Universidade de São Paulo Escola de Engenharia de São Carlos

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO SrTi_{1-x}Nb_xO₃ NANOESTRUTURADO

São Carlos 2012

ALESSANDRO FERNANDES

Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-x}Nb_xO₃ nanoestruturado

"Versão Corrigida, Original na Unidade"

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 Ciências em Ciências e Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais. Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos 2012 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Atendimento ao Usuário do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Fernandes, Alessandro
F363s Síntese e caracterização do composto SrTi_{1-X}Nb_xO₃ nanoestruturado/ Alessandro Fernandes ; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2012.
Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2012.
1. Nanoparticulas. 2. SrTi_(1-x)Nb_xO₃.
3. Fotoluminescência. 4. XANES. 5. Filmes finos.
1. Título.

"Este exemplar foi revisado e alterado em relação ao original seguindo as orientações da comissão julgadora, sob a exclusiva responsabilidade do autor."

"Dedico este trabalho a pedra angular de toda minha vida: minha Mãe."

Agradecimentos

Primeiramente a Deus pelo dom da vida e auxilio nas horas mais difíceis, que não foram poucas durante este trabalho, e a minha família sustento de minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro por sua amizade, orientação, paciência e confiança depositada em meu trabalho.

A Dra. Maria Inês Bernardi Basso, pela sua amizade e auxilio na síntese das amostras.

Aos amigos e técnicos do Grupo (CCMC): Marcelo, Manoel, Geraldo, Luis e Cássio por todo auxilio neste trabalho.

Ao Professor Dr. Maximo Siu li pelo auxílio nas medidas de Fotoluminescência e por disponibilizar as dependências de seu laboratório para realização destas.

Ao Professor Dr. Sérgio Carlos Zilio pela deposição dos filmes finos e disponibilizar as dependências do seu laboratório para realização destas.

Ao todos os amigos do Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC) que me ajudaram neste trabalho: Pedro, Carlinhos, Pará, Luisão, Waldir, Vinicius, Tati, Roger, Adriane, André, Marcelo, Thiago, Sérgio, Jaime, Rafael, Juliana e aqueles me faltam à memória.

A secretária Érika por seu precioso café e sua amizade.

Aos Professores Elson Longo e Edson Roberto Leite por permitirem o uso da infraestrutura do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), e aos técnicos Rorivaldo e Madalena, pelas medidas de FEG das amostras na forma de pó e DRX das amostras na forma de filmes.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) pela realização das medidas de Absorção de Raios X.

Ao Professor Khalifa do Institut Materiaux Microéletronique Nanoscience de Provance (França) pelas medidas de resistência elétrica.

A CAPES pelo suporte Financeiro deste trabalho.

"Todos nós estamos na lama, mas alguns sabem ver as estrelas" Oscar Wilde

Resumo

Amostras nanoestrutradas do sistema SrTi_{1-x}Nb_xO₃ na forma de pó contendo até 10 mol % de nióbio foram preparadas através do método dos precursores poliméricos. As propriedades térmicas, estruturais e óticas destas amostras foram caracterizadas através de diferentes técnicas. Os resultados mostram que no limite de concentração de nióbio que foi incorporado a rede da matriz SrTiO₃, ocorreu a formação da solução sólida SrTi_{1-x}Nb_xO₃ e que o aumento da quantidade de nióbio leva a uma maior aglomeração das partículas bem como a um aumento na temperatura de cristalização das amostras. Em bom acordo com dados da literatura, uma intensidade fotoluminescente significativa foi somente observada em amostras amorfas ou parcialmente cristalinas. Amostras na forma de filmes finos foram obtidas através da técnica de evaporação por feixe de elétrons. Os dados de difração de raios-X (DRX) mostram que em certas composições, além da fase SrTiO₃, observou-se a presença da fase SrCO₃. Através das técnicas de DRX e Microscopia de força atômica (AFM) foi possível observar que, como no caso das amostras na forma de pó, o aumento da concentração de nióbio inibe o processo de cristalização da amostra. Medidas da resistência elétrica mostraram que todas as amostras, independente da concentração de nióbio, apresentam valores elevador de resistência, da ordem de $10^{15} \Omega$. Este valor, muito acima do esperado e do observado na literatura, inviabilizou a medidas de sensibilidade dos filmes a diferentes tipos de gases.

Palavras-chave: SrTi_(1-x)Nb_xO₃. Nanoparticulas. Fotoluminescência. XANES. Filmes finos.

Abstract

Nanostructured SrTi_{1-x}Nb_xO₃ samples in a powder form containing up to 10 mol% of niobium have been prepared by the polymeric precursor method. The thermal, structural and optical properties of these samples were characterized by different techniques. The results show that in the limit of concentration of niobium added to the samples, the dopant was incorporated into the SrTiO₃ matrix lattice forming a SrTi_{1-x}Nb_xO₃ solid solution. The increasing on the amount of niobium leads to an increased agglomeration of the particles as well as an increase in the crystallization temperature of the samples. In good agreement with the literature data, a significant photoluminescence intensity was only observed in amorphous or partially crystalline samples. Samples in the form of thin films were obtained using the electron beam evaporation technique. X-ray diffraction (XRD) show that in certain compositions, beyond the SrTiO₃ phase, it was also observed the presence of phase SrCO₃ phase. Through the XRD and Atomic Force Microscope (AFM) results, it has been observed that, as in the case of the samples in powder form, the concentration of niobium inhibits the crystallization process of the sample. Electrical resistance measurements showed that all samples, independent of the concentration of niobium, present higher values of resistance of the order of $10^{15} \Omega$. This value is much higher than expected and reported in the literature and does not allowed to measure the sensibility of thin films to different species of gases.

Keywords: SrTi_{1-x}Nb_xO₃. Nanoparticles. Photoluminescence. XANES. Thin films.

Lista de Figuras

Figura 1 - Representação esquemática de uma estrutura cristalina ideal do tipo perovskita
Figura 2 - Esquema mostrando o processo de formação do composto STNO através do método dos precursores poliméricos convencional
Figura 3 - Fluxograma mostrando de forma esquemática a preparação de citrato de nióbio
Figura 4 - Fluxograma da síntese das amostras STN na forma de pó através do método dos precursores poliméricos modificado
Figura 5 - Diagrama esquemático mostrando o processo de evaporação de uma amostra quando da incidência de um feixe de elétrons
Figura 6 - Detalhes da evaporadora por feixe de elétrons, (a) imagem dos controladores e (b) imagem interna da câmara de deposição
Figura 7 - Representação esquemática de um espectro de absorção de Raios X na borda K do átomo de selênio e das transições eletrônicas envolvidas
Figura 8 - Variação do valor de $(\alpha hv)^2$ pela energia do fóton (hv) obtida a partir do espectro de transmissão óptica da amostra STN (x=0,05) não tratada termicamente44
Figura 9 - Detalhes da câmara de medida da resistividade elétrica
Figura 10 - (a) Curvas de TG das amostras STNO na forma de pó,sendo T _f (~700 0 C) a temperatura onde não se observa uma perda significativa de massa, (b) Curvas de DTG das amostras do composto STNO na forma de pó
Figura 11 - Curvas de DTA das amostras STN tratadas previamente a 300 ⁰ C por 4 horas

Figura 12 - Difratogramas de raios-X da amostra SrTiO3 não dopada tratada em diferentes temperaturas......52 Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras STNO tratadas termicamente em diferentes temperaturas......53 Figura 14 - Difratogramas de raios-X das amostras STNO na forma de pó tratadas a 700[°] C durante 1 hora......54 Figura 15 - Comportamento do pico de difração de raios-X (110) em função da quantidade de nióbio......56 Figura 16 - Variação do tamanho médio dos cristalitos e do parâmetro de rede em função da quantidade de nióbio nas amostras STNO. As linhas continuas servem somente como guias para os olhos......58 Figura 17 - Espectro infravermelho do composto SrTiO3 não dopado tradado em Figura 18 - Espectro Infravermelho das amostras STNO tratadas a 700⁰C por 1 hora...60 Figura 19 - Imagens de microscopia FEG-SEM das amostras STNO: (a) x=0,005; (b) x=0,01; (c) x=0,05; (d) x=0,075.....62 Figura 20 - Modelo de crescimento das partículas durante o processo de calcinação quando da utilização do método Pechini (a) Difusão superficial (b) crescimento de Figura 21 - (a) Intensidade fotoluminescente da amostra x=0,01 tratada em diferentes temperaturas e (b) medidas de fotoluminescência em amostras do sistema STNO (0 ≤ x ≤ 0,1) tratadas a 450oC por 4h.....65 Figura 22 - Espectros XANES coletados na borda K do átomo de titânio das amostras STNO a temperatura ambiente: (a) 450°C, (c) 530°C e (e) 700°C. As Figuras (b), (d) e (f) apresentam uma visão mais detalhada da região de pré-borda dos respectivos espectros XANES nestas temperaturas......67 Figura 23 - Difratogramas de raios X das amostras STNO depositadas em substratos de

silício com espessura de 250 nm e tratados termicamente a 500°C por 4 horas......69

Figura 24 - Difratogramas de raios-X da amostra x=0,10 na forma de filme fino com
espessura de 250 nm depositada sobre um substrato de quartzo após tratamento a 500
e 700°C durante 4 horas
Figura 25 - Imagens de AFM das amostras STNO na forma de filmes finos com
espessura de 250 nm e tratadas á 500^{0} C por 4h; (a) x = 0.02 ;(b) x = 0.05; (c) x = 0.075;
(d) x = 0.1071
Figura 26 - Espectros de transmissão na região do ultra-violeta - visível dos filmes finos
de composição STNO em função da temperatura de tratamento térmico: (a) x=0,02; (b)
x=0,05; (c) x=0,075 e (d) x=0,10

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Eventos térmicos observados nas curvas de TG dos pós precursores
amorfos de composição STN50
Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito e do parâmetro de rede com o aumento da
quantidade de nióbio nas amostras STNO tratadas 700ºC por 1h57
Tabela 3 - Medidas de rugosidade dos filmes finos STNO em função da concentração
de nióbio (x) e da temperatura de tratamento dos filmes
Tabela 4 - Valores do band gap em função da concentração dos filmes do sistema
STNO depositados em substratos de quartzo com espessura de 250 nm, em função da
temperatura de tratamento térmico74
Tabela 5 - Valores da resistência elétrica de amostras STNO medidas a 250ºC74

1 Introdução.	13
2 Revisão Bibliográfica	19
2.1 Materiais de estrutura Perovskita	21
2.2 O composto titanato de estrôncio (SrTiO ₃)	22
2.3 O composto SrTi _{1-x} Nb _x O ₃ (STNO)	24
2.4 Fotoluminescência no composto STO puro ou dopado	25
3 Materiais e Métodos	29
3.1 Síntese das amostras $SrTi_{1-x}Nb_xO_3$ (STNO) nanoestruturadas na forma de pó	31
3.2 Síntese das amostras STNO na forma de filmes finos	36
3.3 Técnicas de caracterização utilizadas	39
3.3.1 Análise térmica	39
3.3.2 Difração de raios-X	39
3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)	40
3.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS)	40
3.3.5 Emissão Fotoluminescente	42
3.3.6 Espectroscopia de Transmissão óptica no UV-VIS.	43
3.3.7 Análise Microestrutural	47
3.3.8 Medidas da Resistência Elétrica das amostras na forma de filmes finos	45
4 Resultados e Discussões	47
4.1 Amostras nanoestruturadas na forma de pó	49
4.1.1 Propriedades Térmicas	49
4.1.2 Propriedades Estruturais	52
4.1.3 Propriedades morfológicas	61

Sumário

4.1.4 Medidas de Fotoluminescência	63
4.1.5 Propriedades estruturais de curto alcance	65
4.2 Síntese e caracterização das amostras na forma de filmes finos	68
4.2.1 Propriedades estruturais	68
4.2.2 Propriedades morfológicas	70
4.2.3 Propriedades óticas dos filmes finos	72
4.2.4 Propriedades elétricas dos filmes finos	74
5 Conclusões	77
Referências	81

1 Introdução

Os compostos óxidos de estrutura perovskita podem apresentar interessantes propriedades físicas tais com ferroeletricidade, fotoluminescência^{2-4,8}, termoeletricidade⁵ entre outras. Devido a essas propriedades, estes materiais tem sido aplicados como capacitores⁶, foto-eletrodos⁷, células combustíveis⁸, dispositivos de memórias não voláteis⁶ e sensores de gás⁹.

