

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

LUÍS FERNANDO DA SILVA

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

São Carlos
2013

LUÍS FERNANDO DA SILVA

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

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro

**São Carlos
2013**

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

S586s Silva, Luis Fernando da
Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}FexO₃ através do método hidrotermal assistido por microondas / Luis Fernando da Silva; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2013.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, 2013.

1. Síntese. 2. Método hidrotermal assistido por microondas. 3. SrTiO₃. 4. SrTi_{1-x}FexO₃. 5. Caracterização estrutural. 6. Morfologia. 7. Fotoluminescência. 8. Sensor de gás. I. Título.

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

(Romanos 8, 28)

RESUMO

SILVA, L. F. da. **Síntese e caracterização do composto SrTiO₃ e SrTi_{1-x}Fe_xO₃ através do método hidrotermal assistido por microondas.** 172p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Dentre os materiais de estrutura perovskita, o titanato de estrôncio, SrTiO₃, é um dos mais conhecidos e estudado por apresentar interessantes propriedades como a ferroeletricidade, fotoluminescência, entre outras. Além disso, tem sido reportado na literatura que a adição de diferentes dopantes ao composto SrTiO₃ modifica suas propriedades dando origem, por exemplo, a materiais para serem aplicados como sensores de gás ou na fotocatalise. Diferentes trabalhos encontrados na literatura descrevem a síntese do composto SrTiO₃ e suas soluções sólidas através do método hidrotermal. Entretanto, poucos trabalhos tiveram como foco o estudo do precursor de Ti e do íon dopante nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas destes materiais. Desta forma, este trabalho de tese teve como objetivo o estudo da influência da composição e de alguns parâmetros de síntese sobre as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas do composto SrTiO₃ preparado através do método hidrotermal assistido por microondas HAM. Inicialmente, foi realizada a síntese do composto SrTiO₃ a 140°C por 10 minutos, onde se verificou a possibilidade de controlar a morfologia e a propriedade fotoluminescente das amostras através do tipo de precursor de Ti utilizado. Em uma segunda etapa do trabalho, o composto SrTiO₃ foi sintetizado por tempos variando de 10 a 640 minutos. A caracterização destas amostras mostrou a formação da fase cúbica do SrTiO₃ exibindo morfologia na forma de cubos, formados pelo processo de auto-organização, que tornam-se mais bem definidos com o aumento do tempo de síntese. Medidas de espectroscopia XANES e EXAFS na borda K do Ti mostraram que as amostras de SrTiO₃ sintetizadas pelo método HAM apresentam um alto grau de desordem na estrutura local, caracterizada pela coexistência de unidades do tipo TiO₅ e TiO₆. Além disso, observou-se que o aumento do tempo de síntese leva a uma redução da intensidade fotoluminescente que foi atribuído à redução na concentração de vacâncias de oxigênio. Medidas de DRX das amostras do sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃, ao nosso conhecimento pela primeira vez sintetizadas com sucesso através do método HAM, mostraram a formação da fase cúbica quando $x \leq 0,4$. Medidas do espectro XANES e EXAFS revelaram a substituição Ti por íons Fe⁺² e Fe⁺³, levando a formação de vacâncias de oxigênio as quais contribuem para a diminuição da energia do *band-gap* das amostras de 3,2 para 2,8 eV, bem como na total supressão da intensidade fotoluminescente das amostras. A análise por microscopia eletrônica de varredura FE-MEV mostrou a existência de partículas na forma de cubos cuja cinética de formação é influenciada pela variação da quantidade de ferro. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) confirmaram a natureza mesocristalina destas partículas cujo mecanismo de crescimento ocorre por coalescência orientada, originada pelo processo de auto-organização. As amostras do sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃ na forma de filmes finos foram avaliadas como sensores O₃, NO₂, NH₃ e CO. As análises indicaram que os filmes depositados pela técnica de evaporação de feixe de elétrons apresentam um grande potencial para serem aplicados como sensor de gás ozônio, exibindo uma boa sensibilidade e seletividade comparada a outros tipos de materiais sensores.

Palavras-chave: Síntese. Método hidrotermal assistido por microondas. SrTiO₃. SrTi_{1-x}Fe_xO₃. Caracterização estrutural. Morfologia. Fotoluminescência. Sensor de gás.

ABSTRACT

SILVA, L. F. da. **Synthesis and characterization of SrTiO₃ and SrTi_{1-x}Fe_xO₃ compounds prepared by microwave-assisted hydrothermal method.** 172 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

Strontium titanate, SrTiO₃, it is one of the most known and intensively studied perovskite compounds due its interesting properties such as ferroelectricity, photoluminescence, etc. According to the literature, the dopant addition into SrTiO₃ network can create materials with desirable functions, for example, gas sensing and photocatalytic activity. Despite some authors reported the synthesis of pure or doped SrTiO₃ by hydrothermal method, few studies have been devoted to investigate the effects of the Ti precursor and type of dopant ion on the structural, morphological and electrical properties of SrTiO₃ compound. In this work, we investigated the influence of synthesis parameters and concentration iron on the structural, morphological and optical properties of SrTiO₃ prepared by microwave-assisted hydrothermal method (MAH). Firstly, it was observed that the appropriate choice of the Ti precursor allowed the control of morphological and photoluminescence properties of SrTiO₃ compound synthesized at 140°C for 10 minutes by MAH method. Next, SrTiO₃ was synthesized during different treatment times varying from 10 to 640 minutes. X-ray diffraction (XRD) measurements indicate a SrTiO₃ cubic perovskite structure and FE-SEM images revealed that the samples exhibit a cube-like shape formed by an assembly process, becoming well defined as a function of MAH treatment time. Ti-K edge XANES and EXAFS measurements indicated a large local structural distortion, revealed by the presence of TiO₆ and TiO₅ units. Moreover, we observed a reduction of the photoluminescence intensity as a function of treatment time probably due to decreasing of the oxygen vacancy concentration. To the best of our knowledge, this is the first time that the SrTi_{1-x}Fe_xO₃ solid solution was synthesized by MAH method. XRD analyses indicated a cubic perovskite structure when $x \leq 0.4$. XANES and EXAFS measurements revealed that iron ions present a mixed Fe²⁺/Fe³⁺ oxidation state and occupy preferentially the Ti⁴⁺-site. A UV-visible spectrum shows that the addition of iron reduces the value of optical gap of the 3.2 eV to 2.8 eV and consequently suppresses the photoluminescence intensity. An analysis of FE-SEM and HRTEM images point out that, independently of iron content, the nanoparticles have a cube-like morphology and are formed by a self-assembly of small primary nanocrystals. In addition, SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films were investigated as gas sensor towards O₃, NO₂, NH₃ and CO gases. The results indicate that the films deposited by electron beam deposition method exhibits a good response as ozone sensor compared to others gas sensors materials.

Keywords: Synthesis. Microwave-assisted hydrothermal method. SrTiO₃. SrTi_{1-x}Fe_xO₃. Structural characterization. Morphology. Photoluminescence. Gas sensor.

