizadas baixas taxas de aquecimento e resfriamento.

Ao final destes procedimentos foram obtidos filmes finos de uma única camada.

2.4 Técnicas de caracterização utilizadas

2.4.1 Análise térmica

A decomposição térmica dos precursores poliméricos amorfos STF ($0,0 \leq x \leq 0,5$) foi analisada através de ensaios termogravimétricos (TG) (Netzsch, TG209) e através da técnica de análise térmica diferencial (DTA – *Differential Thermal Analysis*) (TA instruments, DSC2910).

Os ensaios de termogravimetria (TG) foram realizados sob atmosfera de ar sintético (fluxo de $80 \text{ mL}/\text{min}$) entre 25 e 800°C com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. As medidas de DTA foram realizadas de forma idêntica aos ensaios termogravimétricos sendo utilizado como material de referência uma amostra de alumina.

2.4.2 Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

A identificação dos grupos funcionais presentes nas amostras STF tratadas termicamente em diferentes temperaturas e contendo diferentes concentrações de ferro ($0,0 \leq x \leq 0,75$) foi realizada em um espectrofotômetro da marca BRUKER, modelo EQUINOX/55 no intervalo de 400 a 2000 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no modo refletância com a mistura de uma pequena quantia de KBr às amostras.

2.4.3 Espectroscopia micro-Raman

A fim de identificar a presença do carbono nas amostras de SrTiO_3 calcinadas em atmosfera de nitrogênio, foram realizadas medidas de espectroscopia micro-Raman. Os espectros Raman foram coletados a temperatura ambiente em um micro-espectrômetro Raman (Renishaw, R2000) operando com um laser de He-Ne ($\lambda = 632,8\text{ nm}$) e potência nominal de $20\text{ }\mu\text{W}$. As medidas foram realizadas entre 1000 e 2000 cm^{-1} apresentando uma resolução espectral de 1 cm^{-1} . Os espectros foram normalizados tomando o valor da intensidade em 2000 cm^{-1} .

2.4.4 Difração de raios X

A aplicação da difração de raios X (DRX) no estudo de materiais cristalinos está relacionada à identificação da fase cristalina, a obtenção dos parâmetros de rede da cela unitária, ao estudo do grau de textura da(s) fase(s) e a obtenção do tamanho médio dos cristalitos presentes na amostra⁵⁵.

Em relação ao tamanho médio dos cristalitos, é comum encontrar na literatura trabalhos que associam tamanho de partícula com tamanho de cristalito^{56,57}. Contudo, é importante frisar que estes possuem significados distintos uma vez que as partículas podem ser compostas de mais do que um cristalito, apresentando diferentes orientações⁵⁸.

A dimensão dos cristalitos (t_{hkl}) é geralmente determinada através da equação Scherrer onde a largura do pico de difração está relacionada ao tamanho médio dos cristalitos através da equação⁵⁵.

$$t_{hkl} = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada, β a largura a meia-altura do pico de difração (FWHM - *Full Width at Half Maximum*) dada em radianos e θ é o ângulo do pico de difração que está sendo analisado.

Neste trabalho, o pico de difração foi ajustado pela utilização de uma função pseudo-Voigt. Além disso, foi utilizada a correção de Warren⁵⁵ a fim de se extrair do pico de difração a contribuição do alargamento instrumental β que pode ser determinada de acordo com a equação:

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

onde B_{obs} é a largura a meia altura referente à amostra e b é a largura a meia altura da amostra padrão que em nosso caso corresponde a uma amostra de silício na forma de pó.

Um procedimento similar foi aplicado na determinação dos parâmetros de rede da cela unitária. Os parâmetros de rede foram obtidos através da relação entre a equação de Bragg (Equação 3) e a equação que relaciona a distância interplanar ao parâmetro de rede a aos planos hkl :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3)$$

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

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4)$$

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

As medidas de DRX foram realizadas em um equipamento Rigaku, Rotaflex RU200B, intervalo 2θ entre 20 e 80°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54056$).

O estudo das fases cristalinas dos filmes finos foi realizado através de medidas dos padrões de DRX em um equipamento Siemens D5000 com incidência rasante de 2°, intervalo 2θ de 30 a 65°, passo de 0,02° e velocidade de varredura de 2°/min. Todas as medidas foram realizadas a temperatura ambiente utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,54056$ Å). Cabe ressaltar que não foi possível medir ângulos de difração (2θ) inferiores a 30° devido à presença pronunciada da banda amorfa associada ao substrato.

2.4.5 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) surgiu na década de 70 como uma importante ferramenta experimental de análise estrutural^{59,60}. Desde então, esta técnica vem sendo empregada na investigação estrutural de diversos materiais em diferentes áreas da ciência tal como a biologia, a química e a física⁵⁹.

Um dos pontos atraentes desta técnica espectroscópica está no fato de se tratar de uma técnica de investigação da estrutura de curto-alcance, ou seja, ao contrário da técnica de DRX, ela não necessita da existência de uma estrutura de longo-alcance na amostra. Esta importante característica possibilita a investigação da estrutura molecular das espécies químicas presentes em soluções ou em sólidos amorfos. No caso de materiais cristalinos, a técnica de XAS fornece informações suplementares às obtidas por outras técnicas^{59,60}.

O espectro de absorção é dividido em duas regiões como mostra a Figura 6. A primeira região denominada de XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) está compreendida entre aproximadamente ± 50 eV em torno da borda de absorção. As principais informações obtidas através da análise do espectro XANES são a simetria da estrutura local e o estado de oxidação do átomo absorvedor.

A energia da borda de absorção é dependente da valência do átomo absorvedor⁶¹⁻⁶⁴, ou seja, o aumento do estado de oxidação de um determinado átomo causa o deslocamento da borda de absorção juntamente com a pré-borda para maiores valores de energias. Isto ocorre pois o aumento do estado de oxidação está diretamente relacionado à força de atração exercida pelo núcleo sobre os elétrons. Por exemplo, o pico da pré-borda do Fe^{3+} está localizado em 7131 eV enquanto o do Fe^{2+} está localizado em 7127 eV⁶³.

A segunda região do espectro, denominada de EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structure*) é definida a partir de 50 eV após a borda de absorção e estende-se para

valores de até 1000 eV após a borda^{59,65}. A análise adequada desta região do espectro permite identificar para cada esfera de coordenação o elemento vizinho, a distância média entre o átomo central e este elemento, o número médio de vizinhos ou número de coordenação e o fator de Debye-Waller, que fornece informações a respeito da desordem térmica e estrutural. Na borda de absorção, temos a linha branca que corresponde na maioria dos casos à região de máxima absorção do espectro, como indicado na Figura 6. A linha branca pode ser utilizada na obtenção de informações sobre a estrutura do átomo absorvedor.

Figura 6. Espectro de absorção de raios X na borda-K do gálio de um filme de GaAs cristalino com a região de XANES e EXAFS denotadas e a linha branca indicada.

Neste trabalho, foram realizadas somente medidas do espectro XANES no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) na linha D04B-XAS1. O anel de armazenamento foi operado a 1,36 GeV com uma corrente variando de 220 a 160 mA.

Os espectros de XANES foram coletados na borda-K do Ti (4966 eV) e do Fe (7112 eV) utilizando o modo de transmissão. A radiação síncrotron foi monocromatizada através da utilização de um monocromador de Si (111) tipo “*channel-cut*”. As câmaras de ionização

foram utilizadas para detectar o fluxo transmitido e incidente. Os espectros XANES na borda-K do Ti foram medidos no intervalo de 4940 a 5050 eV utilizando um passo de 0,3 eV em torno da borda. Os espectros XANES na borda-K do Fe foram medidos entre 7050 e 7200 eV utilizando um passo em energia de 0,3 eV em torno da borda.

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

A valência do átomo de ferro foi avaliada através de dois diferentes métodos. O primeiro método consiste na análise da derivada do espectro de absorção onde a posição da borda de absorção é determinada como sendo a posição do primeiro máximo da derivada. O segundo método, proposto por *Capelhart* e colaboradores⁶⁶ e recentemente utilizado por *Olimov* e colaboradores⁶⁷, consiste inicialmente em integrar o espectro de absorção até a energia na qual o valor da absorção do espectro normalizado seja igual a 1 (um). O valor desta integral é denominado de absorção integrada. A posição da energia na qual esta integral corresponde a 90% da absorção integrada é então fixada como sendo a posição da borda. Utilizamos 90% do total da absorção integrada devido à contribuição da linha branca no espectro XANES.