Dentre os materiais óxidos que apresentam este tipo de estrutura, o composto titanato de estrôncio, SrTiO₃ (STO) tem sido extensivamente estudado devido a suas propriedades físicas e químicas^{10, 11}. Na estrutura perovskita, o cátion Sr²⁺ está localizado no vértice, o Ti⁴⁺ no centro e os oxigênios (O²⁻) no centro de cada aresta da cela cúbica formando um octaedro²⁻¹¹.

Desde o inicio do desenvolvimento dos materiais cerâmicos, a metodologia de síntese mais comumente utilizada na síntese dos materiais óxidos e principalmente nos materiais de estrutura perovskita tem sido via reação de estado sólido. Nesta metodologia de síntese, os materiais precursores que formam o composto a ser sintetizado são submetidos a um processo térmico que normalmente é realizado em altas temperaturas e longos tempos de tratamento. Devido a estas características, os materiais obtidos apresentam um tamanho de partícula relativamente elevado devido ao crescimento das partículas que ocorre durante o processo de sinterização. A busca da obtenção de partículas apresentando um tamanho nanometrico fez com que novas rotas de síntese fossem desenvolvidas.

Nas últimas décadas, um esforço muito grande foi realizado com o objetivo de desenvolver novas metodologias de síntese onde fosse possível obter os mesmos materiais ou novos materiais apresentando melhores performances e onde o consumo de energia fosse o menor possível. Destacam-se entre estes métodos de síntese o método sol-gel¹² e o método dos precursores poliméricos, uma variante do método Pechini^{1, 2, 13-16}

Estes métodos destacam-se por permitir um controle do processo de síntese levando a obtenção de materiais com diferentes graus de pureza, cristalinidade e estrutura cristalina, tamanho de partículas, reatividade superficial, além da produção de novos materiais, com composições e estruturas inéditas.

Dentre os métodos químicos citados anteriormente, o método dos precursores poliméricos oriundo do método denominado de Pechini, tem sido extensivamente utilizado com o objetivo de obter materiais óxidos nanoestruturados em temperaturas relativamente baixas e baixos tempos de síntese, se comparado ao método de reação de estado sólido^{7, 17}.

Ao substituir um íon do composto STO por uma impureza aceitadora, isto é, um íon com menor estado de oxidação, ocorre à remoção de elétrons da banda de valência do material levando a formação de vacâncias. Exemplos de íons dopantes aceitadores são o Fe, Mn e o Ni¹⁸. Além dos dopantes aceitadores, é possível realizar uma substituição na estrutura do STO por uma impureza doadora, onde os íons apresentam um estado de oxidação maior, ou seja, um número maior de elétrons na camada de valência, deixando elétrons livres no sistema. Exemplos de íons dopantes doadores são o nióbio (sitio Ti) e o lantânio (sitio Sr)^{18, 19}.

Os trabalhos encontrados na literatura sobre as amostras SrTiO₃ dopadas com nióbio referem-se principalmente a estudos de amostras sintetizadas através do método de reação de estado sólido onde as propriedades elétricas foram analisadas^{17, 20, 21}. Ao nosso conhecimento, não foram realizados estudos detalhados sobre a síntese do composto SrTiO₃ dopado com nióbio através do método dos precursores poliméricos e como a adição de nióbio em substituição ao titânio atua sobre as propriedades estruturais e ópticas do composto^{17, 20, 21}.

Baseado nestas informações, este trabalho de mestrado tem como objetivo realizar a síntese e a caracterização de amostras nanoestruturadas de estrutura perovskita SrTi_(1-x)Nb_xO₃ (STNO) obtidas através do método dos precursores poliméricos ^{1, 2, 13-16}. A partir das amostras STNO na forma de pó, filmes finos serão obtidos através da técnica de evaporação por feixe de elétrons e caracterizados através de diferentes técnicas.

Apresentação da Dissertação

Esta dissertação está dividida basicamente em cinco capítulos: após uma breve introdução, o capitulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre o composto SrTiO₃ puro e dopado com nióbio e sobre a propriedade de fotoluminescência . Em seguida, no capitulo 3, é apresentada a metodologia de síntese dos materiais e as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho. O capitulo 4 apresenta os Resultados e Discussões e finalmente, o capitulo 5 apresenta as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Materiais de estrutura Perovskita

Os compostos cerâmicos que apresentam mais de um tipo de cátion (representados por A e B) e podem ser representados pela formula química A_mB_nO_p são denominados de materiais de estrutura Perovskita. Para o titanato de estrôncio com uma estrutura cúbica considerada ideal, esta estrutura é caracterizada por apresentar cátions nos vértices representados por *A*, um segundo cátion representado por *B* no centro, além de ânions no centro de cada face do cubo formando um octaedro em seu interior. Grande parte dos materiais que apresentam esta estrutura possui o sitio O ocupado por ânions de oxigênio, entretanto, existem estruturas onde este sítio é ocupado por átomos de flúor, cloro, carbono, nitrogênio, hidrogênio e enxofre. Assim, a estrutura resultante é formada por uma rede de octaedros ligados entre si pelos vértices formando a estrutura da Perovskita, apresentada de forma esquemática na Figura 1. O nome Perovskita foi inicialmente adotado pelo mineralogista de origem Russa L A. Perovski^{22, 23}.



Figura 1 - Representação esquemática de uma estrutura cristalina ideal do tipo Perovskita²⁴

Em temperaturas abaixo à sua temperatura ou ponto de Curie, os materiais de estrutura Perovskita podem apresentar uma estrutura tetragonal, ortorrômbica ou romboédrica²².

Materiais apresentando uma estrutura perovskita do tipo ABO₃ tem atraído nos últimos 60 anos um grande interesse da comunidade cientifica por apresentar uma grande flexibilidade em acomodar átomos tanto no sitio A quanto no sítio B, podendo dar origem a soluções sólidas do tipo $AB_{1-x}C_xO_3^{-1}$ ou $A_{1-x}BC_xO_3^{-2}$, incorporando assim um terceiro cátion em sua composição. Por exemplo, a incorporação no sitio B do átomo de ferro da origem ao composto $SrTi_{1-x}Fe_xO_3$ formando uma solução solida que apresenta propriedades diferenciadas em relação a amostra $SrTiO_3$ pura^{10, 13, 22}.

Como exemplo da incorporação de outro tipo de átomo no sitio A, pode-se citar por exemplo, os estudos relacionados ao composto Sr_{1-x}Mg_xTiO₃². Outro exemplo de incorporação de átomos no sitio B da estrutura da Perovskita são as cerâmicas de composição PbZr_{1-x}Ti_xO₃ (PZT) que apresentam excelentes propriedades ferroelétricas ²⁵.

Devido a estas propriedades, os compostos de estrutura perovskita podem apresentar interessantes propriedades fotoluminescentes²⁻⁴, termoelétricas⁵ e ópticas²⁶ entre outras, e desta forma, estes materiais podem ser aplicados como capacitores⁶ fotoeletrodos⁷, células combustíveis⁸, dispositivos de memórias não voláteis⁶ e sensores de gás⁹.

2.2 O composto titanato de estrôncio (STO)

Dentre os materiais óxidos que apresentam estrutura perovskita, o composto titanato de estrôncio, SrTiO₃ (STO) tem sido extensivamente estudado devido a suas excelentes propriedades físicas e químicas^{10, 11}. Na estrutura perovskita, o cátion Sr²⁺ está localizado no vértice, o Ti⁴⁺ no centro e os oxigênios (O²⁻) no centro de cada aresta da cela cúbica formando um octaedro.

O composto SrTiO₃ estequiométrico é considerado um material isolante tendo sua banda de condução não preenchida e formada principalmente pelos estados do titânio 3d, enquanto a banda de valência em grande parte está relacionada aos estados do oxigênio 2p²⁷, apresentando uma energia de gap (indireto) da ordem de 3,2 eV.

Em relação ao composto STO não estequiométrico, Djermouni e colaboradores²⁸ verificaram através da análise da estrutura de banda e da densidade de estados que os defeitos provenientes de vacâncias de oxigênio incorporadas a rede cristalina, modifica o nível de Fermi para estados de maior energia fazendo com esse material apresente características de um material condutor, onde as vacâncias aniônicas asseguram a mobilidade eletrônica na rede cristalina. Este trabalho mostrou que as propriedades elétricas do composto STO são fortemente dependentes da concentração de vacâncias de oxigênio em sua estrutura²⁹.

Ao substituir um íon do composto STO por uma impureza aceitador (a), isto é um íon com menor estado de oxidação que o íon a ser substituído, ocorre a remoção de elétrons da banda de valência do material levando a formação de vacâncias. Neste caso, o sistema passa se comportar como um semicondutor do tipo p. Exemplos de íons dopantes aceitadores são o Fe, Mn e o Ni¹⁸. Além dos dopantes aceitadores, podemos ter uma substituição na estrutura do STO por dopantes doadores. Estes íons apresentam um estado de oxidação maior que o íon que irá substituir, ou seja, um número maior de elétrons na camada de valência, deixando elétrons livres no sistema. Neste caso, o composto STO pode se comportar como um semicondutor do tipo n tendo como exemplos de íons dopantes doadores o Nb (sitio Ti) e o La (sitio Sr)¹⁹.

Amostras de titanato de estrôncio podem apresentar características de um material supercondutor quando submetidas a baixas temperaturas^{30, 31}. Baratoff e colaboradores verificam essas propriedades supercondutoras em amostras de titanato de estrôncio dopadas com Nióbio e correlacionaram a concentração de portadores com a resistividade e a temperatura (~110 K) de transição para um estado supercondutor na amostra. Jourdan e colaboradores observaram o fenômeno de supercondutividade em uma amostra dopada com nióbio tratada em ultra-alto-vácuo e relacionaram a propriedade de supercondutividade com a superfície de Fermi do material³¹. Desta

forma, estes resultados mostram que a adição de íons aceitadores e doadores a estrutura do STO pode modificar de maneira significativa as propriedades de condutividade elétrica da amostra.