SUMÁRIO

1 – Introdução	21
2 – Revisão Bibliográfica	Erro! Indicador não definido.
2.1. Materiais de estrutura perovskita.....	Erro! Indicador não definido.
2.2. Composto SrTiO ₃ (STO).....	Erro! Indicador não definido.
2.2.1. Métodos de síntese do composto SrTiO ₃ (STO).....	Erro! Indicador não definido.
2.2.2. Propriedades estruturais do composto SrTiO ₃	Erro! Indicador não definido.
2.3. O sistema SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (STFO).....	Erro! Indicador não definido.
2.3.1. Métodos de síntese do composto SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	Erro! Indicador não definido.
2.3.2. Propriedades estruturais do sistema SrTi _{1-x} Fe _x O ₃	Erro! Indicador não definido.
2.4. Objetivos da tese de doutorado.....	25
3 – Materiais e Métodos	Erro! Indicador não definido.
3.1. Síntese hidrotermal assistida por microondas (MAH)	38
3.2. Síntese das amostras na forma de pó através do método hidrotermal assistido por microondas (HAM).....	Erro! Indicador não definido.
3.2.1. Síntese do composto SrTiO ₃ (STO).....	Erro! Indicador não definido.
3.2.2. Síntese das amostras SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (STFO)	Erro! Indicador não definido.
3.3. Deposição de filmes finos e espessos do sistema SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (STFO).....	Erro! Indicador não definido.
3.3.1. Preparação de suspensão com o pó da amostra STFO sintetizada através do método HAM.....	Erro! Indicador não definido.
3.3.2. Filmes finos STFO obtidos pelo método de deposição por feixe de elétrons (EBD)	Erro! Indicador não definido.
3.4. Técnicas de caracterização utilizadas	Erro! Indicador não definido.
3.4.1. Difração de raios X (DRX).....	Erro! Indicador não definido.
3.4.2. Análise termogravimétrica (TG).....	Erro! Indicador não definido.
3.4.3. Caracterização microestrutural.....	Erro! Indicador não definido.
3.4.4. Área superficial específica BET	Erro! Indicador não definido.
3.4.5. Espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	Erro! Indicador não definido.
3.4.6. Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-Vis).....	Erro! Indicador não definido.

3.4.7. Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	Erro! Indicador não definido.
3.4.8. Espectroscopia micro-Raman.....	Erro! Indicador não definido.
3.4.9. Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	Erro! Indicador não definido.
3.4.10. Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	Erro! Indicador não definido.
3.4.11. Avaliação do desempenho das amostras como sensor de gás	Erro! Indicador não definido.
4 – Resultados e Discussão	27
4.1. Amostras de composição SrTiO ₃ (STO).....	28
4.1.1. Influência do tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM) na obtenção da fase STO	28
4.1.2. Influência do tipo de precursor de titânio.....	31
4.1.3. Influência do tempo de tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM)	40
4.1.4. Influência de longos tempos de tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM).....	54
4.2. Amostras do sistema SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (STFO).....	57
4.3. Avaliação do desempenho das amostras na forma de filme do sistema SrTi _{1-x} Fe _x O ₃ (STFO) como sensor de gás.....	98
5 – Conclusão	108
5.1. Conclusões finais	109
5.2. Proposta para trabalhos futuros	93
REFERÊNCIAS	108
ANEXOS	108
A. Técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	108
B. Experimentos de fotodegradação das amostras STO puras	108
C. Princípio de funcionamento de sensores resistivos	108
D. Microscopia de força atômica do filme fino SrTi _{0,85} Fe _{0,15} O ₃	108
E. Teste de detecção de gás ozônio (O ₃).....	108
F. Teste de detecção de gás dióxido de nitrogênio (NO ₂).....	108
G. Publicações decorrentes deste trabalho	108

Capítulo 1

Introdução

1 – Introdução

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

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

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

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

O método hidrotermal convencional e mais recentemente o hidrotermal assistido por

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

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

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

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

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

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

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

2.4. Objetivos da tese de doutorado

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

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

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

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

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

4.1. Amostras de composição SrTiO_3 (STO)

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

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

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

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

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

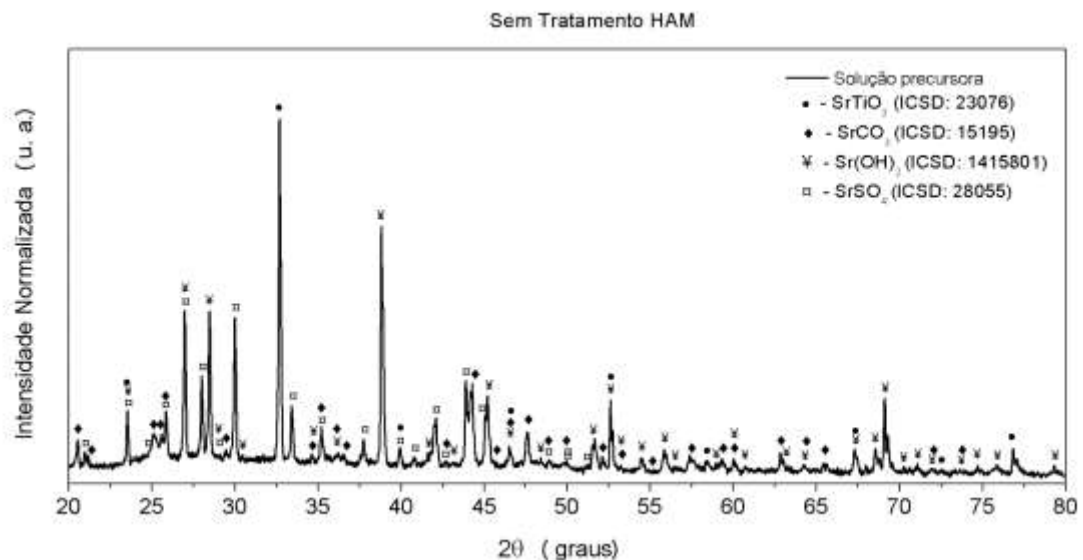


Figura 11 – Difratogramas de raios X da amostra STO antes do tratamento HAM.

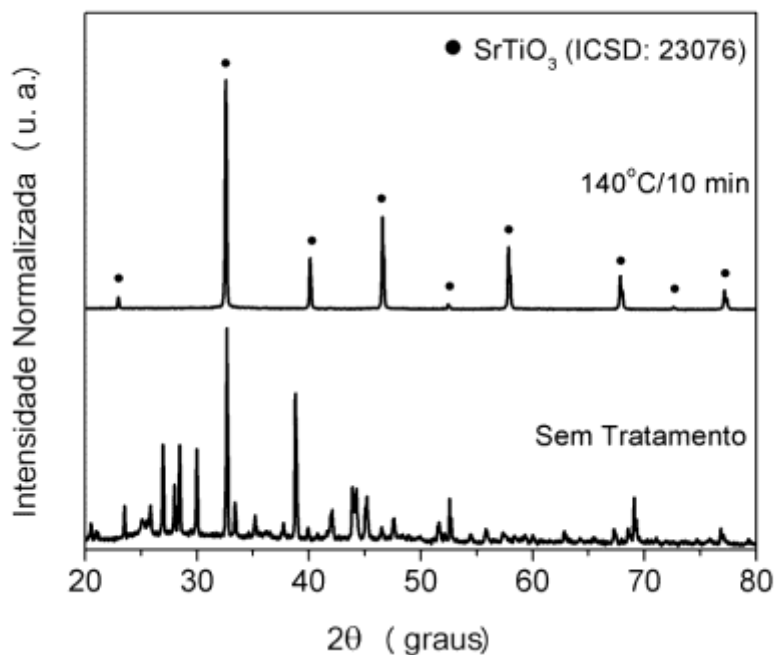


Figura 12 – Difratogramas de raios X das amostras STO antes e após o tratamento HAM a 140°C por 10 minutos.