Neste processo de quantificação do estado de oxidação do átomo de ferro, foram utilizadas duas amostras padrão de valência conhecida, o composto FeO (wustita) bivalente (Fe^{2+}), e o composto Fe_2O_3 (hematita) trivalente (Fe^{3+}). O estado de oxidação do ferro nas amostras STF ($0,05 \leq x \leq 0,75$) foi determinado a partir dos dados obtidos com as amostras FeO ($n = 2+$) e Fe_2O_3 ($n = 3+$).

2.4.6 Caracterização microestrutural

A caracterização microestrutural das amostras na forma de pó foi realizada com o auxílio de um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática (FEG – *Field Emission Gun* / Zeiss-SUPRA35). Foram realizadas imagens no modo varredura (SEM – *Scanning Electron Microscope*) operando a 5 kV e no modo transmissão (STEM – *Scanning Transmission Electron Microscope*) operando a 23 kV.

Para a realização das imagens no modo varredura, as amostras de ST e STF ($0,05 \leq x \leq 0,75$) foram previamente preparadas com a adição de uma pequena quantia da amostra em um béquer contendo acetona que foi submetida ao ultra-som por 10 minutos. Em seguida, a solução foi gotejada sobre um substrato de silício o qual foi devidamente colado com uma fita adesiva de carbono sobre um porta-amostra (*stub*). Após a secagem da solução no substrato, foi realizado o contato elétrico através da aplicação de tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato.

Procedimento similar foi utilizado no preparo das amostras analisadas por microscopia de transmissão. Contudo, ao invés do substrato de silício, o gotejamento da solução foi realizado sobre uma grade de cobre (300 a 400 mesh) coberta por um filme fino de carbono (3 a 5 nm).

A microestrutura da superfície dos filmes finos foi investigada através de um microscópio de força atômica (AFM) da Digital Instruments, Nanoscope IIIa. As medidas foram realizadas no modo contato (*tapping mode*) com pontas de prova triangulares de nitreto de silício. A rugosidade média superficial (*rms*) foi calculada utilizando um software disponível no equipamento. A espessura das amostras foi estimada através de uma imagem da secção transversal de cada filme obtida no microscópio eletrônico de varredura (FEG-SEM / Zeiss Supra 35), operando em 3 kV.

2.4.7 Medidas da área de superfície específica

A caracterização da área superficial específica e a avaliação do grau de aglomeração do composto SrTiO_3 calcinado em diferentes atmosferas e temperaturas foi determinada através do método Brunauer-Emmett-Teller (BET) no procedimento padrão. As medidas foram realizadas em um equipamento da MICROMERITICS modelo ASAP 2000 utilizando o nitrogênio como gás de adsorção/dessorção.

A partir dos resultados da área superficial específica é possível obter uma estimativa do diâmetro médio das partículas (d_{BET}). Considerando que as amostras analisadas são formadas por partículas esféricas, o diâmetro das partículas pode ser calculado como^{27,43}:

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{\rho_T S_{\text{BET}}} \quad (5)$$

onde d_{BET} é o diâmetro médio das partículas em micrometros (μm), ρ_T é densidade teórica do titanato de estrôncio⁴ ($5,116 \text{ g/cm}^3$) e S_{BET} corresponde ao valor obtido pela análise BET da área superficial específica da amostra (m^2/g).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Amostras na forma de pó

3.1.1 Propriedades térmicas: Amostras na forma de pó

As curvas de termogravimetria (TG) das amostras STF amorfas são apresentadas na Figura 7. As perdas de massa referente a cada evento térmico observado a partir destas curvas são descritas na Tabela 2.

Figura 7. Curvas de TG dos precursores amorfos STF: (a) $x=0,0$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,10$; (d) $x=0,25$; (e) $x=0,50$.

Tabela 2 – Parâmetros dos pós precursores amorfos STF obtidos a partir das curvas de TG.

x	Perda de água (%)	Decomposição / oxidação (%)	Decomposição do CO ₂ residual / formação de fase (%)	Perda de massa total (%)
	25 – 250 °C	250 – 550 °C	550 – 720 °C	25 °C – T _f *
0,0	8	34	29	71
0,05	8	39	21	68
0,10	10	38	13	61
0,25	10	28	17	55
0,50	9	28	10	47

* T_f – Temperatura final de perda de massa.

Analisando as curvas de TG observa-se que a decomposição dos precursores ocorre em três diferentes estágios com perda de massa. No primeiro estágio, entre 25 e 250°C ocorre à eliminação do excesso de água e de alguns compostos orgânicos fracamente ligados correspondendo à reação de poliesterificação⁶⁸. O segundo estágio entre 250 e 550°C, corresponde à decomposição e a combustão de outras espécies orgânicas além da oxidação dos cátions^{68,69}. A decomposição das carboxilas ligadas aos metais e a eliminação da matéria orgânica residual ocorre durante o terceiro estágio, entre 550°C e 720°C, com a conseqüente formação da fase cristalina desejada^{17,46}. Acima de 720°C, não é observada mais nenhuma perda de massa.

Os resultados de TG mostram também que o aumento do teor de ferro na composição das amostras levou a redução da temperatura final (T_f), de 725°C (x=0,0) para 645°C (x=0,5). Um comportamento similar foi observado em relação à perda de massa total a qual sofreu uma significativa redução com o aumento da quantidade de ferro.

Os resultados obtidos através das medidas de análise térmica diferencial (DTA) são apresentados na Figura 8. É possível observar em todas as curvas a presença de três picos exotérmicos os quais estão associados à decomposição da cadeia polimérica com a conseqüente eliminação de espécies orgânicas, principalmente monóxido e dióxido de

carbono⁷⁰. A existência de um pico adicional entre 600 e 700°C pode estar indicando a temperatura em que ocorre a completa cristalização da fase cristalina.

Figura 8. Curvas de DTA da série de precursores amorfos STF. A linha tracejada indica o deslocamento do pico associado a um processo de decomposição.

Segundo a literatura, o pico exotérmico mais intenso localizado entre 450 e 550°C está também relacionado ao início do processo de cristalização da amostra⁴. Como pode ser visualizado na Figura 8, o acréscimo da quantidade de ferro leva a um deslocamento na posição do pico para menores valores de temperaturas. Esta variação da temperatura pode ser observada na Figura 9.

Figura 9. Variação do valor da temperatura correspondente à posição do pico mais intenso observado nas curvas de DTA em função da quantidade de ferro.

Resultados similares foram observados em amostras na forma de pó preparadas pela técnica dos precursores poliméricos^{45,71}. Arya e colaboradores⁴⁵ reportaram que a incorporação do Ba na solução sólida $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ levou a redução da temperatura de decomposição do precursor. Souza e colaboradores⁷¹ observaram no sistema $\text{SrTi}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ o mesmo comportamento em relação à temperatura de decomposição ao investigarem o efeito da substituição do Mg no sítio do Ti.

Este comportamento da temperatura de decomposição e da redução da perda de massa provavelmente esteja relacionado a mudanças no processo de polimerização ou pirólise⁷¹, os quais podem ter sido afetados pela incorporação dos cátions de Fe na cadeia polimérica. Com base nestes resultados, nota-se que o ferro exerce um papel importante como agente catalisador promovendo uma rápida decomposição das espécies orgânicas em baixas temperaturas.

3.1.2 Propriedades estruturais

Com base nos resultados obtidos na caracterização térmica das amostras, observou-se que a cristalização da fase desejada e a completa eliminação das espécies orgânicas ocorre acima de 600°C. Entretanto, a fim de melhor identificar os processos físicos e químicos que ocorrem no processo de cristalização, as amostras foram também caracterizadas através de medidas de infravermelho (FT-IR) e difração de raios X.

A Figura 10 e 11 apresentam respectivamente os espectros de FT-IR dos pós de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ tratados termicamente a 450°C durante 4 horas e a 500, 600, 750°C durante 1 hora. A posição das principais bandas encontradas nos espectros é identificada através das linhas tracejadas.

Figura 10. Espectros de FT-IR dos pós de SrTiO_3 obtidos após diferentes tratamentos térmicos. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

Figura 11. Espectros de FT-IR dos pós $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ obtidos após diferentes tratamentos térmicos. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

Os espectros de FT-IR das amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ calcinadas a 450°C e 500°C apresentam inicialmente uma banda em 1770 cm^{-1} (modo *stretching* C=O do grupo éster) formada durante o processo de polimerização do etilenoglicol^{26,45}. A banda em 1645 cm^{-1} está associada à vibração COO para um complexo unidentado enquanto que as bandas em 1570 e 1395 cm^{-1} foram indexadas ao modo vibracional COO^- , referente ao grupo carboxilato bidentado^{26,44}. As bandas em 1455, 1065 e 860 cm^{-1} são características do grupo carbonato (CO_3^{2-})⁷².