O composto titanato de estrôncio tem sido também aplicado como sensor de gás^{9, 11, 32}. Tragut e Härdtl analisaram o comportamento do composto STO na forma de pó e filmes finos mostrando a transferência de oxigênio através da superfície dos materiais, concluindo que as taxas de difusão em ambos os casos são de magnitude comparáveis³².

Meyer e colaboradores estudaram filmes finos de STO contendo impurezas "aceitadoras" e observam uma resposta rápida da resistividade em resposta a uma variação da pressão parcial de oxigênio (pO₂) dentro em temperaturas abaixo de 900 ⁰C ⁹. Os autores atribuíram a rápida resposta do sensor à formação ou eliminação de vacâncias de estrôncio na interface do material.

Recentemente, Hu e colaboradores sintetizaram o composto STO pelo método de reação de estado sólido e seus resultados mostraram que a temperatura de tratamento afetou apenas o tamanho do grão do material mas não alterou a sua estrutura perovskita, confirmando a estabilidade térmica do material sintetizado¹¹.

2.3 O sistema SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (STNO)

No sistema STNO, o átomo de titânio é parcialmente substituído pelo nióbio localizado no sitio B da estrutura da perovskita (Figura 1). De acordo com os trabalhos encontrados na literatura, o aumento da concentração de nióbio no sistema STNO pode causar mudanças significativas nas propriedades físicas do material¹⁷. Ianculescu e colaboradores observam que o aumento de nióbio no composto leva a uma redução das dimensões dos grãos sugerindo assim que o dopante tenha um efeito inibidor no crescimento dos grãos. Os autores também reportam que, amostras com concentração de Nb inferior a 0,02 apresentam um mecanismo de compensação eletrônica (transições do tipo Ti⁴⁺ para Ti³⁺), enquanto que em amostras com concentração de nióbio acima deste valor observa-se um mecanismo de compensação iônica (vacâncias

de Sr) que tem uma contribuição fundamental para a alteração da microestrutura do composto.

Trabalhos recentes da literatura reportam a aplicação do sistema STNO como semicondutor³³. Uma vez que o dopante é considerado como uma impureza doadora, esse material associado com materiais dopados com impurezas aceitadoras se transforma em uma junção do tipo p-n, podendo assim ser aplicado em várias áreas da eletrônica.

Recentemente ao se estudar as propriedades elétricas do sistema STNO em altas temperaturas, Fumimasa e colaboradores³⁴ verificaram que a condutividade elétrica do material apresenta um aumento significativo atribuído a um aumento de vacâncias de oxigênio provenientes da substituição de titânio por nióbio.

Recentemente, Karczewski e colaboradores²⁰ também observaram ao estudar as propriedades estruturais e elétricas do composto STO dopado com nióbio em amostras sintetizadas em atmosfera reduzida uma maior condutividade eletrônica que foi associada a quantidade de íons Ti³⁺ e Nb⁴⁺ presentes na amostra.

Observa-se através desses estudos que o aumento da quantidade de nióbio no sistema STNO leva a uma maior mobilidade eletrônica no material, principalmente devido à criação de vacâncias e distorções da rede cristalina, fazendo com o material seja utilizado em diferentes aplicações onde a presença de defeitos tem um importante papel.

2.4 Fotoluminescência no composto STO puro ou dopado

Quando um sólido absorve fótons ou partículas carregadas é possível ocorrer diferentes processos de conversão de energia e um deles é a luminescência, que é a radiação emitida em geral na região do visível^{35, 36}. Dependendo do tipo de energia de excitação usada, diferentes denominações são dadas a esse fenômeno. Desse modo, fotoluminescência é a emissão espontânea de luz de um material sob excitação óptica. Quando luz com energia suficiente incide sobre o material, fótons são absorvidos e
excitações eletrônicas são criadas; então, naturalmente, estas excitações relaxam e os elétrons retornam ao estado fundamental. Ocorrendo relaxações radiativas, a luz emitida é chamada fotoluminescência e esta luz pode ser coletada e analisada para produzir um grande número de informações sobre o material foto excitado.

A partir de 1990, quando foi reportada fotoluminescência em silício poroso ³⁷ este fenômeno passou a ser investigado também em materiais desordenados nanoestruturados, os quais poderão vir a substituir os materiais cristalinos em uma série de aplicações eletro-ópticas, particularmente nos casos em que o custo é um fator importante. No final da década de 90, o grupo de pesquisas do LIEC do Departamento de Química da UFSCar realizou uma série de trabalhos com o objetivo de esclarecer a relação entre a estrutura desordenada e a emissão fotoluminescente observada em diferentes materiais perovskitas, entre eles no composto SrTiO₃³⁸⁻⁴⁴.

A observação de fenômenos fotoluminescentes associados ao composto STO teve inicio na década de 60⁴⁵, em amostras na forma de monocristais. Nestas amostras, o espectro de fotoluminescência apresentava uma banda larga em aproximadamente 500 nm que não era mais observada em temperaturas acima de 110K. A extinção da banda luminescente acima de 110 K foi inicialmente associada à transição de fase da estrutura tetragonal para cúbica^{36, 43}.

Entretanto, no ano 2000, Zhang e colaboradores³⁷ observaram uma banda de emissão visível do STO centrada em 500 nm a temperatura ambiente. Diferente dos trabalhos anteriores, porém, as amostras analisadas foram preparadas pelo método solgel o que resultou em materiais com tamanhos de partículas nanométricos. Os autores relacionaram as propriedades dos estados eletrônicos ao tamanho de partículas das amostras. Desse modo, a partir da observação da fotoluminescência do composto nanocristalino cúbico, à temperatura ambiente, ficou evidente que a supressão da luminescência acima de 110 K, observada nos primeiros estudos realizados em monocristais, não poderia ser atribuída à transição da fase cúbica para tetragonal como pontuado por alguns pesquisadores.

Pizani e colaboradores⁴⁰ estudaram pela primeira vez a fotoluminescência de compostos ATiO₃ com estrutura amorfa após observarem intensa fotoluminescência em composto preparados através do método dos precursores poliméricos. Neste trabalho,

os autores atribuíram a fotoluminescência ao estado desordenado dos materiais, embora a origem do fenômeno não tenha sido completamente esclarecida.

Posteriormente, Pizani e colaboradores³⁸ apresentaram um modelo teórico com o objetivo de explicar a intensa atividade fotoluminescente observada na região do visível em óxidos de estrutura perovskita desordenados, incluindo o STO. Os cálculos demonstraram que a energia do *band gap* é fortemente dependente da distância Ti–O na estrutura destes materiais. Em função disso, os autores concluíram que materiais com uma energia de *band gap* acima do visível podem se tornar fotoluminescentes nessa região se eles forem suficientemente desordenados para gerarem novos estados eletrônicos de elevada densidade, acoplados aos modos vibracionais, resultando na distribuição de estados vibrônicos. Desde então, se intensificou a investigação sobre luminescência em perovskitas desordenadas.

Soledade e colaboradores⁴⁶ descreveram a observação de uma intensa atividade fotoluminescência a temperatura ambiente em filmes finos de STO amorfos dopados com diferentes tipos de íons. Baseado em seus resultados, estes autores concluíram que complexos TiO₆ deficientes de oxigênio ou com outros defeitos localizados em sua vizinhança constituíam os centros luminescentes do material desordenado. Além disso, concluíram que o fenômeno de fotoluminescência não poderia ser atribuído aos dopantes uma vez que eles não contribuíram com a formação de um novo centro luminescente, mas sim com a criação de um determinado tipo de defeito, que estaria atuando de forma negativa ou positiva na intensidade de fotoluminescência.

Cálculos mecânicos-quânticos mostraram que a emissão fotoluminescente no visível observada em materiais amorfos está relacionada a ligações rompidas e centros de defeitos existentes no composto STO amorfo⁴⁷. No mesmo trabalho, resultados experimentais obtidos através da técnica de XANES revelaram a coexistência de dois tipos de coordenação entre Ti e oxigênio no ST amorfo: pentacoordenado (TiO₅ – pirâmide de base quadrada) e hexacoordenado (TiO₆ – octaedral). Baseado nestes resultados, os autores concluíram que o deslocamento de O para formar unidades TiO₅ deve introduzir níveis eletrônicos localizados na região de energia do *band gap* os quais

foram atribuídos a uma cauda observada na curva do espectro de absorção óptica do composto STO em estado desordenado.

3 Materiais e Métodos

Neste trabalho, amostras SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (STNO) na forma de pó foram obtidas através do método do precursores poliméricos. A partir das amostras na forma de pó, foram obtidos filmes finos nanoestruturados através da técnica de evaporação por feixe de elétrons. Neste capitulo, inicialmente será descrito o método dos precursores polimétricos e em seguida, será apresentada a técnica de evaporação por feixe de elétrons. Finalmente, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas durante a realização deste trabalho.

3.1 Síntese das amostras SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (STNO) nanoestruturadas na forma de pó

Existem diferentes formas de se obter materiais óxidos na forma de pó como por exemplo, através do método de reação via estado sólido (moagem, calcinação e sinterização) ou através de processos químicos como decomposição de orgametálicos (MOD) ou método sol-gel¹⁶. O processo sol-gel pode ser dividido em duas diferentes rotas: a síntese de gel inorgânico através da hidrólise e policondensação de composto organometálicos ou a que envolve a complexação seguida de polimerização de composto orgânicos, este ultimo, conhecido como método dos precursores poliméricos que foi derivado do método Pechini^{1, 16, 39, 48}.

O método dos precursores poliméricos consiste no processo de complexação de um íon seguido da adição de um agente polimerizante formando uma resina precursora. Esta resina precursora deve então ser inicialmente tratada termicamente em temperaturas que podem variar de 30 a 300 ⁰C com o objetivo de eliminar a parte orgânica do material. Posteriormente, a amostra deve ser tratada em temperaturas mais elevadas para que ocorra o processo de cristalização da amostra, cuja temperatura depende muito da composição química da amostra. Trabalhos presentes na literatura mostram que a presença de dopantes na matriz do STO pode acelerar o processo de cristalização bem como pode inibir esse processo^{1, 13}. Foi observado que a presença de impurezas aceitadoras exerce um efeito catalítico no sistema^{1, 10} enquanto a presença de impurezas doadoras exerce um efeito inibidor no processo de calcinação⁴⁹. Neste trabalho, utilizou-se ácido cítrico como agente complexante e o etilenoglicol como agente polimerizante. A Figura 2 apresenta o processo de formação da resina polimérica da fase SrTiO₃ através do método dos precursores poliméricos a partir dos poliésteres de titânio e estrôncio.



Figura 2 – Desenho esquemático mostrando o processo de formação do composto STO através do método dos precursores poliméricos¹

Esse método tem se destacado por ser considerado relativamente simples e eficaz na síntese de óxidos nanoestruturados, pelo alto grau de pureza e pela boa homogeneidade no material, proporcionando um bom controle estequiométrico quando comparado, por exemplo, ao método de reação de estado sólido³⁹. Entretanto, este método também apresenta algumas desvantagens como uma grande perda de massa devido à grande quantidade de material orgânico e alto grau de aglomeração das nanopartículas quando submetido ao processo de calcinação⁵⁰. Apesar destas desvantagens, a rota de síntese química utilizando o método dos precursores poliméricos tem sido utilizada na síntese de uma larga gama de materiais óxidos de estrutura perovskita^{2, 13, 14, 51}.