A análise termogravimétrica (TG) das amostras STO antes e após o tratamento HAM é apresentada na Figura 13. Observa-se uma perda menor de massa para a amostra após o tratamento (6,5%) comparada à amostra antes do tratamento HAM (16%). Ahmed e colaboradores sintetizaram o óxido de manganês nanoestruturado pelo método hidrotermal e constataram que uma maior perda de massa antes do tratamento hidrotermal está associada ao processo de oxidação da fase Mn(OH)O nas fases MnO₂ e Mn₂O₃. (MOHAMED et al., 2012) Desta forma, o tratamento HAM associado ao solvente (água) estaria favorecendo a oxidação dos cátions Sr²⁺ presentes nas fases secundárias, corroborando no processo de cristalização da fase STO.

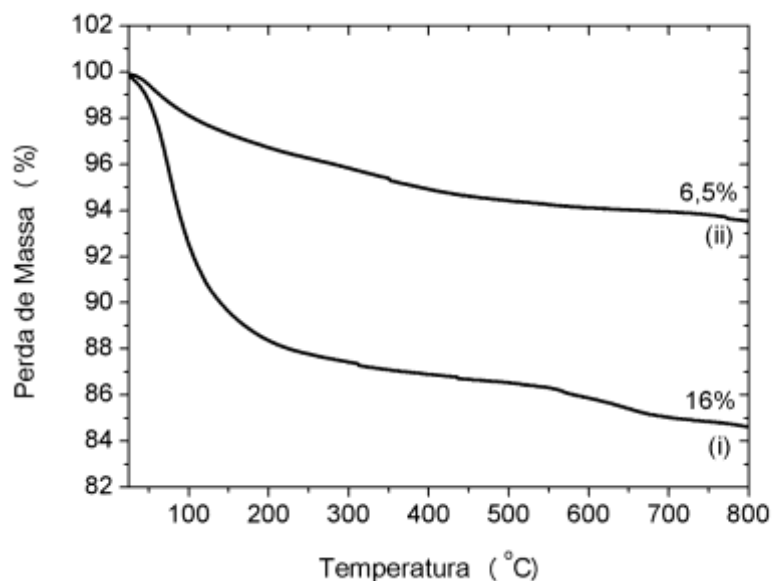


Figura 13 – Análise termogravimétrica das amostras STO. (i) antes e (ii) após o tratamento hidrotermal assistido por microondas (HAM). Os valores indicados no gráfico correspondem à perda de massa de cada amostra dentro do intervalo de temperatura analisado.

4.1.2. Influência do tipo de precursor de titânio

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

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X (DRX) das amostras ST01, ST02 e ST03. Para todas as amostras foram observados picos de difração correspondentes à fase cúbica SrTiO₃ (ICSD: 23076), sendo que picos associados à fase secundária SrCO₃ (ICSD: 15195) foram somente observados para a amostra ST03. O aparecimento da fase secundária

SrCO_3 pode estar relacionada a utilização do precursor isopropóxido de Ti, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, que possui uma grande quantidade de átomos de carbono em sua composição, favorecendo assim a formação desta fase secundária. Resultado similar foi reportado por outros autores ao utilizar o isopropóxido de Ti na preparação do composto STO pelo método HAM. (MOREIRA, 2010; SOUZA et al., 2012)

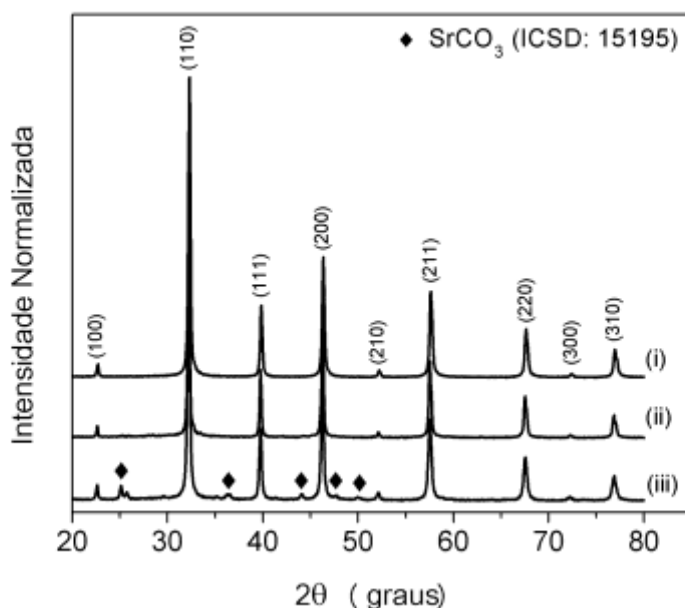


Figura 14 – Difratogramas de raios X das amostras STO sintetizadas pelo método HAM e tratadas a 140°C por 10 minutos. (i) ST01; (ii) ST02 e (iii) ST03.

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

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

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

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

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

A Figura 17 apresenta as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) das amostras ST01, ST02 e ST03. As isotermas que apresentam um perfil similar foram, de acordo com as normas da IUPAC, (GREGG et al., 1982b) classificadas como tipo III. Além

disso, observa-se a existência de um pequeno “loop” de histerese do tipo H3, característico de sólidos formados por partículas aglomeradas ou agregadas que originam estruturas tridimensionais (e.g., esferas, cubos) como as apresentadas na Figura 15. (SÁNCHEZ-VALENTE; et al., 2003; LI et al., 2011; LIU et al., 2011) Em relação à área superficial BET, a amostra ST03 apresentou um valor de $80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ enquanto as amostras ST01 e ST02 apresentaram respectivamente 18 e $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