O aumento da temperatura de calcinação para 600°C levou a redução da intensidade das bandas referentes ao grupo CO_3^{2-} , indicando que o aumento da temperatura de calcinação induz a uma eliminação parcial das espécies carbonatos presentes nas amostras. Um comportamento similar foi observado para os modos vibracionais em 1770 e 1645 cm^{-1} ,

indicando que a decomposição do poliéster foi finalizada²⁶. Além disso, observa-se que a calcinação a 600°C levou a formação de uma banda larga em 590 cm⁻¹ e outra a 468 cm⁻¹. A primeira corresponde a vibração do octaedro TiO₆^{26,72} enquanto a segunda está relacionada ao octaedro FeO₆^{72,73}. A presença destas vibrações em 590 e 468 cm⁻¹ é um indicativo do início da formação da fase cristalina desejada.

Apesar dos resultados termogravimétricos indicarem que a 750°C ocorreu à eliminação de todas as espécies orgânicas na amostra, os espectros de FT-IR das amostras tratadas nesta temperatura ainda apresentam indícios das bandas características dos grupos carbonatos, em especial no espectro da amostra SrTi_{0,95}Fe_{0,05}O₃ (Figura 11). Este resultado indica que o carbonato presente faz parte da estrutura do material não estando apenas adsorvido na superfície da amostra. Esta discrepância entre o resultado obtido por termogravimetria (TG) e por FT-IR pode estar relacionada ao fato de que as medidas de FT-IR foram realizadas em amostras calcinadas em processo isotérmico enquanto que as medidas de TG correspondem a uma medida dinâmica⁷⁰. Além disso, foi observado que o tratamento térmico a 750°C fez com que os modos vibracionais associados aos octaedros de titânio e de ferro se tornassem mais evidenciados.

Os difratogramas de raios X dos pós SrTiO₃ e SrTi_{0,95}Fe_{0,05}O₃ submetidos a tratamentos térmicos a diferentes temperaturas são respectivamente apresentados na Figura 12 e 13. Observa-se que as amostras tratadas a 450 e 500°C encontram-se no estado amorfo. Entretanto, o padrão de DRX da amostra tratada a 500°C apresenta um pico de baixa intensidade que foi indexado a fase SrCO₃ (JCPDS: 05-0418). A amostra tratada a 600°C apresenta as reflexões indexadas a fase SrTiO₃ e uma reflexão de baixa intensidade associada à fase SrCO₃. A observação da fase carbonato nos padrões de DRX das amostras tratadas a 500 e 550°C está em bom acordo com os resultados obtidos por infravermelho.

O aumento da temperatura de calcinação para 750°C conduziu à completa formação da fase cristalina SrTiO_3 (JCPDS: 35-0734) e ao desaparecimento da fase SrCO_3 . No entanto, os resultados de infravermelho ainda indicam a presença de fases carbonatos. Acreditamos que isto se deve a presença de pequenas quantidades de carbonatos adsorvidas na superfície, as quais podem somente ser identificadas através das medidas de infravermelho.

Figura 12. Difractogramas de DRX dos pós de SrTiO_3 calcinados a diferentes temperaturas. As posições dos picos de difração referentes à fase SrCO_3 são indicadas pelo asterisco.

Figura 13. Difratomogramas de DRX dos pós de $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ submetidos a diferentes tratamentos térmicos. As posições dos picos de difração referentes à fase SrCO_3 são indicadas pelo asterisco.

A Figura 14 apresenta as medidas de FT-IR das amostras STF ($0,0 \leq x \leq 0,75$) tratadas termicamente a 750°C . Em todos os espectros foram observadas bandas características dos grupos carbonatos (1455 e 860 cm^{-1}) indicando que em todas as amostras não ocorreu a eliminação total dos carbonatos apesar da calcinação a 750°C . No entanto, a importância destes espectros está no comportamento das bandas localizadas em 590 e 480 cm^{-1} , uma vez que estas bandas estão associadas às vibrações do octaedro TiO_6 , e FeO_6 ^{26,73}.

A fim de melhor avaliar o comportamento destas bandas, a Figura 15 apresenta em detalhe esta região específica do espectro. Nesta Figura, são apresentadas as curvas de três amostras representativas, $x=0,10$; $0,25$; $0,50$ e da referência Fe_2O_3 (hematita) a qual foi inserida na figura para efeito de comparação. É possível verificar que conforme a quantidade de ferro aumenta, mais proeminente torna-se a banda em 480 cm^{-1} . Em contrapartida, a banda

em 590 cm^{-1} sofre uma redução de sua intensidade, ou seja, o aumento da concentração de ferro leva a redução da banda associada ao octaedro TiO_6 e a uma maior definição da banda associada à vibração Fe-O .

Estes resultados são bons indicativos de que o átomo de Fe está sendo incorporado à rede do composto SrTiO_3 . Contudo, é importante frisar que através destes resultados não é possível distinguir se a incorporação ocorre totalmente no sítio do titânio.

Figura 14. Espectros de FT-IR das amostras STF com diferentes quantidades de ferro tratadas termicamente a 750°C .

Figura 15. Detalhe da evolução da banda de FT-IR característica à vibração Fe-O ($\sim 480 \text{ cm}^{-1}$) de três amostras representativas e da amostra de referência Fe_2O_3 .

A Figura 16 apresenta os difratogramas das amostras STF com $0,0 \leq x \leq 0,75$ calcinadas a 750°C . Em todas as amostras são observados somente picos de difração referentes à fase cúbica SrTiO_3 (JCPDS: 35-0734) cuja intensidade é semelhante a do padrão de DRX da amostra SrTiO_3 . Este resultado mostra que ocorreu a formação de uma solução sólida dentro do limite de concentração analisada.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas (Figura 16(b)) mostra o deslocamento do pico (110) à medida que a concentração de ferro aumenta indicando uma modificação no parâmetro de rede da estrutura cristalina.

Figura 16. (a) Difrátogramas de DRX das amostras STF com diferentes quantidades de ferro calcinadas a 750°C . (b) Detalhe do deslocamento do pico de difração (110).

O cálculo do tamanho médio dos cristalitos bem como do parâmetro de rede foi realizado utilizando a Equação 1 e a Equação 4 a partir dos dados da reflexão (110). Os valores obtidos são apresentados na Tabela 3. Para uma melhor visualização, é apresentado na Figura 17 o comportamento dos dados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Tamanho médio dos cristalitos e parâmetro de rede calculado a partir dos dados da reflexão (110).

x	Tamanho dos cristalitos (nm)	Parâmetro de rede <i>a</i> (Å)
0,00	36	3,909
0,05	38	3,912
0,10	29	3,920
0,25	24	3,914
0,50	30	3,904
0,75	24	3,898
1,00	-----	3,862*

* valor obtido junto à referência²⁸

Figura 17. Tamanho médio dos cristalitos (pontos cheios), e parâmetro de rede (pontos vazados) das amostras STF.

Em relação ao tamanho médio dos cristalitos observa-se uma redução com o aumento do conteúdo de ferro. Como foi citado anteriormente, uma possível explicação para este efeito pode ser o papel de catalisador exercido pelo íon ferro que estaria dando origem aos núcleos que formam os cristalitos da solução sólida. Assim, à medida que a quantidade de ferro aumenta, a quantidade de núcleos também aumenta fazendo com que ocorra a formação de um número maior de cristalitos com tamanhos menores.

A variação do parâmetro de rede apresentada na Figura 17 mostra que à medida que a concentração de ferro aumenta, inicialmente, o parâmetro de rede sofre um leve aumento e posteriormente diminui conforme a composição tende para a formação da fase SrFeO_3 . Este último resultado é esperado, devido ao padrão de difração²⁸ do SrFeO_3 ser muito similar ao do SrTiO_3 . Além disso, a cela unitária do SrFeO_3 também é do tipo cúbica com parâmetro de rede um pouco menor em comparação ao SrTiO_3 , como mostra a Tabela 3. Esse resultado está em bom acordo com resultados encontrados na literatura^{1,2,40}. Contudo, cabe ressaltar que o método empregado na determinação do parâmetro de rede das amostras não é o mais preciso e os valores podem conter um erro maior que o estimado.