Tsay e colaboradores³⁹ em seus estudos verificaram que uma mudança no processo de síntese onde o poliéster de cada cátion é preparado separadamente, e então posteriormente misturado, traz uma melhora significativa no processo de síntese no que tange a formação de fases secundarias. No caso da síntese do composto STO, a utilização desta metodologia também mostrou ser mais eficiente uma vez que levou a diminuição do processo de formação da fase secundária SrCO₃.

- Síntese das amostras precursoras SrTi_{1-x}Nb_xO₃ (STNO) na forma de pó.

A síntese da amostra precursora do composto STNO na forma de pó foi realizada a partir da síntese do citrato de titânio, do citrato de nióbio e a do citrato de estrôncio. Estas resinas foram então misturadas formando uma resina contendo os íons de Sr, Ti e Nb que foi então tratada termicamente com a finalizada de se obter a amostra na forma de pó. Cada uma destas etapas é descrita em detalhes a seguir:

- Síntese do citrato de titânio.

Inicialmente, de modo a complexar o titânio, dissolveu-se o isopropóxido de titânio $(Ti[OCH(CH_3)_2] - Alfa Aesar, 97\%)$ em uma solução de ácido cítrico anidro $(C_6H_8O_7 - Synth, 99,5\%)$ na razão molar de 4:1. Após a dissolução, elevou-se a temperatura a 100°C para evaporar a água contida na solução de ácido cítrico obtendo-se uma solução transparente de coloração levemente amarelada. Após a síntese do citrato de

titânio, fez-se a determinação da concentração de TiO₂ na solução de citrato de titânio através de uma análise termogravimétrica, na qual se depositou pequenas quantidades de citrato de titânio em cadinhos de platina que foram submetidos a um processo de calcinação a 900°C durante 1h. Após a calcinação, as massas do material resultante (TiO₂) foi verificada por quatro vezes de modo que a gravimetria do composto foi considerada como a média aritmética das quatro análises.

- Síntese do citrato de nióbio.

O citrato de nióbio foi sintetizado através do método dos precursores poliméricos de acordo com o trabalho de Bernardi¹⁴. Inicialmente, dissolveu-se o complexo amoniacal de nióbio (NH₄H₂NbO(C₂O₄) – CBMM) em água destilada a uma temperatura de 60° C e após a completa dissolução, diminuiu-se a temperatura e adicionou-se hidróxido de amônia (NH₄OH –Qhemis,PA) monitorando o PH em 10 mantendo-se a solução sob agitação mecânica por aproximadamente 24 horas. A solução que foi posteriormente submetida a um processo de filtragem utilizando uma bomba de vácuo (Tecnol, TE-058) até que o soluto atingisse PH 7. O soluto foi seco e dissolvido em uma razão molar de 4:1 de ácido cítrico (C₆H₈O₇ – Synth, 99,5%) dissolvido em água de modo a complexar o íon Nb e obter o citrato de nióbio. A Figura 3 apresenta o fluxograma da síntese do citrato de nióbio. Após a síntese do citrato de nióbio, foi realizada uma análise gravimétrica de forma idêntica a análise do citrato de titânio.





 Síntese do citrato de estrôncio, da resina (Sr+Ti+Nb) e da amostra precursora STNO na forma de pó.

Na síntese da amostra precursora na forma de pó foi utilizado o método dos precursores modificado onde o ácido cítrico anidro ($C_6H_8O_7$ – Synth, 99,5%) foi dissolvido em água destilada de modo a obter solução de ácido cítrico. Após a completa dissolução, dissolveu-se o carbonato de estrôncio (SrCO₃ – Merck, 99,9%) elevando a temperatura a 80-90°C de modo a complexar o íon Sr. Após a completa dissolução, adicionou-se etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ – Synth, 99,5%) para que ocorre-se a polimerização do complexo e fosse obtido o poliéster de Sr.

Em um béquer separado aqueceu-se a solução de citrato de titânio a uma temperatura de 80-90°C e adicionou-se a esta o citrato de nióbio sintetizado em uma etapa anterior. Para obter a polimerização dos complexos de Ti e Nb, adicionou-se etilenoglicol ($C_2H_6O_2$ – Synth, 99,5%) de modo a obter os poliésteres de Ti e Nb.

Após a polimerização dos compostos, misturaram-se os poliésteres em um único recipiente e a temperatura foi elevada para aproximadamente 120°C de modo a obterse a resina contendo Sr,Ti e Nb. Esta solução foi tratada durante 4 horas a 300°C sendo então obtida uma amostra STNO na forma de pó amorfo (processo de pirólise). Os cálculos estequiométricos foram feitos nas proporções apresentadas de modo a obter 2g de amostra para cada concentração do composto STNO, o que possibilitou as caracterizações do material na forma de pó. A Figura 4 apresenta o fluxograma do processo de síntese de uma amostra de STNO.

Após o processo de pirólise, o material foi calcinado em diferentes temperaturas e caracterizado através de diferentes técnicas.



Figura 4 - Fluxograma da síntese das amostras STNO na forma de pó através do método dos precursores poliméricos.

3.2 Síntese das amostras STNO na forma de filmes finos

As amostras na forma de filmes finos foram preparadas utilizando a técnica de evaporação por feixe de elétrons (EBE). Esta técnica consiste na evaporação do material na forma de pó através da incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra.

As amostras na forma de pó foram preparadas através do método dos precursores poliméricos descrita anteriormente. Para a deposição dos filmes, foram preparados 10g de material nas mesmas razões estequiométricas e mesmos procedimentos apresentados para a síntese do material em forma de pó. Através de um processo de vaporização, a amostra é depositada sobre um substrato como representado na Figura 5. Esta técnica é baseada em um processo físico que requer vácuo para obtenção de um fluxo de átomos ou íons capazes de se depositarem sobre o substrato. A principal vantagem desta técnica esta no fato do processamento ocorrer a seco e os filmes produzidos geralmente apresentarem um alto grau de pureza. Uma das desvantagens desse método é o difícil controle estequiométrico e custo elevado do equipamento⁵².



Figura 5 - Diagrama esquemático mostrando o processo de evaporação de uma amostra quando da incidência de um feixe de elétrons⁵³.

A Figura 6 mostra a evaporadora utilizada (Balzer modelo BAK600) formada pelos controladores e uma câmara de deposição. O controle de vácuo da câmara de deposição é feito através de um medidor de pressão dentro da câmara que fornece o valor da pressão parcial de O₂ enquanto a temperatura do substrato é medida através de um termopar. A espessura dos filmes é controlada através de uma balança de

quartzo com precisão de ± 5 nm. Os detalhes internos assim como componentes da câmara interna de deposição são apresentados na figura 6(b), O local onde são colocados os substratos para a deposição dos filmes é mantido sobre movimento de rotação constante de 23 rpm, a fim de possibilitar uma maior homogeneidade na espessura dos filmes finos.



Figura 6 - Detalhes da evaporadora por feixe de elétrons, (a) imagem dos controladores e (b) imagem interna da câmara de deposição.

Os filmes finos do sistema STNO foram obtidos a partir do pó cristalino obtido pelo método dos precursores poliméricos que foi tratado a 700°C por 1 hora. O pó precursor foi pesado e pastilhado e utilizado como alvo na deposição. Para o pastilhamento foi utilizada uma prensa uniaxial da Schuler, as pastilhas foram prensadas a 200Kgf/cm² por 1 minuto sendo utilizado ácido oleico (com pureza analítica da Synth) para lubrificar o pastilhador. Em seguida, foi realizado um tratamento térmico nas pastilhas a 600°C por 1h a uma taxa de 10°C por minuto de aquecimento e resfriamento para eliminar o material orgânico contaminante. Após o tratamento térmico térmico, as pastilhas de cada composição foram utilizadas como alvo na deposição por EBE.

Em cada deposição, os filmes foram depositados sobre três diferentes tipos de substrato: quartzo amorfo, silício orientado na direção (400) e silício orientado na direção (400) com eletrodos de platina. Os filmes foram depositados em duplicatas a fim de comparar o efeito do tratamento térmico a 500°C por 4 horas sobre as propriedades ópticas e morfológicas dos filmes. Para cada composição foram depositados filmes com espessura de 70 nm e 250 nm.

3.3 Técnicas de caracterização utilizadas

3.3.1 Análise térmica

No estudo do processo de decomposição das amostras SrTi_(1-x)Nb_xO₃ (0<x<0,1) na forma de pó foi utilizada a técnica de análise termogravimétrica (TG, Netzsch, TG209) sob atmosfera de ar sintético (fluxo de 80 ml/min.) entre 25 e 800^oC a uma taxa de 10^oC/min. A técnica de análise térmica diferencial (DTA, TA instruments, DSC2910) foi utilizada no estudo dos processos térmicos que podem ocorrer no mesmo intervalo de temperatura.

A técnica de difração de raios-X (DRX) foi utilizada para identificar as fases cristalinas formadas durante o processo de síntese das amostras STO e STNO na forma de pó. As medidas de DRX foram realizadas em equipamento Rigaku, Ultima IV, com o ângulo 2θ variando entre 20° e 80° a um passo de 0,02°, a uma velocidade de varredura de 2°/min com as medidas sendo realizadas a temperatura ambiente.

Além disso, os difratogramas de DRX foram utilizados na obtenção dos parâmetros de rede e do tamanho de cristalito das amostras STNO.

A equação de Scherrer⁵⁴ relaciona o tamanho dos cristalitos (t_{hkl}) e a largura a meia altura do pico de difração (β), através da seguinte relação:

$$t_{hkl} = \frac{0.95\lambda}{\beta \cos\theta}$$
(1)

onde λ corresponde ao comprimento de onda da radiação utilizada e θ é o ângulo do pico de difração a ser analisado. De modo a se considerar o alargamento instrumental, considera-se que:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 + B^2$$
 (2)

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

3.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)

As medidas de infravermelho foram realizadas na região do "infravermelho médio" ($4.000 - 300 \text{ cm}^{-1}$) com o objetivo de detectar as vibrações moleculares dos grupos funcionais das amostras STN ($0 \le x \le 0, 10$) tratadas em diferentes temperaturas. Para a realização destas medidas, as amostras foram preparadas na forma de pastilhas formadas pela mistura das amostras STNO com KBr em uma relação de 1% em massa de amostra para 99% de KBr. Após o preparo das pastilhas, foram feitas medidas utilizando um espectrofotômetro (Bruker- Vertex 70) no modo transmissão com resolução de 4 cm⁻¹.

3.3.4 Espectroscopia de Absorção de Raio-X (XAS)

Apesar das primeiras experiências relacionadas à espectroscopia de Absorção de raios-X serem conhecidas desde a década de vinte⁴¹, sua ampla utilização se deu a partir do inicio da década de noventa com o surgimento de diversos laboratórios de luz Síncroton em todo mundo.

Um aspecto interessante desta técnica é o fato de se tratar de uma técnica de estudo da estrutura a curto alcance, onde a investigação da ordem local pode ser realizada em soluções ou sólidos amorfos, um diferencial entre as técnicas conhecidas, uma vez que não necessita da existência de uma estrutura de longo alcance na amostra, caso da técnica de difração de raios-X.



Figura 7 - Representação esquemática de um espectro de absorção de Raios X na borda K do átomo de selênio e das transições eletrônicas envolvidas⁴².