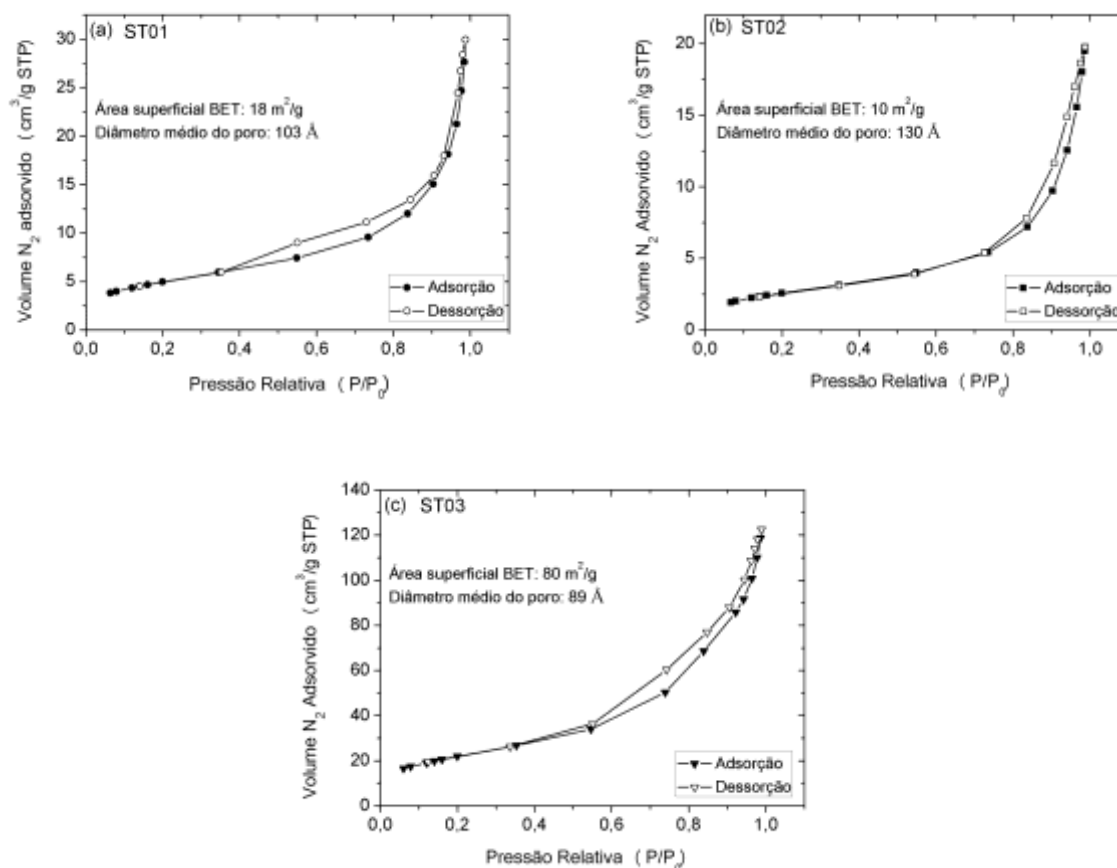


Figura 17 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras STO. (a) ST01, (b) ST02, e (c) ST03.

O espectro FT-IR das amostras ST01, ST02 e ST03 são apresentados na Figura 18. Em todos os casos foi observada uma banda larga acentuada na região de $800\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação Ti–O dentro do octaedro TiO_6 . (LEITE et al., 1995) As bandas de absorção localizadas entre $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$, $2400\text{-}2280 \text{ cm}^{-1}$ e em 1655 cm^{-1} são características de grupos OH, muito comuns em materiais sintetizados em meios aquosos, como o hidrotermal. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) A presença de grupos carbonatos (CO_3^{2-}) foi constatada pela presença das bandas em 2496 , 1467 e 1104 cm^{-1}

¹, as quais são mais acentuadas para a amostra ST03. (LEITE et al., 1995) Apesar dos resultados de DRX indicarem a presença da fase SrCO_3 somente na amostra ST03 (Figura 14), os espectros de FT-IR das amostras ST01 e ST02 também revelaram a presença de bandas de baixa intensidade associadas aos modos vibracionais dos grupos carbonatos, possivelmente adsorvidos na superfície destas amostras.

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

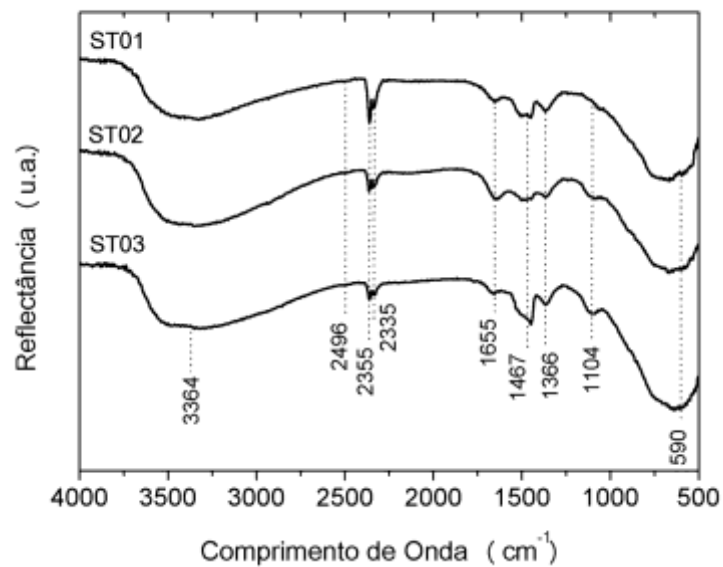


Figura 18 – Espectros de infravermelho (FT-IR) das amostras ST01, ST02 e ST03. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

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

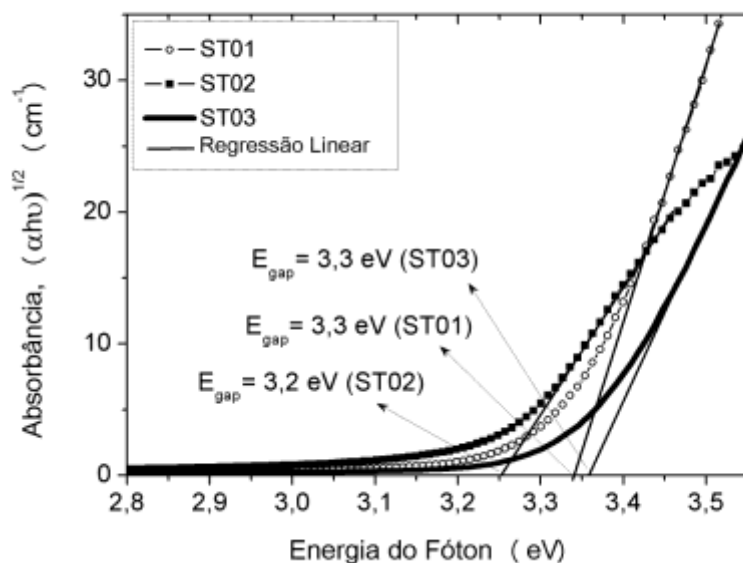


Figura 19 – Espectros de absorção óptica das amostras ST01, ST02 e ST03. O valor do gap óptico (E_{gap}) estimado para cada amostra é indicado na figura.