Com a finalidade de investigar o comportamento estrutural a curto-alcance, foram realizadas medidas de XANES na da borda-K do Ti das amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinadas a diferentes temperaturas. Os espectros obtidos são apresentados na Figura 18.

Figura 18. Espectros XANES na borda-K do titânio das amostras calcinadas a diferentes temperaturas: (a) SrTiO_3 e (b) $\text{SrTi}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$.

Na Figura 18 é possível notar uma redução significativa da intensidade do pré-pico A com o aumento da temperatura de calcinação das amostras, comportamento similar ao observado para outros compostos titanatos^{18,74,75}. *Vedrinskii* e colaboradores⁷⁶ reportaram que se os átomos de titânio estiverem dispostos em octaedros de oxigênio, como ocorre nos óxidos de estrutura perovskita, a intensidade do pré-pico A pode ser correlacionada ao deslocamento do átomo de titânio a partir da posição central do octaedro.

Baseado nestas informações, a variação da intensidade do pré-pico A indica que houve uma modificação na simetria local dos átomos de Ti para as amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$, provocada pelo aumento da temperatura de calcinação^{18,74,75}. De acordo com a literatura, medidas de XANES na borda-K do Ti têm revelado a coexistência de dois tipos de coordenação para o átomo de Ti, pentacoordenados em estruturas do tipo TiO_5 (piramidal de base quadrada) e hexacoordenados em estruturas do tipo TiO_6 (octaedral)^{74,75}. Por exemplo, nas amostras SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ calcinadas a 750°C as quais possuem estrutura totalmente ordenada conforme mostram as medidas de DRX, os átomos de Ti estão todos dispostos em unidades do tipo TiO_6 ⁷⁴⁻⁷⁶. Nas amostras calcinadas a 450°C que apresentam estrutura desordenada, as duas espécies, TiO_5 - TiO_6 , coexistem no material^{18,75}. É possível observar que à medida que a temperatura de calcinação aumenta (maior ordem estrutural do composto), ocorre uma redução da quantidade de espécies do tipo TiO_5 e consequentemente um aumento de TiO_6 , indicando a redução da desordem estrutural⁷⁴⁻⁷⁶. Este comportamento é semelhante para amostra de SrTiO_3 pura e a amostra com ferro ($x=0,05$).

Na Figura 19(a) são apresentados os espectros XANES na borda-K do Fe de amostras padrão de óxido de ferro (FeO , Fe_3O_4 , e Fe_2O_3). Enquanto que na Figura 19(b) é apresentado os espectros XANES das amostras STF ($0,05 \leq x \leq 0,75$) cristalinas, obtidos na borda-K do Fe. A partir da análise destes espectros e com a utilização da metodologia apresentada na seção 2.4.5, é possível determinar o estado de oxidação dos íons ferro.

Figura 19. Espectros XANES na borda-K do ferro. (a) Amostras padrão de óxido de ferro (FeO , Fe_3O_4 , e Fe_2O_3) e (b) Amostras STF ($0,05 \leq x \leq 0,75$) cristalinas calcinadas a 750°C .

Os resultados obtidos utilizando os dois métodos, diferenciação e integração, são apresentados na Tabela 4. Com o intuito de verificar a eficiência de ambos os métodos, estimamos a valência do íon ferro para o composto Fe_3O_4 . Os valores obtidos foram 2,5 (diferenciação) e 2,7 (integração). Os valores encontrados são comparáveis ao valor encontrado na literatura⁷⁷ de aproximadamente 2,67, demonstrando que ambos os métodos são confiáveis.

Tabela 4 – Estado de oxidação do íon ferro nas amostras STF obtido através dos métodos de diferenciação e integração.

x	Diferenciação ($\pm 0,4$)	Integração ($\pm 0,2$)
0,05	-	3,1
0,10	-	3,3
0,25	3,0	3,3
0,50	3,1	3,3
0,75	3,1	3,2

Os resultados apresentados na Tabela 4 mostram que os cátions ferro presentes nas amostras STF possuem valência entre $3,0 \pm 0,4$ e $3,3 \pm 0,2$ com uma predominância de íons Fe^{3+} e uma menor quantidade de íons Fe^{4+} . Kim e colaboradores⁷⁸ e Rothschild e colaboradores³⁴ também observaram a presença de íons Fe^{3+} e Fe^{4+} na rede do SrTiO_3 com a predominância do estado de oxidação 3+. Esta predominância indica que mais defeitos são criados devido à compensação de cargas uma vez que o íon Fe^{3+} ao ocupar o sítio do Ti^{4+} leva a um desequilíbrio de cargas e a formação de vacâncias de oxigênio (V_{O}).

É importante frisar que ambos os métodos apresentam vantagens e desvantagens, especialmente no caso do método por diferenciação, visto que o fato de existir uma pequena quantidade (em massa ou mol) do átomo absorvedor na composição da amostra, a pré-borda do espectro apresenta uma relação sinal/ruído muito baixa. Esta baixa relação sinal-ruído leva a

uma grande incerteza na determinação de sua posição. Assim, o método por integração pode ser considerado o método menos arbitrário na determinação do estado de oxidação dos íons ferro.

3.1.3 Propriedades microestruturais dos compostos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$

A Figura 20 apresenta as micrografias das amostras $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ calcinadas à 750°C obtidas por FEG-SEM.

As micrografias evidenciam a existência de partículas densamente aglomeradas apresentando diferentes geometrias e tamanhos. Além disso, é possível observar que o aumento da quantidade de ferro de $x=0,0$ para $x=0,75$ levou a um processo parcial de sinterização das partículas. Acreditamos que este comportamento também esteja relacionado ao papel de catalisador exercido pelos íons de ferro ao serem incorporados na rede do SrTiO_3 .

Como foi destacado na análise dos dados de DTA, o aumento da quantidade de ferro levou a redução da temperatura de decomposição do precursor e do processo de cristalização (Figura 9). Como pode ser observado na Figura 20, a redução da temperatura de cristalização faz com que, à medida que a quantidade de ferro aumenta, ocorra um maior crescimento das partículas.

Figura 20. Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras STF calcinadas a 750°C. (a) $x=0,00$; (b) $x=0,05$; (c) $x=0,10$; (d) $x=0,25$; (e) $x=0,50$; (f) $x=0,75$.

Segundo Leite e colaboradores²⁶, o crescimento das partículas de SrTiO_3 é controlado pelo crescimento de pescoços (*neck growth*) entre as partículas, seguido pelo deslocamento da linha de contorno de grão na direção das partículas menores. A formação destes pescoços ocorre através da difusão superficial^{43,79}. Esse mecanismo de crescimento das partículas é ilustrado de maneira simplificada na Figura 21.

Figura 21. Mecanismo de crescimento das nanopartículas proposto para o composto SrTiO_3 ²⁶.

Estes resultados mostram que mesmo introduzindo uma modificação no processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos, não foi possível obter nanopartículas uniformes e não aglomeradas. Segundo a literatura, a utilização do método dos precursores poliméricos para a obtenção de partículas não aglomeradas pode ser realizada através da modificação do pH da solução precursora^{80,81}, através da alteração da relação metal:ácido cítrico⁸² ou pela adição de impurezas^{27,83}.

Em um trabalho dedicado ao estudo da morfologia de partículas de SrTiO_3 obtidas pelo método Pechini²⁶, Leite e colaboradores sugeriram que a escolha dos parâmetros de calcinação como o tempo e a temperatura são fundamentais para o controle morfológico das partículas e para a obtenção de partículas não aglomeradas.

Mais recentemente, *Chen* e colaboradores⁵⁶ observaram que mudanças no processo de calcinação como a atmosfera utilizada durante o tratamento térmico do composto MgO levava a obtenção de amostras com pequeno tamanho de cristalitos e grande área superficial.

Posteriormente, *Xie* e colaboradores⁵⁷ utilizando a mesma metodologia na calcinação do composto $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_Y$ verificaram que ocorria uma redução significativa do tamanho das nanopartículas quando a atmosfera de tratamento foi modificada. Eles observaram que ao calcinar o pó precursor em uma atmosfera inerte as espécies orgânicas não eram eliminadas durante o processo de cristalização. Estas espécies somente seriam eliminadas através de um tratamento térmico subsequente realizado em uma atmosfera oxidante. De acordo com estes autores, a não eliminação da fase orgânica durante o processo de cristalização fez com que as nanopartículas fossem “encapsuladas” por uma camada de carbono evitando assim seu crescimento e consequentemente aumentando a área superficial das amostras. Este trabalho também mostrou que o tratamento posterior em uma atmosfera rica em oxigênio a baixa temperatura levava a eliminação do material orgânico sem que ocorresse o crescimento ou a coalescência das nanopartículas^{56,57}.