O espectro característico de absorção de raios-X apresentado na figura 7 pode ser dividido em duas regiões: a primeira região está em torno da borda de absorção (~50 eV) denominada de XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure), cuja análise fornece informações sobre 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 absorvedor e no caso de um aumento do estado de oxidação, ocorre um deslocamento da borda de absorção para maiores energias. Este fato ocorre pelo fato do estado de oxidação estar relacionado à força de atração exercida pelo núcleo atômico sobre os elétrons¹.

A outra região do espectro de absorção mostrada na Figura 7 é denominada de EXAFS (*Extended X-ray absorption fine structure*), e está localizada entre 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves. No espectro de EXAFS estão envolvidos um átomo absorvedor e outro retroespalhador e a análise dessa região do espectro permite identificar a distância e o número de vizinhos entre o átomo absorvedor e átomo retroespalhador além de informações relativas sobre a desordem térmica e estrutural ao redor do átomo absorvedor.

As medidas do espectro XANES foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) na linha de absorção de raios-X XAFS2 com o anel de armazenamento operando a 1.36 GeV em uma corrente variando de 150 a 250 mA.

Os espectros XANES das amostras STNO foram coletados a temperatura ambiente na Borda K do Ti (4966 eV) no intervalo de 4910 a 5150 eV utilizando um passo de 0,3 eV em torno da borda de absorção e de 2,0 eV para o restante do espectro.

3.3.5 Emissão Fotoluminescente

As medidas de emissão fotoluminescente das amostras STNO foram realizadas no Grupo de Fotônica do IFSC-USP utilizando um comprimento de onda de excitação de 350,7 nm obtido a partir de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova), com uma potencia de saída do laser de 200 mW. As larguras das fendas utilizadas no monocromador foram de 200 nm. O monocromador utilizado foi um thermal Jarrel-Ash

Monospec 27. Foi utilizada uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um "lock-in" SR-530 controlado por um microcomputador. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

3.3.6 Espectroscopia de Transmissão óptica no UV-VIS

A técnica de espectroscopia de transmissão óptica consiste no fato de parte da luz que incide no material ser absorvida e o restante transmitido através do material e captado um detector. Os resultados obtidos podem ser apresentados em um gráfico de transmitância (I/I_0), onde I_0 é a intensidade de luz incidente sobre a amostra e I é a intensidade transmita através da amostra.

Através do espectro de transmissão óptica, é possível obter a energia de gap do material uma vez que transmitância (T) está associada ao coeficiente de absorção do material através da seguinte relação⁵⁵:

$$T = \exp(\alpha. d) (3)$$

onde, α é o coeficiente de absorção do material e d a espessura do filme. O coeficiente de absorção do material está relacionado à energia de gap (E_g) do material que pode ser estimada assumindo uma relação direta entre a banda de condução e a banda de valência, através da seguinte relação⁵⁵:

$$(\alpha hv)^2 = C.(hv - E_a)$$
 (4)

onde, *hv* corresponde à energia do fóton incidente sobre a amostra e C uma constante. Uma vez conhecida à espessura do filme e os valores de transmitância T, podemos determinar a energia de gap (E_g) através da extrapolação da porção linear das curvas de $(\alpha hv)^2$ por *hv*, para $(\alpha hv)^2 = 0$ assim como mostra a figura 8.



Figura 8 - Variação do valor de $(\alpha hv)^2$ pela energia do fóton (hv) obtida a partir do espectro de transmissão óptica da amostra STN (x=0,05) não tratada termicamente.

Foram realizadas medidas de transmissão óptica na faixa entre 200 e 800 nm nas amostras na forma de filmes finos de composição x=0; 0,02; 0,05; 0,075 e 0,10, tratados e não tratados. As amostras foram medidas através em um espectrofotômetro (Cary 17-Varian) que opera na faixa de 185 a 2500 nm.

3.3.7 Análise Microestrutural

A análise microestrutural das amostras STNO na forma de pó foi realizada utilizando um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática (FEG- Field Emission Gun / Zeiss-Supra 35). Foram realizadas imagens no modo de varredura (SEM – Scanning Eletron Microscope) operando a 4,00 KV. Para a realização das medidas das amostras STNO, uma pequena quantidade de cada amostra foi diluída em um becker com acetona e colocada sobe ação de ultrassom por 10 minutos. Após a diluição, a solução foi gotejada em um substrato de silício que foi colado sobre um porta-amostra ("Stub"). Após a solução estar seca, fez-se um contato elétrico entre o substrato e o porta amostra com tinta prata. O tamanho das nanopartículas foi calculado utilizando um software disponível no equipamento.

A análise microestrutural da superfície das amostras STNO na forma de filmes finos foi realizada utilizando um microscópio de força atômica (AFM / Digital Instruments

- Nanoscope IIIa) no modo de contato utilizando pontas de prova triangulares de nitreto de silício. Os filmes finos de composição STNO foram colados utilizando fita adesiva de carbono em um porta-amostra. Foram obtidas as imagens e o valor da rugosidade média da superfície foi obtida utilizando um software do próprio microscópio.

3.3.8 Medidas da Resistência Elétrica das amostras na forma de filmes finos

As medidas de resistência elétrica em função da temperatura e do tempo foram realizadas nos filmes STNO depositados sobre os substratos de silício com eletrodos de platina. Caso o valor da resistividade fosse adequado, medidas de sensibilidade a diferentes tipos de gases seriam realizadas. A figura 9 apresenta uma fotografia da câmara onde são feitas as medidas de resistência em função do tempo e da temperatura. As medidas de sensitividade foram realizadas em Marseille (França) no *Institut Materiaux Microéletronique Nanoscience* de Provance.



Figura 9 - Detalhes da câmara de medida da resistência elétrica.

4 Resultados e Discussões

4.1 Amostras nanoestruturadas na forma de pó

4.1.1 Propriedades Térmicas

A Figura 10 apresenta as curvas de termogravimetria (A) e sua respectiva derivada (B) das amostras STNO (0 < x < 10%) na forma de pó tratadas a 300 $^{\circ}$ C por 4h.



Figura 10 –(A) Curvas de TG das amostras STNO na forma de pó, sendo T_f (~700 ⁰C) a temperatura onde não é observada uma perda significativa de massa, (B) Curvas de DTG das amostras do composto STNO na forma de pó.

Ao analisar as curvas de TG e DTG observa-se que, ainda que algumas das amostras STNO apresentem uma maior perda de massa, as amostras contendo nióbio apresentam um comportamento similar ao da amostra de titanato de estrôncio não dopada. Observa-se também que as amostras que contem nióbio apresentam uma temperatura final levemente superior a da amostra não dopada. Como mostra a Figura 10 A, acima de 685 ⁰C não é mais observada uma perda significativa de massa.

Segundo a literatura, no caso da amostra STO preparada através do método dos precursores poliméricos, entre 25 e 250 ⁰C ocorre à eliminação do excesso de água e de alguns composto orgânicos fracamente ligados correspondendo a reação de poliesterificação¹³. Na faixa de temperatura entre 250 e 550 ⁰C corresponde a decomposição e a combustão de outras espécies orgânicas⁵¹. A decomposição das carboxilas ligadas aos metais e a eliminação da matéria orgânica residual ocorre entre 550 e 700 ⁰C com a formação da fase cristalina⁵⁶.

A Tabela 1 apresenta partir dos dados da literatura, a relação da perda de massa aos diferentes eventos térmicos.

Х	Perda de água (%)	Decomposição/ Oxidação(%)	Decomposição do CO ₂ residual/ formação de Fase	Perda de massa Total (%)
Ī	25-250 ⁰ C	250-550 ⁰ C	550-700 ⁰ C	25 – T _f
0	6,0	18	21	44
0,005	7,0	19	22	45
0,01	6,1	18	22	43
0,02	5,0	16	21	41
0,05	5,2	16	22	41
0,1	7,5	18	22	46

Tabela 1 - Eventos térmicos observados nas curvas de TG das amostras STNO.

A análise dos dados apresentados na Tabela 1 mostra que a perda de massa nas amostras contendo nióbio foi semelhante a composto STO.

Os resultados obtidos através da técnica de análise térmica diferencial (DTA) são apresentados através da Figura 11. Para a realização das medidas de DTA, as amostras STNO (0<x<10%) na forma de pó foram previamente tratadas a 300⁰C durante 4 horas.



Figura 11- Curvas de DTA das amostras STNO tratadas previamente a 300 ⁰C por 4 horas.

A análise das curvas de DTA apresentadas na Figura 11 mostra que as amostras contendo nióbio apresentam um comportamento similar ao da amostra STO. De acordo com a literatura, os três picos exotérmicos da amostra STO estão associados à degradação da cadeia polimérica¹, sendo que o pico localizado aproximadamente a 650⁰C pode estar indicando a completa cristalização da amostra, o que está em bom acordo com os resultados de difração de raios-X. Segundo Camargo e colaboradores⁵⁷ na faixa de temperatura entre 450-650⁰C, os picos exotérmicos também estão associados à degradação da cadeia polimérica, em bom acordo com os resultados de termogravimetria.

4.1.2 Propriedades Estruturais

As amostras precursoras após o processo de pirólise (300°C/4h) que se encontrava em um estado amorfo foram tratadas em diferentes temperaturas de modo a determinar de forma mais detalhada a temperatura onde tem inicio o processo de cristalização. A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-X da amostra STO tratada a 450°C durante 4 horas e a 500°C, 530°C, 600°C, 650°C, 700°C e 750°C durante uma hora.



Figura 12 - Difratogramas de raios-X da amostra STO tratada em diferentes temperaturas.

Observa-se que a 450° C a amostra STO encontra-se no estado amorfo e que em 500° C foi detectada a presença de um pico de baixa intensidade indexado a fase de SrCO₃ (JCPDS 05-0418). Na temperatura de 530° C é possível observar que a amostra apresenta todos os picos de difração referentes a fase SrTiO₃ (JCPDS 35-0734) bem

como picos referentes a presença de fase SrCO₃, indicando a formação de fase desejada além da fase carbonato. Quando a amostra foi tratada a 700⁰C observa-se apenas os picos de difração da fase SrTiO₃.

De modo a observar a influência da incorporação do nióbio na formação da fase cristalina, as amostras contendo nióbio foram tratadas em diferentes temperaturas. A Figura 13 mostra os difratogramas de raios-X das amostras contendo diferentes concentrações de nióbio.



Figura 13 - Difratogramas de raios X das amostras STNO tratadas termicamente em diferentes temperaturas.

A análise da Figura 13 mostra que o aumento da concentração de nióbio leva a inibição da cristalização das amostras e que o processo de cristalização tem inicio na maioria das amostras por volta de 500 ⁰C. Os dados de TG e DSC mostraram que nesta temperatura ainda existe perda de massa devido a presença de uma quantidade significativa de materiais orgânicos advindos do processo de síntese.

Com a finalidade de verificar o efeito da adição de nióbio no valor do parâmetro de rede, os difratogramas de raios-X das amostras STNO tratadas a 700 ^oC foram comparados. A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras STNO tratadas a 700 ^oC.



Figura 14 - Difratogramas de raios-X das amostras STNO na forma de pó tratadas a 700 ⁰C durante 1 hora.

Os difratogramas de raios-X das amostras STNO tratados a 700 ⁰C foram indexados utilizando o padrão de difração da fase cúbica de SrTiO₃ (JCPDS 35-0734).