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

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

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

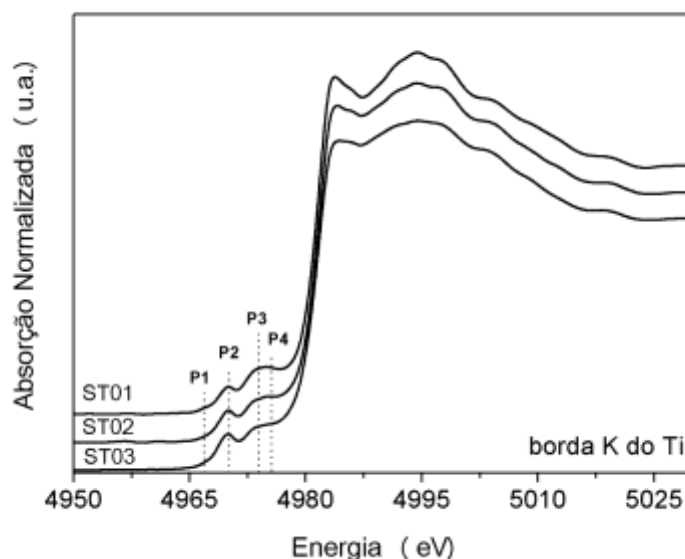


Figura 20 – Espectros XANES na borda K do Ti das amostras ST01, ST02 e ST03.

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

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

Ni e colaboradores avaliaram as propriedades FL de nanopartículas de SrCO₃ obtidas pelo método hidrotermal convencional. (NI et al., 2011) Estes autores constataram no espectro FL, para uma excitação de 325 nm, a presença de 2 bandas de emissão em torno de 390 e 523 nm que foram atribuídas à presença de defeitos, e.g. vacâncias de oxigênio, criados durante o tratamento hidrotermal. (NI et al., 2011) Assim, apesar de Souza e colaboradores descartarem a contribuição da fase SrCO₃ no processo de emissão FL do composto STO, (SOUZA et al., 2012) a observação de uma atividade FL devido a presença da fase SrCO₃ não pode ser totalmente desconsiderada.

Baseado nas interpretações presentes na literatura bem como nas análises dos dados de DRX e FT-IR que revelaram a presença de uma maior quantidade da fase SrCO₃ para a amostra ST03, existe a possibilidade de que o aumento da intensidade FL na região de 400 - 600 nm possa também ser atribuído a uma contribuição da fase SrCO₃, além da existência de outros tipos defeitos criados durante o tratamento hidrotermal assistido por microondas da amostra ST03.

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

De acordo com a literatura, a propriedade de FL dos titanatos cristalinos e/ou amorfos de composição ATiO₃ (A= Ba, Ca, Sr) tem sido relacionada à efeitos de ordem-desordem, tal como distorções ao redor do átomo de Ti, ou mesmo devido a presença de níveis eletrônicos intermediários dentro do *band-gap* criados devido a adição de impurezas, vacâncias atômicas no sítio do Ti e/ou Sr ou vacâncias de oxigênio. (GRACIA et al., 2010; ZHANG et al., 2012)

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

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

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

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

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

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

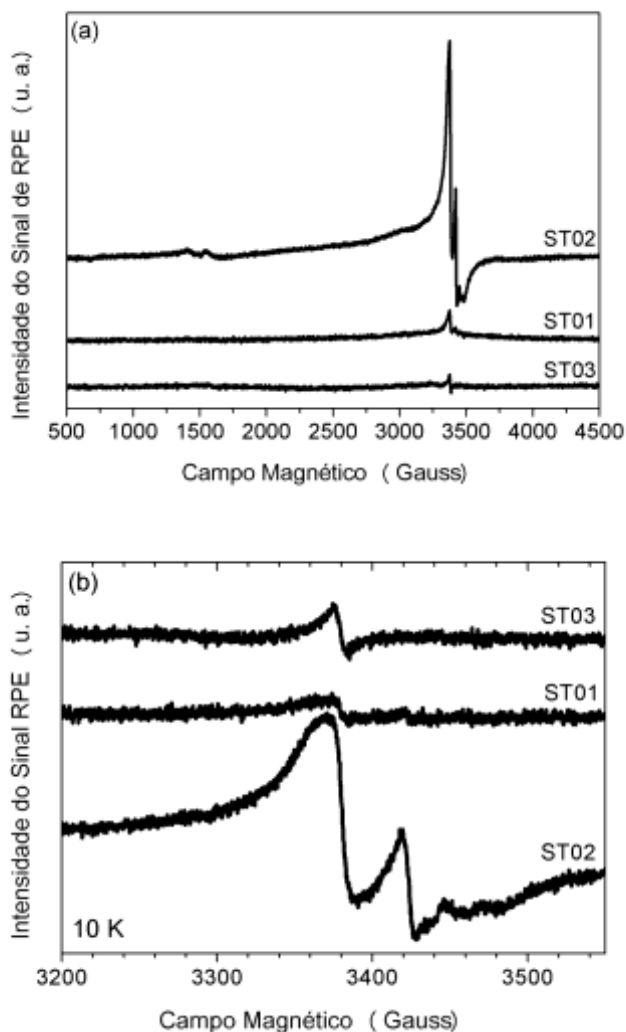


Figura 22 – (a) Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) das amostras ST01, ST02 e ST03 medidas a 10 K. (b) Detalhe da região do espectro de RPE de 3200 a 3580 G.

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

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

A Figura 23 apresenta os difratogramas de raios X das amostras STO tratadas a 140°C variando o tempo de tratamento HAM de 10 a 160 minutos. Em todas as amostras foram identificados picos de difração correspondentes à fase cúbica perovskita do SrTiO₃ (ICSD: 23076). Além disso, somente no DRX da amostra STO40 foram identificados picos correspondentes à fase secundária SrCO₃ (ICSD: 15195).

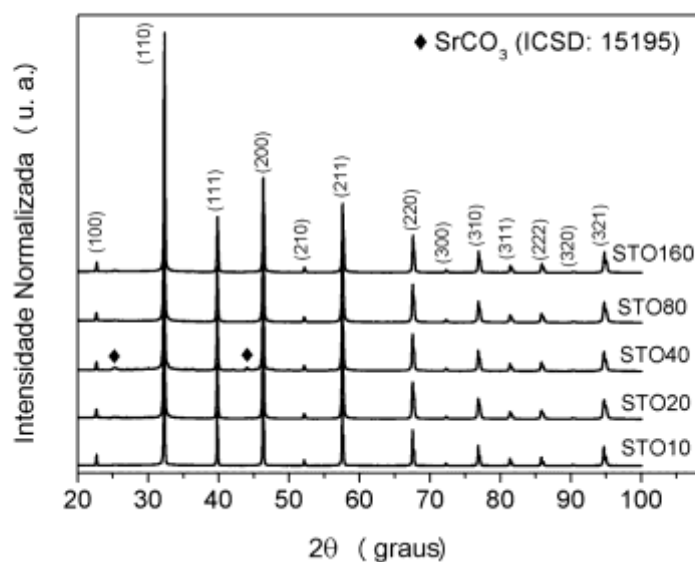


Figura 23 – Difratogramas de raios X das amostras STO tratadas a 140°C utilizando diferentes tempos de tratamento HAM (10 a 160 minutos).