Baseado nestes dois últimos trabalhos, realizamos um estudo com a finalidade de verificar o efeito da atmosfera e da temperatura de tratamento térmico no processo de calcinação das nanopartículas de SrTiO_3 obtidas a partir do método dos precursores poliméricos modificado.

3.1.4 Efeito da atmosfera e da temperatura no processo de calcinação do composto SrTiO_3 nanoestruturado

A calcinação em diferentes atmosferas foi realizada em um forno elétrico onde uma parte do pó precursor de SrTiO_3 (ST) foi calcinada a 750°C por 2 horas em atmosfera de ar; esta amostra foi denominada de A75. Ao final do tratamento, esta amostra apresentava uma cor branca característica da fase ST cristalina.

Uma outra parte do pó precursor foi submetida a um tratamento a 750°C por 2 horas sob um fluxo de nitrogênio (20 nL/h); amostra denominada de N75. Ao final deste tratamento térmico foi obtido um pó de cor preta indicando ainda a presença de uma significativa quantidade de material orgânico. Esta amostra foi utilizada em dois diferentes processos de calcinação, a 400°C durante 4 horas sob ar atmosférico, amostra denominada de N75A4 e a 400°C durante 4 horas sob fluxo de oxigênio, amostra denominada de N75O4. A Tabela 5 apresenta um resumo dos procedimentos utilizados na calcinação das amostras de ST.

Tabela 5 – Parâmetros do processo de calcinação das amostras de SrTiO_3 .

Amostra	Parâmetros de Calcinação
A75	Calcinada a 750°C por 2 horas, em atmosfera de ar
N75	Calcinada a 750°C por 2 horas, sob fluxo contínuo de N_2 *
N75A4	Calcinada a 750°C por 2 horas sob fluxo contínuo de N_2 , seguida por calcinação a 400°C durante 4h em atmosfera de ar
N75O4	Calcinada a 750°C por 2 horas sob fluxo contínuo de N_2 , seguida por calcinação a 400°C durante 4h, sob fluxo contínuo de O_2 *

* Os fluxos dos gases utilizados: N_2 , e O_2 foram iguais a 20 nL/h

Após a realização dos diferentes processos de calcinação, as amostras foram caracterizadas por análise termogravimétrica (TG), espectroscopia micro-Raman, difração de raios X (DRX), e microscopia eletrônica com fonte de emissão eletrostática (FEG-SEM e FEG-STEM).

As curvas de TG das amostras N75, N75A4, e N75O4 são apresentadas na Figura 22. Os resultados mostram que a amostra N75 calcinada somente sob uma atmosfera de nitrogênio sofreu uma perda de massa de 43% entre 250 e 900°C, confirmando que, mesmo após o processo de calcinação, a amostra continha uma quantidade considerável de matéria orgânica. A quantidade de matéria orgânica foi significativamente reduzida quando a amostra foi submetida a um segundo tratamento a 400°C em ar atmosférico, 5,2% em massa para a amostra N75A4 e de apenas 2,5% em massa quando a amostra N75O4 foi calcinada sob uma atmosfera rica em O₂.

Figura 22. Curvas de TG da amostra N75 (quadro superior à direita) e das amostras N75A4 e N75O4. A porcentagem de perda de massa relacionada a espécies orgânicas é indicada na figura.

O padrão de difração de raios X das amostras de ST calcinadas em diferentes atmosferas é apresentado na Figura 23. Todas as amostras apresentam os planos de difração indexados à estrutura cúbica do composto SrTiO_3 (JCPDS: 35-0734). Duas reflexões em $25,2^\circ$ e 36° indexadas como pertencentes à fase SrCO_3 foram observadas, exceto na amostra N75.

Como pode ser observado na Figura 23 e 24, os difratogramas das amostras N75, N75A4 e N75O4 apresentam picos largos de baixa intensidade se comparados à amostra A75, indicando que o tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio levou a formação de cristalitos de menor tamanho. Por outro lado, dentre as amostras calcinadas em nitrogênio, observou-se que a amostra N75O4 apresenta um grau maior de cristalinidade por apresentar picos mais intensos associado a uma menor largura a meia altura dos picos de difração.

Figura 23. Difratogramas de DRX das amostras N75, N75A4, N75O4 e A75.

Figura 24. Detalhe do pico de difração (110) das amostras N75, N75A4, N75O4, e A75. Observação da modificação da FWHM do pico de difração em função dos diferentes processos de calcinação.

A Tabela 6 apresenta o tamanho dos cristalitos determinado por DRX, a área superficial específica e o tamanho da partícula (d_{BET}) obtidos pelo método BET para as amostras A75, N75, N75A4, e N75O4.

Tabela 6 – Tamanho médio dos cristalitos, área superficial específica e tamanho da partícula das amostras de SrTiO_3 calcinadas em diferentes temperaturas e atmosferas.

Amostra	Tamanho dos cristalitos (t_{DRX}) (nm)	Área superficial (m^2/g)	Tamanho da partícula (d_{BET}) (nm)	$t_{\text{DRX}} / d_{\text{BET}}$
A75	39	16	73	0,53
N75	7	7	-	-
N75A4	5	-	-	-
N75O4	11	83	14	0,79

Observa-se na Tabela 5 uma redução significativa no tamanho médio dos cristalitos quando as amostras foram calcinadas em uma atmosfera inerte (N_2). Além disso, a realização do segundo tratamento térmico a $400^\circ C$ em uma atmosfera oxidante levou a diminuição do tamanho da partícula (d_{BET}) e a um aumento significativo da área superficial da amostra tratada em uma atmosfera rica em oxigênio. A relação tamanho dos cristalitos/tamanho da partícula (t_{DRX}/d_{BET}) é maior para a amostra N75O4 em comparação a amostra A75. De acordo com a literatura²⁷, este resultado é um indicativo de que a amostra calcinada e posteriormente tratada em uma atmosfera de oxigênio está menos aglomerada do que a amostra calcinada convencionalmente em uma atmosfera de ar.

As micrografias das amostras A75, N75, N75A4, e N75O4 obtidas no modo FEG-SEM são apresentadas na Figura 25 e Figura 26. A partir destas imagens foi também possível estimar a distribuição do tamanho médio das partículas que foi realizada com a medida de aproximadamente 100 partículas. A Figura 27 apresenta a curva de distribuição do tamanho médio das partículas das amostras A75, N75A4, e N75O4.

Figura 25. Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras: (a) A75 e (b) N75.

Figura 26. Micrografias obtidas por FEG-SEM das amostras: (a) N75A4 e (b) N75O4.

Figura 27. Frequência de distribuição do tamanho médio das nanopartículas de SrTiO_3 . A contagem e o tamanho das partículas foram determinados através das imagens de FEG-SEM.

A amostra A75 calcinada somente em atmosfera de ar apresenta partículas não uniformes e densamente aglomeradas com tamanho aproximado de 65 ± 3 nm. Por outro lado, as amostras calcinadas primeiramente sob fluxo de nitrogênio e posteriormente em uma atmosfera oxidante (N75A4 e N75O4) apresentaram partículas quase-esféricas com tamanho médio de 24 ± 1 nm (N75A4) e 11 ± 1 nm (N75O4). Embora as partículas tenham apresentado um certo grau de aglomeração, não foi observada a formação de “pescoços” e o processo de coalescência. A distribuição do tamanho das partículas na amostra N75 não foi realizada, pois a presença de compostos orgânicos dificulta a medida do tamanho real das partículas de ST.

Com a finalidade de ter uma imagem mais precisa das nanopartículas de ST calcinadas nestas condições, medidas de FEG-STEM foram realizadas. A Figura 28 apresenta as micrografias das amostras A75, N75, e N75O4. Na Figura 28(a) é possível visualizar a formação de pescoços entre as partículas da amostra A75. O tratamento na atmosfera de nitrogênio evitou a formação destes pescoços pelo fato das nanopartículas terem sido “envolvidas” pelo material orgânico como mostra a Figura 28(b). O tratamento posterior a 400°C em uma atmosfera oxidante promoveu a remoção do composto orgânico (Figura 28(c)).

Figura 28. Imagens de FEG-STEM das amostras: (a) A75, (b) N75, e (c) N75O4.