O fato de não ser observada uma alteração na intensidade dos picos de difração com a adição de nióbio indica que o nióbio foi incorporado a rede do composto SrTiO₃ de forma homogênea sem a formação de uma segunda fase, ocorrendo assim a formação de solução sólida nos limites de concentração de nióbio analisados.

Estes resultados estão de acordo com o cálculo teórico proposto por Goldschimidt²² na década de 20, que propõem um fator de tolerância para elementos na estrutura da perovskita, segundo a seguinte relação:

$$t = \frac{(r_a + r_0)}{\sqrt{2}(r_b + r_o)} \,(7)$$

onde r_a e r_b são os raios iônicos dos elementos que ocupam o sitio A e B da peroviskita e r_o o raio do oxigênio. Um raio é considerável estável na estrutura perovskita cúbica quando t for igual a um e no caso do sistema STNO, quando o nióbio se encontra no sitio B da estrutura, t≈0,98, o que o torna teoricamente um átomo considerado estável na estrutura perovskita .

Com a finalidade de melhor identificar o efeito da substituição do titânio pelo nióbio sobre a estrutura cristalina formada, uma análise mais detalhada dos difratogramas de raios-X apresentados na Figura 15 foi realizada utilizando-se um padrão interno (silício). A figura 15 apresenta o comportamento do pico de difração (110) à medida que a quantidade de nióbio aumenta. Conforme pode ser observado, ocorre um deslocamento para menores ângulos de difração do pico indexado a plano cristalográfico (110) a medida que a quantidade de nióbio aumenta.



Figura 15 - Comportamento do pico de difração de raios-X (110) em função da quantidade de nióbio nas amostras STNO.

A diminuição no valor de 20 do pico de difração referente ao plano (110) com o aumento da quantidade de nióbio na amostra está relacionada à mudança no parâmetro de rede. Com a finalidade de verificar a variação do parâmetro de rede á medida que a quantidade de nióbio aumenta, estes picos de difração foram ajustados através de uma função Pseudo-Voigt. Além disso, realizando a medida da meia altura destes mesmos picos de difração, foi possível realizar o calculo do diâmetro médio dos cristalitos para cada uma das amostras. O cálculo do tamanho dos cristalitos foi realizado através da equação de Scherrer utilizando como amostra de referencia a amostra de silício para a correção do alargamento instrumental. A Tabela 2 apresenta a variação dos parâmetros de rede e tamanho dos cristalitos para as amostras STNO.

	Tamanho médio dos cristalitos "t" (nm)	Parâmetro de rede
		a (Å)
x=0	25±3	3,90
x=0,005	25±2	3,90
x=0.01	23±3	3,91
x=0,02	24±3	3,91
x=0,05	22±3	3,91
x=0,075	22±3	3,91
x=0,10	20±2	3,92

Tabela 2 - Tamanho médio de cristalito e do parâmetro de rede com o aumento da quantidade de nióbio nas amostras STNO tratadas 700ºC por 1h.

Os valores do parâmetro de rede encontrados estão de acordo com os da literatura^{17, 20, 21}. Observa-se que, considerando a barra de erro, o tamanho médio de cristalito não apresenta uma variação significativa a medida que a quantidade de nióbio aumenta. Considerando os erros das medidas, observa-se um leve aumento no valor do parâmetro de rede da cela unitária (a) que pode ser explicado pelo fato do raio iônico do átomo de nióbio (5+) ser maior que o de titânio (4+) (0.70 Å e 0.605 Å respectivamente). A Figura 16 apresenta a variação destes parâmetros em função da quantidade de nióbio.



Figura 16 Variação do tamanho médio dos cristalitos e do parâmetro de rede em função da quantidade de nióbio nas amostras STNO. As linhas continuas servem somente como guias para os olhos.

De forma a investigar o processo de decomposição dos compostos orgânicos durante a calcinação das amostras, medidas de infravermelho foram realizadas nas amostras STNO em diferentes temperaturas. A Figura 17 apresenta inicialmente o

espectro infravermelho do composto SrTiO₃ não dopado tratado a 450° C durante 4 horas e em 530° C, 650° C e 700° C tratado por uma hora.



Figura 17 - Espectro infravermelho da amostra STO tradada em diferentes temperaturas.

A banda localizada em 1770 cm⁻¹, está associada ao grupo éster (C=O) e deixa de ser observada com a eliminação do material orgânico devido ao aumento da temperatura¹⁰. As bandas em 1460, 1080 e 860 cm⁻¹ foram relacionadas ao modo de vibração do grupo carbonato $(CO_3)^{-1}$ ^{1, 15}. Observa-se que, com o aumento de temperatura, uma grande parte deste composto foi eliminado, entretanto, é possível ainda observar a presença de bandas em 1460 e 860 cm⁻¹ mesmo após um tratamento térmico em uma temperatura de 700^oC. Uma vez que não foi observada uma fase contendo carbono através da técnica de DRX, supõe-se que esta fase tenha se formado na superfície do material após o processo de síntese. Silva e colaboradores¹³ observaram o mesmo efeito em amostras de SrTiO₃ não dopadas.

As bandas localizadas em 1630 e 1395 cm⁻¹ foram relacionadas ao modo de vibração do composto COO, referente ao grupo carboxilato unidentado. Observa-se um aumento na intensidade das bandas localizadas em 555 e 445 cm⁻¹ que estão relacionadas às ligações Ti-O internas do octaedro TiO₆¹⁵, indicando a formação da cristalina fase desejada.

De forma análoga, foram realizadas medidas de infravermelho nas amostras contendo nióbio. A Figura 18 apresenta os espectros de infravermelho das amostras STNO tratadas a 700[°]C durante 1 hora.



Figura 18 - Espectro Infravermelho das amostras STNO tratadas a 700[°]C por 1 hora.

Observam-se a partir da Figura 18 bandas intensas na região de 1460 e 860 cm⁻¹ associadas ao grupo carbonato, principalmente para as amostras x=0,1; indicando que o aumento na quantidade de nióbio dificultou a liberação deste grupo. Este fato pode

estar influenciando o processo de cristalização desta amostra á medida que a quantidade de nióbio aumenta.

4.1.3 Propriedades morfológicas

De forma analisar o crescimento e a morfologia das partículas em função da quantidade de nióbio, imagens das amostras na forma de pó foram obtidas através de um microscópio eletrônico no modo varredura (FEG-SEM). A Figura 19 apresenta as imagens da amostra STNO tratada a 700^oC por 1 hora.




Figura 19 - Imagens de microscopia FEG-SEM das amostras STNO: (a) x=0,005; (b) x=0,01; (c) x=0,05; (d) x=0,075 tratadas a 700 °C.

É possível observar através das imagens da Figura 19 que o aumento da quantidade de nióbio levou a uma maior aglomeração das nanopartículas que apresentam tamanhos da ordem de 40 nm. Além disso, observa-se que o aumento da concentração de nióbio levou a um maior grau de coalescência das partículas e um processo parcial de sinterização. Esses resultados mostram que mesmo com a utilização do método dos precursores poliméricos, foram obtidas nanopartículas não uniformes e com um alto grau de aglomeração.

Leite e colaboradores sugeriram que o crescimento das nanopartículas em estruturas do tipo ABO₃ durante o processo de calcinação é controlado em um primeiro estágio pela difusão na superfície das partículas e, em um segundo estágio, pela formação e crescimento de partículas alongadas ("neck growth") entre as partículas através da sua interface. A Figura 20 ilustra o processo de crescimento das partículas durante o processo de calcinação de acordo com a proposta de Leite⁵⁸.



Figura 20 - Modelo de crescimento das partículas durante o processo de calcinação quando da utilização do método Pechini (a) Difusão superficial (b) crescimento de pescoços ⁵⁷.

Trabalhos recentes na literatura que descrevem a sinterização de partículas do sistema STNO em atmosfera reduzida (partículas sintetizadas em 9% H2/N2) mostram aumento no tamanho de grão em relação às sintetizadas ao ar²¹. Silva e colaboradores¹⁰ em seu trabalho mostraram ser possível obter nanopartículas de STO apresentando um menor grau de aglomeração utilizando do método dos precursores poliméricos e submetendo a amostra amorfa a um processo de calcinação em atmosfera modificada (fluxo contínuo de N₂ seguido de fluxo contínuo de O₂).

4.1.4 Medidas de Fotoluminescência

A fotoluminescência foi medida nas amostras na forma de pó tratadas a 450° C por 4 horas, 530° C, 650° C e 700° C por 1 hora. A Figura 21a mostra que no caso da

amostra contendo 10 mol% de nióbio a amostra no estado amorfo (450^oC) apresenta uma maior intensidade fotoluminescente (PL) enquanto nas amostras cristalinas (650-700^oC), a fotoluminescência diminui de forma acentuada. A 530^oC, onde esta amostra apresenta em um estado parcialmente amorfo, a fotoluminescência apresenta um valor intermediário. Resultados similares foram observados em amostras de estrutura perovskita puras ou dopadas preparadas através da mesma metodologia de síntese ^{43, 59}.

Observa-se na Figura 21b o efeito da adição de nióbio sobre a fotoluminescência na amostra tratada a 450°C. As curvas de luminescência das amostras tratadas a 450°C em função da quantidade de nióbio mostram que a adição de quantidades de nióbio inferiores a 5 mol % leva a um aumento da atividade luminescente em relação a amostra não dopada. Acima destes valores, a fotoluminescência diminui para valores inferiores ao da amostra pura. Um comportamento similar foi observado por Soledade⁶⁰ ao incorporar diferentes dopantes a matriz titanato de estrôncio na forma de pó e filmes finos.

Esperava-se que a adição de átomos com estado de oxidação diferente do titânio na matriz STNO levaria a formação de outros defeitos que poderiam influenciar de maneira positiva o processo de fotoluminescência. Entretanto, como mostram os resultados da Figura 21, a adição do nióbio acima de certa concentração levou a formação de defeitos que estão de alguma forma competindo com os defeitos existentes que dão origem ao fenômeno de fotoluminescência.

É bem estabelecido que a fotoluminescência nos composto titanatos na faixa de comprimento de onda visível depende essencialmente de sua estrutura cristalina, que segundo Orhan e colaboradores, esta diretamente ligada à desordem estrutural do material⁴³. A partir da analise de resultados de medidas de espectros XANES, Leite e colaboradores explicaram o comportamento da fotoluminescência em composto STNO pelo fato de sua estrutura apresentar unidades estruturais do tipo TiO₅ e TiO₆. Além disso, os espectros XANES revelaram a diminuição da quantidade de unidades estruturais do tipo TiO₅ quando o material encontrava-se totalmente cristalizado. Assim,

esses autores relacionaram o sinal fotoluminescente a presença de estruturas do tipo TiO₅.



Figura 21 - (a) Intensidade fotoluminescente da amostra x=0,01 tratada em diferentes temperaturas e (b) medidas de fotoluminescência em amostras do sistema STNO (0 ≤ x ≤ 0,1) tratadas a 450oC por 4h.