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

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

De acordo com a literatura, estes cubos mais bem definidos (Figura 24 c, d, e) seriam

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

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

Na Figura 25 são apresentadas as isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio (N_2) das amostras STO10, STO80 e STO160. Observa-se que o aumento do tempo de tratamento HAM não modificou o tipo de isoterma das amostras que de acordo com a classificação da IUPAC correspondem ao tipo III com um “*loop*” de histerese do tipo H3. (GREGG et al., 1982) Como citado anteriormente, este tipo de isoterma é característica de compostos formados por agregados de partículas, (SÁNCHEZ-VALENTE et al., 2003; LI et al., 2011;

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

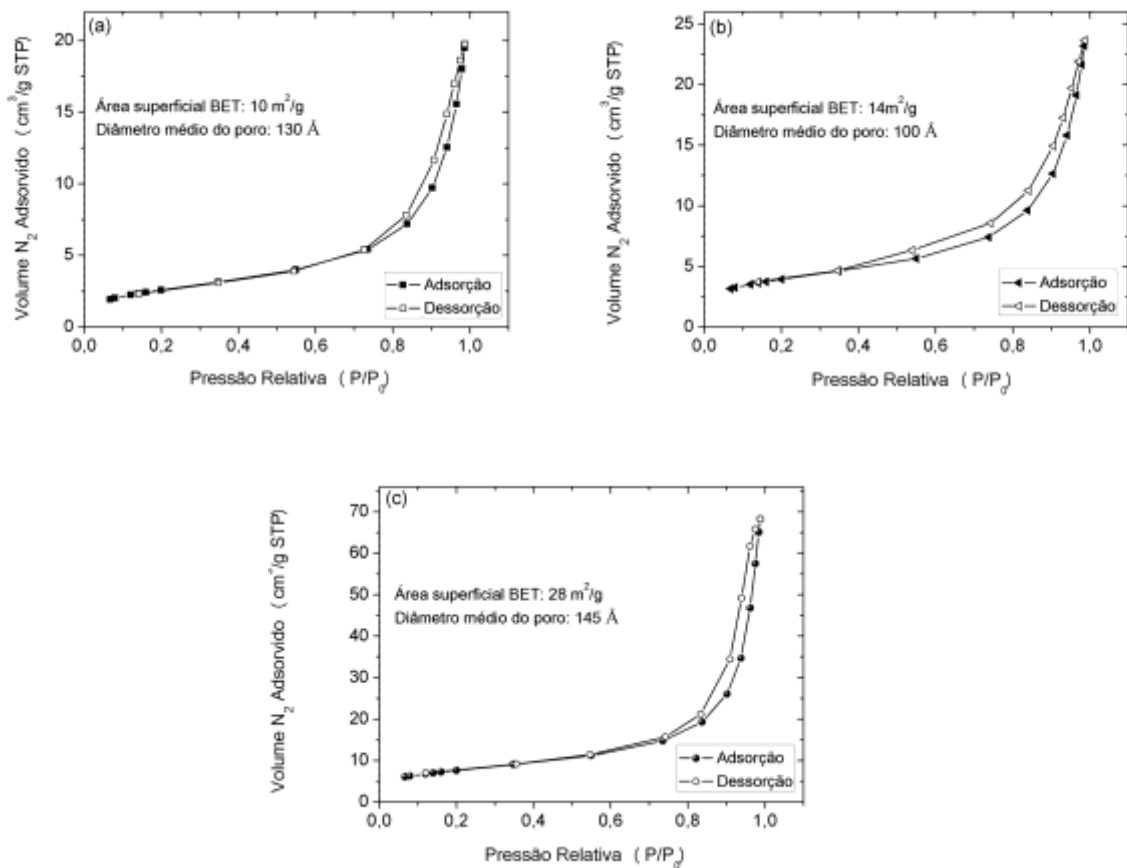


Figura 25 – Isothermas de adsorção/dessorção de nitrogênio das amostras STO. (a) STO10, (b) STO80 e (c) STO160.

Os espectros de infravermelho (FT-IR) das amostras STO10, STO80 e STO160 são apresentados na Figura 26. As características dos espectros FT-IR das amostras STO são

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

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

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

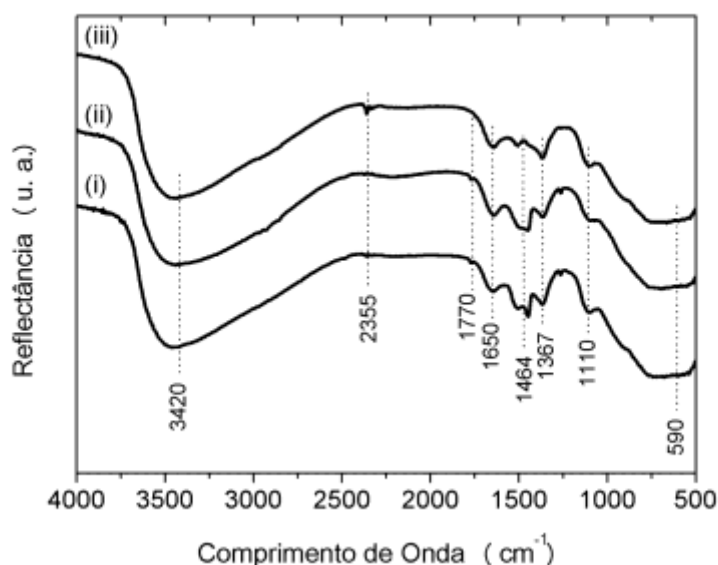


Figura 26 – Espectros de infravermelho (FTIR) das amostras STO obtidas através do método HAM. (i) STO10, (ii) STO80 e (iii) STO160. As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

Espectros de absorção óptica na região do UV-visível das amostras STO10, STO80 e STO160 são apresentados na Figura 27. Para efeito de comparação, foi inserido o espectro de

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

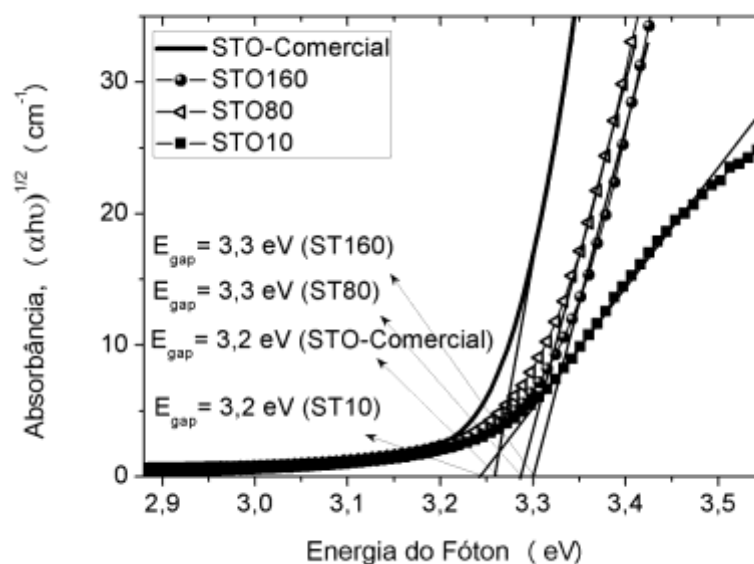


Figura 27 – Espectros de absorção óptica de três amostras representativas, STO10, STO80 e STO160 e da amostra STO-Comercial. O valor do gap óptico (E_{gap}) estimado para cada amostra é apresentado na figura.

Medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) das amostras STO foram realizadas na borda K do átomo de Ti com o objetivo de avaliar a existência de

possíveis distorções estruturais ao redor dos átomos de Ti em função do tempo de tratamento HAM.

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

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

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

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

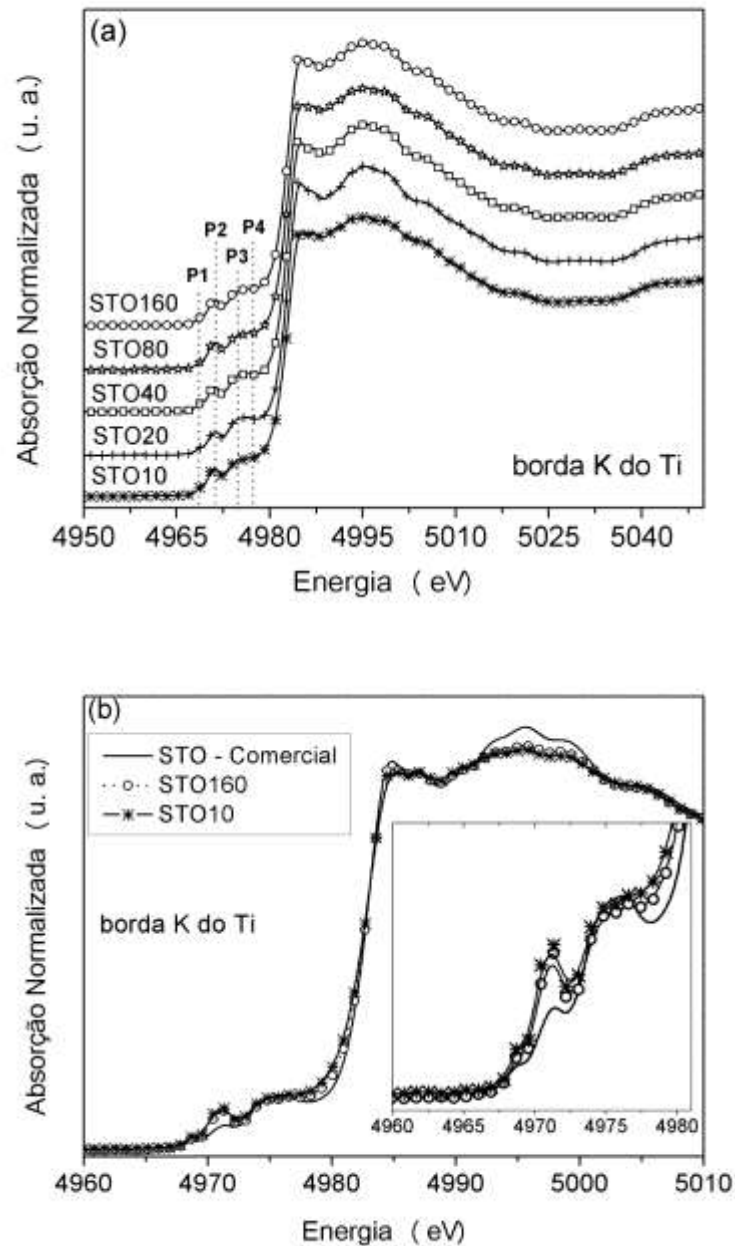


Figura 28 – Espectros XANES na borda K do Ti, (a) Amostras STO sintetizadas pelo método HAM por diferentes tempos, (b) Amostras STO-Comercial, STO10 e STO160. Detalhe da região da pré-borda.

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

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

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

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

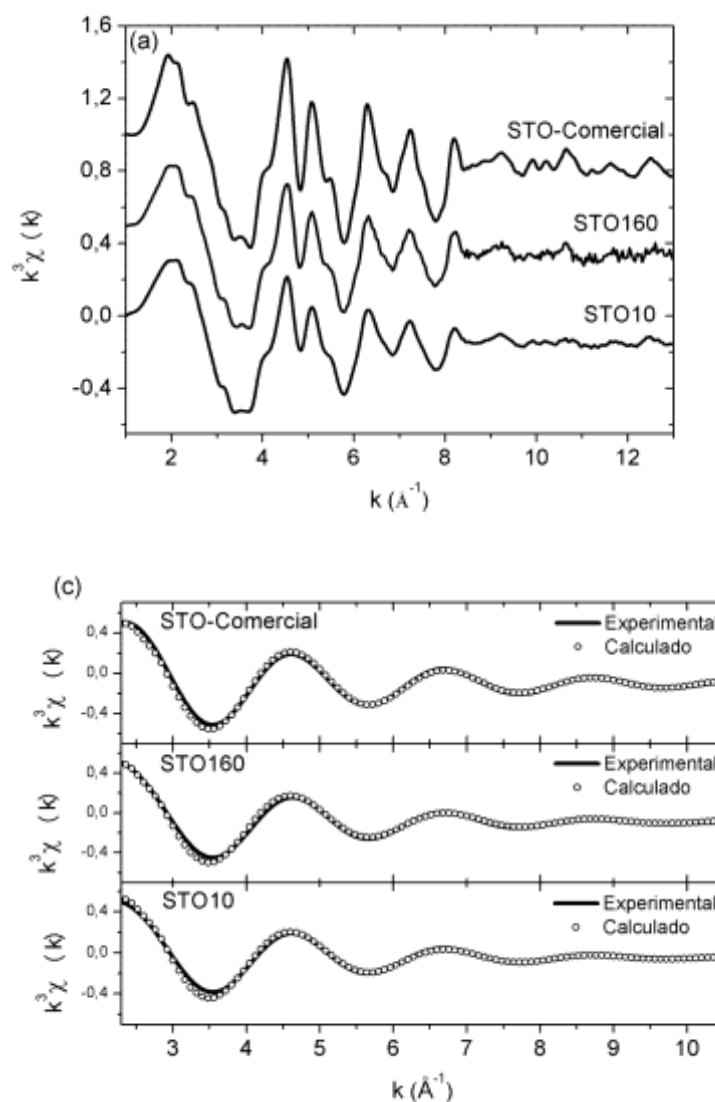


Figura 29 – Espectros EXAFS na borda K do Ti coletados a temperatura ambiente, (b) Respectivas transformada de Fourier e (c) Filtro do sinal de EXAFS da 1ª esfera de coordenação das amostras STO-Comercial, STO10 e STO160.

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

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

FQ – Fator de qualidade.

ΔE_0 – Variação da energia da borda de absorção em relação ao padrão teórico

utilizado na simulação.