De acordo com a literatura, a aglomeração e não-uniformidade das partículas ocorrem devido ao excesso de calor liberado pela queima dos resíduos orgânicos os quais promovem a sinterização parcial das partículas^{28,45}. Como citado anteriormente, o mecanismo de crescimento das partículas de ST obtidas através do método dos precursores poliméricos é controlado pelo crescimento de pescoços (*necks growth*) entre as partículas. Este crescimento ocorre até que o pescoço atinja um tamanho comparável ao da menor partícula, fazendo com que a linha de contorno de grão esteja livre para se mover para os grãos maiores^{29,80}.

Quando o mesmo pó precursor foi calcinado inicialmente em uma atmosfera inerte, a matéria orgânica não foi eliminada completamente passando por um processo de decomposição que levou a formação de um “aglomerado” de carbono que envolve as nanopartículas de ST, inibindo assim o crescimento e a coalescência das nanopartículas.

A fim de evidenciar a presença de carbono envolvendo as nanopartículas de ST, foram realizadas medidas de micro-Raman (Figura 29).

A análise destes espectros permite identificar somente na amostra calcinada em atmosfera de nitrogênio a 750°C (N75) a presença de duas bandas relativamente largas *D* e *G* localizadas em 1362 e 1594 cm⁻¹. De acordo com Carmargo e colaboradores⁷⁰ e Katumba e colaboradores⁸⁴ estas duas bandas estão relacionadas à presença de carbono amorfo. Com a realização do segundo tratamento térmico em atmosfera oxidante, é possível observar que as bandas *D* e *G* não são observadas, indicando que o carbono foi removido da amostra submetida ao segundo tratamento térmico em uma atmosfera oxidante (N75O4).

Figura 29. Espectros micro-Raman das amostras A75, N75 e N75O4. A presença do carbono é identificada pela presença das bandas D e G.

Baseado no trabalho de *Chen* e colaboradores⁵⁸, a Figura 30 representa um esquema da formação das nanopartículas de ST pelo método dos precursores poliméricos em função da temperatura e do tipo de atmosfera de calcinação.

Figura 30. Representação esquemática da formação das nanopartículas conforme a atmosfera e temperatura utilizada durante a calcinação⁵⁸.

Em resumo, a utilização de diferentes atmosferas de tratamento mostrou ser eficiente no processo de síntese das nanopartículas de ST principalmente no que tange o tamanho médio das partículas e a redução do processo de aglomeração.

3.2 Caracterização das amostras na forma de filmes finos

3.2.1 Resultados e discussão

Os difratogramas dos filmes STF ($0,0 \leq x \leq 0,5$) tratados termicamente a uma temperatura de 550°C são apresentados na Figura 31. A análise por DRX indica que todos os filmes são monofásicos apresentando somente reflexões que foram indexadas como pertencentes à estrutura cúbica do titanato de estrôncio (JCPDS: 35-0734).

Figura 31. Difratogramas de DRX dos filmes finos STF calcinados a 550°C .

A Figura 32 apresenta uma micrografia obtida por FEG-SEM da seção transversal do filme $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$ calcinado a 550°C .

Figura 32. Micrografia obtida no modo FEG-SEM da secção transversal do filme fino cristalino $\text{SrTi}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_3$, depositado sobre um substrato de vidro.

A partir desta micrografia é possível observar que a interface substrato/filme apresentou uma boa adesão sem a ocorrência de interdifusão dos elementos do filme para o substrato. Além disso, a micrografia mostra que o filme tem uma espessura de aproximadamente 160 nm.

Este procedimento de análise foi realizado nas demais amostras as quais apresentaram resultados similares. A espessura dos filmes com $0,0 \leq x \leq 0,5$ é apresentada na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores da viscosidade das soluções precursoras e espessura dos filmes obtidos.

X	Viscosidade (cP)	Espessura (nm)
0,00	5,5	181
0,05	4,0	200
0,10	5,5	160
0,25	5,0	150
0,50	6,0	170

A Figura 33 apresenta as imagens da superfície dos filmes STF obtidas com o auxílio de um microscópio de força atômica (MFA).

É possível observar uma significativa mudança na morfologia superficial dos filmes à medida que a quantidade de ferro aumenta. Com exceção ao filme $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ que apresentou certas homogeneidades na superfície, os demais filmes apresentam uma superfície relativamente homogênea.

Zanetti e colaboradores⁵⁴ realizaram um estudo sobre o mecanismo de formação das trincas em filmes finos de SrTiO_3 obtidos pelo método Pechini. Neste trabalho, os autores observaram a existência de uma espessura crítica (~ 150 nm) acima da qual os filmes apresentam trincas. Apesar dos filmes STF apresentarem uma espessura acima do valor crítico (Tabela 7), não foi observada a presença de trincas nestas amostras.

A Figura 34 apresenta a variação da rugosidade superficial (*rms*) dos filmes STF em função da quantidade de ferro. Os resultados obtidos sugerem que o aumento da quantidade de ferro leva a obtenção de filmes apresentando uma menor rugosidade superficial.

Figura 34. Variação da rugosidade superficial (*rms*) dos filmes finos STF.

Figura 33. Imagens de microscopia de força atômica dos filmes finos cristalinos STF ($0,0 \leq x \leq 0,05$), preparados pela técnica *dip-coating*.

Baseado nos resultados obtidos por análise térmica diferencial (DTA) apresentados anteriormente, o aumento da concentração de ferro causou uma diminuição da temperatura de início de cristalização e decomposição do precursor (Figura 9). Apesar da redução da temperatura de cristalização, todas as amostras da série STF foram calcinadas a 550°C. Esta condição pode levar ao aumento do tamanho das partículas nas amostras provocada pelo excesso de energia durante o processo de calcinação.

Em resumo, os resultados obtidos mostram que o método dos precursores poliméricos foi adequado para a preparação dos filmes finos nanocristalinos de $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ de boa qualidade e a temperaturas relativamente baixas, quando comparado a outras técnicas de síntese de filmes finos^{78,33}.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÃO

4.1 Conclusões finais

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que o método dos precursores poliméricos modificado foi eficiente na preparação de amostras de composição $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na forma de pó e filmes finos nanoestruturados isentos da presença de fases secundárias contendo ferro.

A caracterização térmica dos precursores poliméricos mostrou que a adição de ferro na composição do $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ levou a redução da quantidade de espécies orgânicas, da temperatura de decomposição do precursor e da temperatura de cristalização.

Além disso, as medidas de FT-IR e DRX indicaram que o aumento da temperatura de calcinação contribui para a redução da fase carbonato e ao aumento do grau de cristalização da solução sólida $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

As medidas do espectro XANES na borda-K do Ti dos pós de SrTiO_3 e $\text{SrTi}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_3$ indicaram a diminuição da desordem estrutural com o aumento da temperatura de calcinação. Além disso, medidas de XANES na borda-K do Fe identificaram a predominância dos íons Fe^{3+} ainda que uma pequena quantidade de íons Fe^{4+} deva também existir nos compostos STF.

A caracterização microestrutural das amostras STF na forma de pó calcinadas em uma atmosfera oxidante evidenciou a presença de partículas aglomeradas e não uniformes. A realização de uma calcinação em uma atmosfera inerte contendo nitrogênio fez com que as nanopartículas de SrTiO_3 fossem envolvidas por uma camada de material orgânico formada por átomos de carbono. A calcinação desta amostra em uma atmosfera oxidante em uma temperatura inferior proporcionou a obtenção de nanopartículas mais homogêneas de menor tamanho se comparada à amostra calcinada somente em uma atmosfera de ar.

A deposição de filmes finos $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ com diferentes quantidades de ferro pela técnica de dip-coating mostrou ser possível obter filmes monofásicos com boa aderência ao substrato. O aumento do teor de ferro na composição do STF levou a uma diminuição significativa da rugosidade superficial dos filmes.

Baseados nestes resultados, acreditamos que as amostras STF na forma de pós cerâmicos e filmes finos, produzidas neste trabalho, podem ser promissoras no desenvolvimento de dispositivos sensores de gases, visto que estas amostras apresentaram estrutura nanocristalina, além da presença de vacâncias de oxigênio (Vö), geradas devido a substituição parcial do Ti^{4+} pelo Fe^{3+} .

4.2 Propostas de trabalhos futuros

- i) Preparação e estudo das propriedades luminescentes do composto amorfo $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ na forma de pós e filmes finos. Resultados preliminares indicaram a redução da intensidade fotoluminescente com o aumento da composição de ferro.
- ii) Preparação de filmes finos utilizando a técnica *spin-coating*.
- iv) Otimização do processo de calcinação dos pós utilizando outras atmosferas (argônio, hidrogênio, etc) e a utilização de um moinho de alta energia e/ou alteração do pH da solução precursora com o intuito de reduzir o grau aglomeração das nanopartículas.
- v) Realização de testes de detecção de gases (oxigênio, propano, etc) em amostras na forma de filmes finos.