A substituição do Ti⁴⁺ pelo Nb⁵⁺ faz com que mais elétrons estejam disponíveis no sistema²⁰. As propriedades do composto STO dopado com nióbio são dependentes da forma que as cargas extras devido a diferença de valência são compensadas. Essa compensação de carga para manter a eletroneutralidade do sistema pode ocorrer através da criação de uma vacância no sitio A (Sr) ou deve existir um excesso de íons oxigênio na matriz ocupando uma posição intersticial na estrutura perovskita²⁰. Tem sido reportado na literatura que, no caso da introdução de átomos doadores na matriz STO, ocorre a formação de defeitos na forma de vacâncias no sitio A (Sr), ou seja estariam faltando uma certa quantidade de íons Sr na matriz dependente da concentração de íons niobio²⁰.

Assim, supondo que a substituição do titânio pelo nióbio esteja levando a criação de vacâncias no sitio do estrôncio para que a neutralidade elétrica seja mantida, este tipo de defeito estaria atuando de forma negativa no processo de fotoluminescência levando a diminuição de sua intensidade a medida que a quantidade de nióbio aumenta ($x \ge 0,075$).

4.1.5 Propriedades estruturais de curto alcance

Com o objetivo de verificar se no caso das amostras STNO existe também uma relação direta entre a estrutura local ao redor do titânio e o comportamento das medidas de fotoluminescência, medidas do espectro XANES na borda K do átomo de titânio foram realizadas a temperatura ambiente.

A Figura 22 (a e b) apresenta os espectros XANES das amostras STNO em função da temperatura de tratamento térmico e da composição. Conforme pode ser observado na Figura 22a, o espectro XANES das amostras tratadas a 450 °C são similares mostrando que nesta temperatura de tratamento térmico o aumento da quantidade de nióbio não causa modificações significativas no espectro XANES. A 530°C (Figuras (c) e (d), observa-se alterações tanto na região de pré-borda como na região pós-borda indicando que a estrutura local ao redor do átomo de titânio, mesmo em amostras tratadas a mesma temperatura, apresenta uma dependência com a quantidade de nióbio presente na amostra. Finalmente, a 700 °C, Figuras (e) e (f), o espectro XANES de todas as amostras é muito similar, exceto da amostra x=0,10. Estes espectros são característicos de amostras onde o átomo de titânio tem uma coordenação octaédrica e uma completa cristalização a média distância.



Figura 22 - Espectros XANES coletados na borda K do átomo de titânio das amostras STNO a temperatura ambiente: (a) 450°C, (c) 530°C e (e) 700°C. As Figuras (b), (d) e (f) apresentam uma visão mais detalhada da região de pré-borda dos respectivos espectros XANES nestas temperaturas.

É bem estabelecido que a intensidade da transição A localizada na região abaixo da borda de absorção está diretamente relacionada á simetria do átomo de titânio. Nos materiais onde o átomo de titânio está localizado em uma estrutura local centrossimétrica, a intensidade do pico A é guase zero. Por exemplo, no composto SrTiO₃ cristalino, o grau de desordem do átomo de titânio dentro do octaedro TiO₆ é muito pequeno pelo fato do átomo de titânio estar localizado em uma região próxima ao centro de simetria do octaedro. Conforme pode ser observado na Figura 21, a intensidade da fotoluminescência apresenta uma variação significativa em função da quantidade de nióbio nas amostras tratadas a 450 °C enquanto a intensidade da transição A do espectro XANES permanece constante. Este resultado mostra que a variação da intensidade fotoluminescência das amostras tratadas a esta temperatura não apresenta uma relação direta com a estrutura local ao redor do átomo de titânio. Assim, baseado nestes resultados, e possível concluir que certamente a diminuição da fotoluminescência está associada ao aumento da quantidade de nióbio que por sua vez leva a um aumento do numero de defeitos devido a diferença entre o estado de oxidação do titânio (4+) e do nióbio (5+).

4.2 Síntese e caracterização das amostras na forma de filmes finos

4.2.1 Propriedades estruturais

As propriedades estruturais das amostras na forma de filmes finos depositados em substratos de silício foram investigadas através da técnica de difração de raios-X. A análise dos difratogramas de raios-X das amostras STNO na forma de filmes finos apresentados na Figura 23 mostra a formação de fase cristalina baseada na fase STO para as composições x=0,02, x=0,05 e x=0,075. No difratograma de raios-X da amostra x=0,02 observa-se também picos em aproximadamente 29° e 31° que parcialmente foram indexados ao silício (substrato). Os difratogramas de raios-X mostram a formação de fase cristalina baseada na estrutura do titanato de estrôncio para concentrações variando de 0 \leq x \leq 0,075. Em relação à amostra x=0,10, observou-se somente a

presença do pico (110) da fase SrTiO₃ mas apresentando uma baixa intensidade e um pico característico da fase SrCO₃. O pico por volta de 31º não pode ser identificado.



Figura 23 - Difratogramas de raios X das amostras STNO depositadas em substratos de silício com espessura de 250 nm e tratados termicamente a 500 C por 4 horas.

Com o objetivo de melhor identificar o processo de cristalização da amostra x=0,10, a amostra depositada obre um substrato de quartzo foi tratada em diferentes temperaturas. A Figura 24 mostra os difratogramas de raios-X da amostra x=0,10 depositada sobre quartzo e tratada a 500 °C e a 700 °C. Conforme pode ser observado, diferentemente das outras amostras, somente após o tratamento térmico a 700 °C foi possível observar os picos de difração na amostra x=0,10. Este resultado está em bom acordo com os de DRX das amostras STNO na forma de pó onde também foi observado que o aumento da quantidade de nióbio pode estar inibindo a cristalização das amostras.



Figura 24 – Difratogramas de raios-X da amostra x=0,10 na forma de filme fino com espessura de 250 nm depositada sobre um substrato de quartzo após tratamento a 500 e 700^oC durante 4 horas.

4.2.2 Propriedades morfológicas

As propriedades morfológicas dos filmes finos STNO foram investigadas através das imagens obtidas por microscopia de força atômica. Através das imagens AFM das amostras apresentadas na Figura 25 é possível observar que não existem diferenças significativas no processo de cristalização dos filmes de composição x=0,02, x=0,05 e x=0,075. Entretanto, em relação à amostra x=0,10, a imagem de AFM da amostra tratada a 500 $^{\circ}$ C por 4 horas não promoveu um processo de cristalização completo sendo muito diferente quando comparado a outras amostras. Este resultado está em bom acordo com os dados de DRX que mostrou que o processo de cristalização da

amostra x=0,10 somente se completa quando tratada em temperaturas por volta de 700 $^{\circ}$ C.



Figura 25 - Imagens de AFM das amostras STNO na forma de filmes finos com espessura de 250 nm e tratadas á 500° C por 4h; (a) x = 0.02 ;(b) x = 0.05; (c) x = 0.075; (d) x = 0.10.

A Tabela 3 apresenta os valores de rugosidade média superficial (*rms*) das amostras STNO. É possível observar que a rugosidade diminui com o aumento da concentração de nióbio. Este fato pode ser explicado pela diminuição do processo de cristalização observada através dos dados de DRX e das imagens AFM.

Composição do	Rugosidade Média Superficial (nm)			
filme	Sem tratamento	500 ⁰C/4h	700 ⁰C/4h	
x= 0,02	1,0	3,6	3,7	
x=0,05	0,6	5,8	5,4	
x=0,075	0,8	3,4	4,5	
x=0,10	0,4	0,6	1,3	

Tabela 3 - Medidas de rugosidade dos filmes finos STNO em função da concentração de nióbio (x) do composto STNO e da temperatura de tratamento dos filmes.

4.2.3 Propriedades óticas dos filmes finos

A análise das propriedades ópticas dos filmes finos de composição STNO foi realizada através da medida do espectro de transmissão óptica na região do ultravioleta – visível. A Figura 26 apresenta os espectros de transmissão óptica enquanto o valor cálculo do *band gap* obtido através da análise dos espectros UV-Vis e através da equação 6 são apresentados na Tabela 4.

Observa-se que o valor do "band-gap" das amostras mostra ser independente da concentração de nióbio.



Figura 26 - Espectros de transmissão na região do ultra-violeta - visível dos filmes finos de composição STNO em função da temperatura de tratamento térmico: (a) x=0,02; (b) x=0,05; (c) x=0,075 e (d) x=0,10.

Composição do filme	Band Gap (eV)			
	Sem tratamento	500 ºC/4h	700 ⁰C/4h	
x=0,0	4,7	4,1		
x= 0,02	4,6	4,2	4,0	
x=0,05	4,6	4,0	4,0	
x=0,075	4,6	4,1	4,0	
x=0,10	4.7	4,2	4,0	

Tabela 4 – Valores do band gap em função da concentração dos filmes do sistema STNO depositados em substratos de quartzo com espessura de 250 nm, em função da temperatura de tratamento térmico.

4.2.4 Propriedades elétricas dos filmes finos

Medidas da resistência elétrica de amostras de composição STNO em forma filmes para concentrações com x= 0,002; 0,005 ; 0,075 e 0,10, foram realizadas utilizando a montagem descrita na parte experimental. Essas medidas foram realizadas em um caráter preliminar uma vez que estes eram os primeiros filmes depositados.

A Tabela 5 apresenta os valores de resistência medidos na temperatura de 250 ^oC. Esta temperatura foi escolhida pelo fato de que filmes finos de composição STO contendo íons ferro apresentou nesta temperatura um valor de resistividade adequado para poderem ser testados como sensor de gás.

Amostra	Resistência (Ω)
x=0,02	10 ¹⁵
x=0,05	10 ¹⁵
x=0,075	10 ¹⁴
x=0,10	10 ¹⁴

Tabela 5 - Valores da resistência elétrica de amostras STNO medidas a 250ºC.

Conforme pode ser observado na Tabela 5, o valor da resistência elétrica é relativamente elevado e muito superior ao esperado. Nos filmes finos contendo ferro, a resistência elétrica apresentou um valor da ordem de $10^8 \Omega$. Pelo fato de apresentar um valor elevado de resistência, testes de sensibilidade a diferentes tipos de gases ficaram inviabilizado.

5 Conclusões

Através dos resultados apresentados nesta dissertação de mestrado foi possível concluir que o método dos precursores poliméricos mostrou ser eficiente na síntese de amostras SrTi_{1-x}Nb_xO₃ contendo até 10 mol % de nióbio. No limite de concentração de nióbio que foi incorporado a rede da matriz STO, ocorreu a formação de uma solução sólida SrTi_{1-x}Nb_xO₃. Os resultados a partir das amostras na forma de pó mostraram que o aumento da quantidade de nióbio leva a uma maior aglomeração das partículas e um aumento na temperatura de cristalização das amostras.

Em bom acordo com dados da literatura uma intensidade fotoluminescente significativa foi somente observada em amostras amorfas ou parcialmente cristalinas. Comparado com a amostra não dopada, a adição de pequenas quantidades de nióbio (x <0,075) levou a um aumento da intensidade fotoluminescente na região do espectro visível enquanto para concentrações superiores, observou-se uma diminuição significativa da intensidade luminescente.

Os resultados das medidas do espectro XANES mostraram que a variação da intensidade fotoluminescência das amostras tratadas a 450°C não apresenta uma relação direta com a estrutura local ao redor do átomo de titânio. Assim, baseado nestes resultados, e possível concluir que certamente a diminuição da fotoluminescência está associada ao aumento da quantidade de nióbio, que estaria levando a um aumento do numero de defeitos devido a diferença entre o estado de oxidação do titânio (4+) e do nióbio (5+). O aumento do numero destes defeitos está atuando de forma negativa sobre a fotoluminescência.