REFERÊNCIAS

1. CLEVENGER, T. R. Effect of Fe^{4+} in the system $\text{SrFeO}_3\text{-SrTiO}_3$. **Journal of the American Ceramic Society**, v.46, n.5, p.207-210, 1963.
2. BRIXNER, L. H. Preparation and properties of the $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-x/2}\text{O}_{x/2}$ system. **Materials Research Bulletin**, v.3, n.4, p.299-308, 1968.
3. FISCHER, M. et al. X-ray absorption spectroscopy on strontium titanate under high pressure. **Physical Review B**, v.42, n.13, p.8494-8498, 1990.
4. LEAL, S. H. B. S. **Preparação e caracterização de pós e filmes cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico**. 2006. 180f. Tese (Doutorado em Ciências: Química Inorgânica) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
5. IMAI, T. et al. Crystal growth and electro-optic properties of $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. **Growth Technologies and Device**, v.5, n.9, p.1-7, 2007.
6. KORNEV, I. A. et al. Phase diagram of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ solid solution from first principles. **Physical Review Letters**, v.97, n.15, p.1-4, 2006.
7. ROUT, S. K.; SINHA, E.; PANIGRAHI, S. Dielectric properties and diffuse phase transition transition in $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_3$ solid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v.101, n.2-3, p.428-432, 2007.
8. FIGUEIREDO, F. M. et al. On the relationships between structure, oxygen stoichiometry and ionic conductivity of $\text{CaTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.20, 0.40, 0.60$). **Solid States Ionics**, v.156, n.3, p.371-381, 2003.
9. MEIJER, G.I. et al. Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO_3 . **Physical Review B**, v.72, n.15, p.1-5, 2005.
10. STEINSVIK, S. et al. The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x=0 - 0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v.58, n.6, p. 969-976, 1997.

11. FERGUS, J. W. Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.123, n.2, p.1169-1179, 2007.
12. ZHANG, W. F.; ZHANG, M. S. Study of photoluminescence and electronic states in nanophase strontium titanate. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v.70, n.1, p.93-96, 2000.
13. LONGO, E. et al. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: Photoluminescence properties and structural disorder. **Physical Review B**, v.69, n.12, p.1-7, 2004.
14. CHOUDHURY, P. R.; KRUPANIDHI, S. B. Constrained ferroelectricity in $\text{BaTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ superlattices. **Applied Physics Letters**, v.92, n.10, p.1-3, 2008.
15. SZAFRANIAK, I.; ALEXE, M. Hydrothermal growth of nanosized ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v.291, p.19-26, 2003.
16. SILVA, M. R. S. et al. Influence of processing conditions on thermal decomposition of SrTiO_3 precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, n.3, p.731-735, 2007.
17. ZANETTI, S M. **Filmes finos de SrTiO_3 obtidos através de precursores poliméricos**. 1997, 126f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
18. LONGO, V. M. et al. Structural condition that leads to photoluminescence emission in SrTiO_3 : an experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v.104, n.2, p.1-9, 2008.
19. SCHOOLEY, J. F. et al. Dependence of the superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO_3 . **Physical Review Letters**, v.14, n.9, p.305-307, 1965.
20. MULLER, D. A. et al. Atomic-scale imaging of nanoengineered oxygen vacancy profiles in SrTiO_3 . **Nature**, v.430, n.5, p.657-661, 2004.
21. HWANG, H.Y. Perovskites – Oxygen vacancies shine blue. **Nature Materials**, v.4, n.11, p.803-804, 2005.

22. SOLEDADE, L. E. B. et al. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO_3 – The influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A**, v.75, n.5, p.629-632, 2002.
23. PAEK, S. H. et al. Control of leakage current in SrTiO_3 films by acceptor doping. **Journal of Materials Science**, v.33, n.5, p.1239-1242, 1998.
24. HU, Y. et al. A new form of nanosized SrTiO_3 material for near-human-body temperature oxygen sensing applications. **Journal Physical Chemistry B**, v.108, n.30, p.11214-11218, 2004.
25. DA SILVA, R. S. et al. Synthesis of non-agglomerated $\text{Ba}_{0.77}\text{Ca}_{0.23}\text{TiO}_3$ nanopowders by a modified polymeric precursor method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.42, n.2, p.173-179, 2007.
26. LEITE, E. R. et al. Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO_3 : Part I. Characterization of the polymeric precursors and their thermal decomposition. **Ceramics International**, v.21, n.3, p.143-152, 1995.
27. LEITE, E. R. et al. A new method to control particle size and particle size distribution of SnO_2 nanoparticles for gas sensor applications. **Advanced Materials**, v.12, n.13, p.965-968, 2000.
28. MAJID, A. et al. Process optimization and characterization of thin films of SrFeO_{3-x} by the Pechini method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.38, n.3, p.271-275, 2006.
29. ROTHCHILD, A.; TULLER, H. L. Gas sensors: New materials and processing approaches. **Journal of Electroceramics**, v.17, n.2-4, p.1005-1012, 2006.
30. MOSS, R. et al. Materials for temperature independent resistive oxygen sensors for combustion exhaust gas control. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.67, n.1-2, p.178-183, 2000.
31. KUMAR, M. M.; POST, M. L. Effect of grain boundaries on hydrocarbon sensing in Fe-doped p-type semiconducting perovskite SrTiO_3 films. **Journal of Applied Physics**, v.97, n.11, p.1-8, 2005.
32. MEUFFELS, P. Propane gas sensing with high-density $\text{SrTi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{(3-\delta)}$ ceramics evaluated by thermogravimetric analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v.27, n.1, p.285-290, 2007.

33. NERI, G. et al. FeSrTiO₃ - based resistive oxygen for application in diesel engines. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.134, n.2, p.647-653, 2008.
34. ROTHSCCHILD, A. et al. Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} solid solution. **Chemistry of Materials**, v.18, n.16, p.3651-3659, 2006.
35. MENESKLOU, W. et al. High temperature oxygen sensors based on doped SrTiO₃. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.59, n.2-3, p.184-189, 1999.
36. SAHNER, K. et al. Electrodeposited and sol-gel precipitated p-type SrTi_{1-x}Fe_xO₃ semiconductors for gas sensing. **Sensors**, v.7, n.9, p.1871-1886, 2007.
37. RETTIG, F. et al. Poisoning of temperature independent resistive oxygen sensors by sulfur dioxide. **Journal of Electroceramics**, v.13, n.1-3, p.733-738, 2004.
38. LITZELMAN, S. J. et al. The electrical properties and stability of SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films for automotive oxygen sensor applications. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.108, n.1-2, p.231-237, 2005.
39. SAHNER, K. et al. 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.
40. VRACAR, M. et al. Jahn-Teller distortion around Fe⁴⁺ in Sr(Fe_xTi_{1-x})O_{3-δ} from x-ray absorption spectroscopy, x-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. **Physical Review B**, 76, n.17, v.1-12, 2007.
41. PECHINI, M. **Method of preparing lead and alkaline – earth titanates and niobates and coatings method using the same to form a capacitor**. US Patent No 3.330.697, 11 de Julho de 1967.
42. LIN, Y. S.; ZENG, Y. Catalytic properties of oxygen semi-permeable perovskite-type ceramic membrane materials for oxidative coupling of methane. **Journal of Catalysis**, v.164, n.2, p.220, 1996.
43. LEITE, E. R. et al. Particle growth during calcination of polycation oxides synthesized by the polymeric precursor method. **Journal of the American Ceramic Society**, v.80, n.10, p.2649-2657, 1997.

44. KAKIHANA, M. et al. Polymerized complex route to the synthesis of pure SrTiO_3 at reduced temperatures: Implication for formation of Sr-Ti heterometallic citric acid complex. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.12, n.2, p.95-109, 1998.
45. ARYA, P. R. et al. Synthesis, characterization and dielectric properties of nanometer-sized barium strontium titanates prepared by the polymeric citrate precursor method. **Journal of Materials Chemistry**, v.13, n.2, p.415-423, 2003.
46. DJURIS, K. et al. Synthesis of pure and doped LaMnO_3 powders from citrate precursors. **Materials Science Forum**, v.555, p.237-242, 2007.
47. MOTTA, M. et al. Chelating agent effects in the synthesis of mesoscopic-size superconducting particles **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 46, n.2, p. 201-207, 2008.
48. CHO, S. G. et al. Thermal decomposition of (Sr,Ti) organic precursors during the Pechini process. **Journal of Materials Science**, v.25, n.11, p.4738-4744, 1990.
49. SEGAL, D. Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v.7, n.8, p.1297-1305, 1997.
50. CUSHING, B. L. et al. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. **Chemical Reviews**, v.104, p.3893-3946, 2004.
51. TSAY, J. D. et al. Evolution of the formation of barium titanate in the citrate process: the effect of the pH and the molar ratio of barium ion and citric acid. **Journal of Materials Science**, v.33, n.14, p.3721-3727, 1998.
52. TSAY, J. D.; FANG, T, T. Effects of molar ratio of citric acid to cations and of pH value on the formation and thermal-decomposition behavior of barium titanium citrate. **Journal of the American Ceramic Society**, v.82, n.6, 1409-1415, 1999.
53. FENDLER, J. H. **Nanoparticles and nanostructured films: preparation, characterization and applications**. New York: Wiley-CVH, 1998. p.498.
54. ZANETTI, S.M. et al. Cracks developed during SrTiO_3 thin-film preparation from polymeric precursors. **Applied Organometallic Chemistry**, v.13, n.5, p.373-382, 1999.
55. KLUG, H. P.; LEROY, E. A. **X-ray diffraction procedures – For polycrystalline and amorphous materials**. 2.ed. New York: Wiley & Sons ,1966. p.319-350.

56. CHEN, L. et al. Preparation and characterization of porous MgO and NiO/MgO nanocomposites. **Applied Catalysis A: General**, v.265, n.1, p.123-128, 2004.
57. XIE, G. Q. et al. An improved method for preparation of $\text{Ce}_{0,8}\text{Pr}_{0,2}\text{O}_Y$ solid solutions with nanoparticles smaller than 10nm. **Journal of Nanoparticle Research**, v.9, n.3, p.471-478, 2007.
58. APPLICATION of powder diffraction for study of nanomaterials. Disponível em: <<http://www.xrd.us/applnote/nanomaterials.htm>>. Acesso em: 24 out. 2008.
59. CONRADSON, S. D. XAFS: A technique to probe local structure. **Los Alamos Science**, n.26, p.422-435, 2000.
60. KONINGSBERGER, D. C. et al. XAFS spectroscopy: Fundamental principles and data analysis. **Topics in Catalysis**, v.10, n.3-4, p.143-155, 2000.
61. GRUNES, L.A. Study of the K-edges of 3d transition-metals in pure and oxide form by x-ray absorption spectroscopy. **Physical Review B**, v.27, n.4, p.2111-2131, 1983.
62. REQUEJO, F. G. et al. Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO_x PartII. XAFS characterization and its relationship with the catalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, v.266, n.2, p.147, 2004.
63. PETIT, P. E. et al. Determination of the iron oxidation state in earth materials using XANES pre-edge information. **Journal of Synchrotron Radiation**, v.8, p.952-954, 2001.
64. WILKE, M. et al. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. **American Mineralogist**, v.86, n.5-6, p.714-730, 2001.
65. REHR, J. J.; ALBERS, R. C. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. **Reviews of Modern Physics**, v.72, n.3, p.621-654, 2000.
66. CAPEHART, T. W. et al. X-ray absorption edge in rare-earth-transition-metal compounds. **Physical Review B**, v.52, n.11, p.7907-7914, 1995.
67. 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.

68. DURAN, P. et al. Heating-rate effect on the BaTiO₃ formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric solution. **Solid State Ionics**, v.141-142, p.529-539, 2001.
69. BERNARDI, M. I. B. et al. BaTi_{1-x}Zr_xO₃ nanopowders prepared by the modified Pechini method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.87, n.3, p.725-730, 2007.
70. CAMARGO, E. R. et al. Qualitative measurement of residual carbon in wet-chemically synthesized powders. **Ceramics International**, v.30, n.8, p.2235-2239, 2004.
71. DE SOUZA, M. A. F. et al. Synthesis and characterization of SrTi_{1-x}Mg_xO₃ obtained by the polymeric precursor method. **Materials Letters**, v.59, n.5, p.549-553, 2005.
72. NYQUIST, R. A.; KAGEL, R. O. **Infrared spectra of inorganic compounds (3800-45 cm⁻¹)**. 2.ed. New York: Academic Press, 1971. p.37-56.
73. WANG, X. et al. Fabrication and electrochemical properties of α -Fe₂O₃ nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v.269, p.489-492, 2004.
74. DE LAZARO, S. et al. Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO₃ lattice modifier. **Applied Physics Letters**, v.90, n.11, p.1-3, 2007.
75. LONGO, E. et al. Influence of structural disorder on the photoluminescence emission of PZT powders. **Journal of Physical Chemistry A**, v.112, n.38, p.8953-8957.
76. 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.
77. HUANG, Z. G. et al. Effect of iron oxide (Fe₂O₃, Fe₃O₄) on hydrogen storage properties of Mg-based composites. **Journal of Alloys and Compounds**, v.422, n.1-2, p.299-304, 2006.
78. KIM, H. S. et al. Magnetic and magneto-optical properties of Fe-doped SrTiO₃ films. **Applied Physics Letters**, v.93, n.9, p.1-3, 2008.

79. GRESKOVICH C.; LAY K. W. Grain growth in very porous Al_2O_3 compacts. **Journal of the American Ceramic Society**, v.55, n.3, p.142-145, 1972.
80. PATUNGWASA, W.; HODAK, J. K. pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. **Materials Chemistry and Physics**, v.108, n.1, p.45-54, 2008.
81. WU, Z. et al. Effect of pH on synthesis and properties of perovskite oxide via a citrate process. **Journal AICHE**, v.52, n.2, p.769-776, 2006.
82. QUINELATO, A. L. et al. Synthesis of nanocrystalline tetragonal zirconia by a polymeric organometallic method. **Applied Organometallic Chemistry**, v.13, n.7, p.501-507, 1999.
83. CASTRO, R. H. R. et al. Relationship between surface segregation and rapid propane electrical response in Cd-doped SnO_2 nanomaterials. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.133, n.1, p.263-269, 2008.
84. KATUMBA, G. et al. FTIR and Raman spectroscopy of carbon nanoparticles in SiO_2 , ZnO and NiO matrices. **Nanoscale Research Letters**, v.3, n.11, p.421-426, 2008.

ANEXO A

As publicações decorrentes deste trabalho são descritas a seguir:

1. Artigos Científicos

- ❖ DA SILVA, L. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; MASTELARO, V. R. Synthesis and thermal decomposition of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.10$) powders obtained by the polymeric precursor method. Aceito para publicação no **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, 2009.
- ❖ DA SILVA, L. F.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R. Effect of atmosphere and temperature on the synthesis of SrTiO_3 nanoparticles. Submetido a publicação no **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, revisado em 26/01/2009.
- ❖ DA SILVA, L. F.; FLORY, F.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R. Nanocrystalline $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ thin films prepared by Polymeric Precursor Method, em redação.

2. Participação em Congressos

- ❖ DA SILVA, L. F.; BERNARDI, M. I. B.; MAIA, L. J. Q.; MASTELARO, V. R.. Síntese e caracterização estrutural do composto $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, preparado através do método dos precursores poliméricos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICAS, 52., 2008, **Resumo...** Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2008. p.A02-022.
- ❖ DA SILVA, L. F.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R.. Synthesis of SrTiO_3 nanoparticles by polymeric precursor method: a new route. In: BRAZILIAN MEETING IN INORGANIC CHEMISTRY, XIV., 2008, **Abstract...** Foz do Iguaçu: Instituto de Química de Araraquara, 2008. p.31.

- ❖ DA SILVA, L. F.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; MASTELARO, V. R. Synthesis and structural characterization of nanostructured $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ compounds. In: BRAZILIAN MEETING IN INORGANIC CHEMISTRY, XIV., 2008, **Abstract...** Foz do Iguaçu: Instituto de Química de Araraquara, 2008. p.32.

- ❖ DA SILVA, L. F.; MAIA, L. J. Q.; BERNARDI, M. I. B.; FRIGO, G. J. M.; MASTELARO, V. R. The influence of calcination atmosphere on the microstructure of SrTiO_3 powders prepared by polymeric precursor method. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY, 14., 2008, **Abstract...** São Pedro: ABRATEC, 2008. p.70.