Amostras na forma de filmes finos foram obtidas através da técnica de evaporação por feixe de elétrons. Os dados de raios-X mostram a formação de fase semelhante ao SrTiO₃. Além disso, em relação a amostra x=0,10, não foi observada a presença de picos de difração da fase STO indicando, como no caso das amostras na forma de pó, que o aumento da concentração de nióbio inibe o processo de cristalização. Medidas de resistividade elétrica mostrou que todas as amostras, independente da concentração de nióbio, apresentam valores da ordem de $10^{15} \Omega$. Este valor está muito acima do esperado e do observado na literatura indicando que existe a necessidade de preparar novas amostras na forma de filmes finos.

Sugestão para trabalhos futuros:

- Preparar novas amostras na forma de filmes finos e realizar uma caracterização, principalmente de medidas elétricas, visando sua possível aplicação como sensor de gás.

Referências

- L.F dS. Síntese e Caracterização do Composto SrTi_(1-x)Fe_(x)O₃ Nanoestruturado. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 2. de Souza MAF, et al. *Synthesis and characterization of Sr1-xMgxTiO3 obtained by the polymeric precursor method.* Materials Letters. 2005; 59 (5):549-553.
- 3. Gracia L, et al. *A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO3*. Chemical Physics Letters. 2010; 493 (1–3):141-146.
- 4. de Lazaro S, et al. *Relation between photoluminescence emission and local order-disorder in the CaTiO3 lattice modifier.* Applied Physics Letters. 2007; 90 (11).
- 5. Ohta H, et al. *Critical thickness for giant thermoelectric Seebeck coefficient of 2DEG confined in SrTiO3/SrTi0.8Nb0.2O3 superlattices.* Thin Solid Films. 2008; 516 (17):5916-5920.
- 6. de Araujo CAP, et al. *Fatigue-free ferroelectric capacitors with platinum electrodes.* Nature. 1995; 374 (6523):627-629.
- 7. R. Slater P, et al. Synthesis and electrical characterisation of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells. Journal of Materials Chemistry. 1997; 7 (12):2495-2498.
- 8. Lamas DG, et al. *Nanostructured ceramic materials: Applications in gas sensors and solidoxide fuel cells.* Journal of Alloys and Compounds. 2010; 495 (2):548-551.
- 9. Meyer R, Waser R. *Resistive donor-doped SrTiO3 sensors: I, basic model for a fast sensor response.* Sensors and Actuators B: Chemical. 2004; 101 (3):335-345.
- 10. Silva MRS, et al. *Influence of processing conditions on the thermal decomposition of SrTiO3 precursors.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007; 87 (3):731-735.
- 11. Hu Y, et al. *The effects of annealing temperature on the sensing properties of low temperature nano-sized SrTiO3 oxygen gas sensor.* Sensors and Actuators B-Chemical. 2005; 108 (1-2):244-249.
- 12. Hench LL, West JK. The sol-gel process. Chemical Reviews. 1990; 90 (1):33-72.
- 13. da Silva L, et al. Synthesis and thermal decomposition of $SrTi_{(1-x)}Fe_{(x)}O_3$ (0.0 x 0.1) powders obtained by the polymeric precursor method. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2009; 97 (1):173-177.
- 14. Bouquet V, et al. *Epitaxially grown LiNbO₃ thin films by polymeric precursor method.* Journal of Materials Research. 2000; 15 (11):2446-2453.
- 15. Kakihana M, et al. Polymerized Complex Route to the Synthesis of Pure SrTiO3 at Reduced Temperatures: Implication for Formation of Sr-Ti Heterometallic Citric Acid Complex. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1998; 12 (2):95-109.
- 16. Zanetti SM, et al. *Cracks developed during SrTiO3 thin-film preparation from polymeric precursors.* Applied Organometallic Chemistry. 1999; 13 (5):373-382.
- 17. Ianculescu A, et al. Formation and properties of some Nb-doped SrTiO<sub>3</sub>-based solid solutions. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2003; 72 (1):173-180.
- 18. Rodrigues RP, et al. *Electronic structure of pristine and solute-incorporated SrTiO3: I, perfect-crystal-geometry and acceptor doping.* Journal of the American Ceramic Society. 1999; 82 (9):2373-2384.
- 19. Rodrigues RP, et al. *Electronic Structure of Pristine and Solute-Incorporated SrTiO3: III, Perfect-Crystal, Grain-Boundary Geometry, and Acceptor Doping.* Journal of the American Ceramic Society. 1999; 82 (9):2395-2401.

- 20. Karczewski J, et al. *Electrical and structural properties of Nb-doped SrTiO₃ ceramics*. Journal of Electroceramics. 2010; 24 (4):326-330.
- 21. Blennow P, et al. *Defect and electrical transport properties of Nb-doped SrTiO3*. Solid State Ionics. 2008; 179 (35–36):2047-2058.
- 22. A. M. Síntese e Caracterização Estrutural e Dielétrica de Compostos Ferroelétricos $Pb_{1-x}R_xZr_{0,40}Ti_{0,60}O_3$ (R= La, Ba). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulos, São Carlos, 2011.
- 23. Langley RH, et al. *The synthesis and characterization of some fluoride perovskites, an undergraduate experiment in solid state chemistry.* Journal of Chemical Education. 1984; 61 (7):643.
- 24. Leal SHBS. Preparação e caracterização de pós e filmes finos cerâmicos de titanato de chumbo e estrôncio obtidos por método químico. . Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.
- Boonyuen S, et al. *Properties of Gadolinium-Doped PZT (Zr:Ti=52:48)*. International Journal of Modern Physics B: Condensed Matter Physics; Statistical Physics; Applied Physics. 2002; 16 (23):3515.
- 26. Ma JY, et al. *Optical properties of nb-doped SrTiO3 single crystal.* Physica C-Superconductivity and Its Applications. 2007; 463 107-110.
- 27. K. Maekawa MT, H. Wadati, T. Yoshida, A. Fujimori, H. Kumigashira, M. Oshima. *Effects of electron-phonon coupling in angle-resolved photoemission spectra of SrTiO3.* Phys. Rev. B. 2009; 79 113103.
- 28. Djermouni M, et al. *Vacancy defects in strontium titanate: Ab initio calculation.* Computational Materials Science. 2010; 49 (4):904-909.
- 29. Astala R, Bristowe PD. *Ab initio study of the oxygen vacancy in SrTiO3*. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2001; 9 (5):415-422.
- Baratoff A, Binnig G. *MECHANISM OF SUPERCONDUCTIVITY IN SRTI03*. Physica B & C. 1981; 108 (1-3):1335-1336.
- 31. Jourdan M, et al. *Superconductivity of SrTiO *. The European Physical Journal B Condensed Matter and Complex Systems. 2003; 33 (1):25-30.
- 32. Tragut C, Härdtl KH. *Kinetic behaviour of resistive oxygen sensors*. Sensors and Actuators B: Chemical. 1991; 4 (3–4):425-429.
- 33. Hu FX, et al. *Good rectifying characteristic in p-n junctions composed of La0.67Ca0.33MnO3delta/Nb-0.7 wt %-doped SrTiO3.* Applied Physics Letters. 2003; 83 (9):1869-1871.
- Fumimasa H, et al. *Defect equilibrium and electron transport in the bulk of single crystal SrTi1 xNbxO3 (x = 0.01, 0.001, 0.0002)*. Sol St Ionics. 2008; 179 (40):2335-2344.
- 35. Blasse G, Grabmaier BC. Luminescent materials. Springer-Verlag, 1994. p.
- 36. COSTA MDGS. Caracterização estrutural de pós de SrTiO3 puro e dopado com samário. Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2009.
- 37. Canham LT. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. Applied Physics Letters. 1990; 57 (10):1046-1048.
- 38. Pizani PS, et al. *Visible photoluminescence in amorphous ABO[sub 3] perovskites.* Applied Physics Letters. 2002; 81 (2):253-255.
- 39. 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. 1998; 33 (14):3721-3727.
- 40. Pizani PS, et al. *Photoluminescence of disordered ABO[sub 3] perovskites.* Applied Physics Letters. 2000; 77 (6):824-826.

41. TEO BK, JOY, D.C. EXAFS spectroscopy: techniques and applications. New York: Plenum Press, 1981. p.

- 42. O. MI. EXAFS COMO TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES. Monografia, Unicamp, Campinas.
- 43. Orhan E, et al. Origin of photoluminescence in SrTiO3: a combined experimental and theoretical study. Journal of Solid State Chemistry. 2004; 177 (11):3879-3885.
- 44. Orhan E, et al. *Theoretical and experimental study of the relation between photoluminescence and structural disorder in barium and strontium titanate thin films.* Journal of the European Ceramic Society. 2005; 25 (12):2337-2340.
- 45. Sihvonen YT. *Photoluminescence, photocurrent, and phase-transition correlations in SrTiO3.* Journal of Applied Physics. 1967; 38 (11):4431-4435.
- 46. Soledade LEB, et al. *Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO3– the influence of acceptor-type dopants.* Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2002; 75 (5):629-632.
- 47. Pinheiro CD, et al. *The role of defect states in the creation of photoluminescence in SrTiO<sub>3</sub>.* Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2003; 77 (1):81-85.
- 48. Vasconcelos NSLS, et al. Sinterização de filmes finos de LiNbO3 em forno microondas: estudo da influência da direção do fluxo de calor. Cerâmica. 2004; 50 128-133.
- 49. Zou Q, et al. *Microstructural characterization of donor-doped lead zirconate titanate films prepared by sol-gel processing.* Thin Solid Films. 2002; 402 (1–2):65-70.
- 50. Cushing BL, et al. *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chemical Reviews. 2004; 104 (9):3893-3946.
- 51. Durán P, et al. *Heating-rate effect on the BaTiO3 formation by thermal decomposition of metal citrate polymeric precursors.* Solid State Ionics. 2001; 141–142 (0):529-539.
- 52. MAIA LJQ. íntese e caracterização de filmes finos da fase β-BaB2O4 a partir do sistema ternário BaO-B2O3-TiO2 Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 53. <u>http://www.thomas-sourmail.net/coatings/processes_ebpvd.html</u>. (accessed 12/07/2012).
- 54. Azároff L.V. BMJ. The Power method in X-ray crystallography. New York McGraw-Hill, 1968. p.
- 55. Bao DH, et al. *Band-gap energies of sol-gel-derived SrTiO3 thin films*. Applied Physics Letters. 2001; 79 (23):3767-3769.
- 56. Bernardi M, et al. *BaTiO₃ nanopowders prepared by modified Pechinni method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2007; 87 (3):725-730.
- 57. Camargo ER, et al. *Qualitative measurement of residual carbon in wet-chemically synthesized powders.* Ceramics International. 2004; 30 (8):2235-2239.
- 58. Leite ER, et al. *Particle Growth during Calcination of Polycation Oxides Synthesized by the Polymeric Precursors Method.* Journal of the American Ceramic Society. 1997; 80 (10):2649-2657.
- 59. Pontes FM, et al. *Photoluminescence at room temperature in amorphous SrTiO3 thin films obtained by chemical solution deposition.* Materials Chemistry and Physics. 2003; 77 (2):598-602.
- 60. Soledade LEB. Fotoluminescência de SrTiO₃ dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.