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

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

A fim de melhor caracterizar as propriedades estruturais a curto e médio alcance das amostras STO, medidas de espectroscopia micro-Raman foram coletadas a temperatura ambiente. Os espectros micro-Raman das amostras STO preparadas pelo método HAM são apresentados na Figura 30. Assim como proposto pela literatura, o espectro Raman do STO cúbico não exibe modos vibracionais Raman ativo de primeira ordem em razão de sua estrutura centrossimétrica. (YUZYUK, 2012) Como pode ser observado, o espectro da amostra STO-Comercial não exibe nenhum modo Raman ativo, confirmando os resultados de XANES e EXAFS de que esta amostra apresenta um menor grau de distorção local.

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

de deformação O–Sr–O, em 543 cm^{-1} ao modo de deformação O–Ti–O e em 795 cm^{-1} ao modo de estiramento Ti–O–Ti. (MOREIRA et al., 2012; YUZYUK, 2012)

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

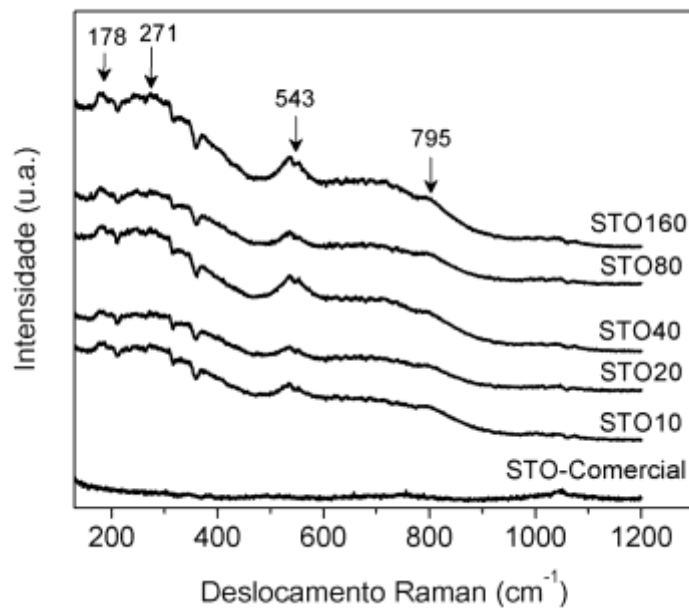


Figura 30 – Espectros micro-Raman das amostras STO sintetizadas a 140°C utilizando diferentes tempos (10 a 160 minutos). O espectro da amostra STO-Comercial foi multiplicado por um fator 9 e inserido para efeito de comparação.

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

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

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

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

Alguns trabalhos na literatura analisaram a influência do tempo de tratamento HAM sobre as propriedades FL do composto STO. (MOREIRA et al., 2012; SOUZA et al., 2012) Souza e colaboradores constataram uma significativa redução da intensidade FL em função do tempo de tratamento HAM (4 a 160 min). Apesar de não constatarem mudanças significativas no valor de E_{gap} , estes autores sugeriram que a redução da emissão FL esteja relacionada à diminuição da concentração de defeitos. (SOUZA et al., 2012)

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

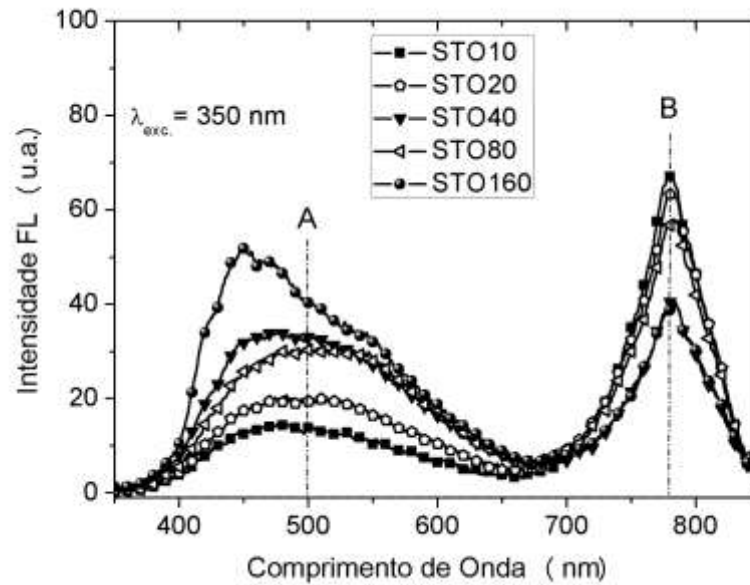


Figura 32 – Espectros de fotoluminescência das amostras STO sintetizadas utilizando diferentes precursores de Ti. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 350 nm.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Estes resultados sugerem que longos períodos de tratamento HAM (640 minutos) favorecem uma diminuição na concentração de defeitos responsáveis pela emissão FL na região das bandas *A* e *B* das amostras STO.

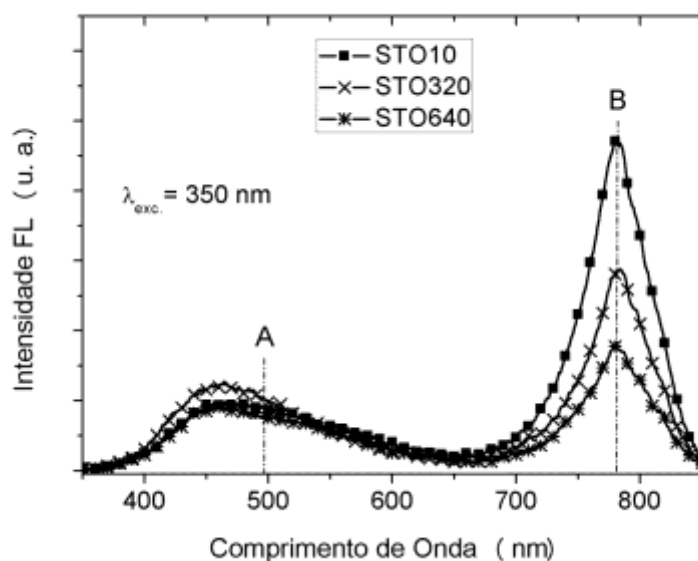


Figura 35 – Espectros de fotoluminescência das amostras STO sintetizadas utilizando diferentes precursores de Ti. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 350 nm.

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

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

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

Na Figura 36 são apresentados os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) a temperatura de 10 K das amostras STO10, STO320 e STO640. A análise destes espectros revela a presença de dois sinais entre 3250 e 3500 G, cuja intensidade é maior para a amostra STO320. Como já foi comentado anteriormente, não encontramos na literatura dados de RPE de amostras STO que apresentam duas bandas nesta região do espectro. Além disso, a variação da intensidade das bandas de RPE não apresenta uma correlação direta com a

variação de intensidade observada nas medidas de FL destas amostras. Um estudo mais detalhado está sendo realizado com o intuito de melhor compreender a origem destas duas bandas observadas nos espectros RPE destas amostras.

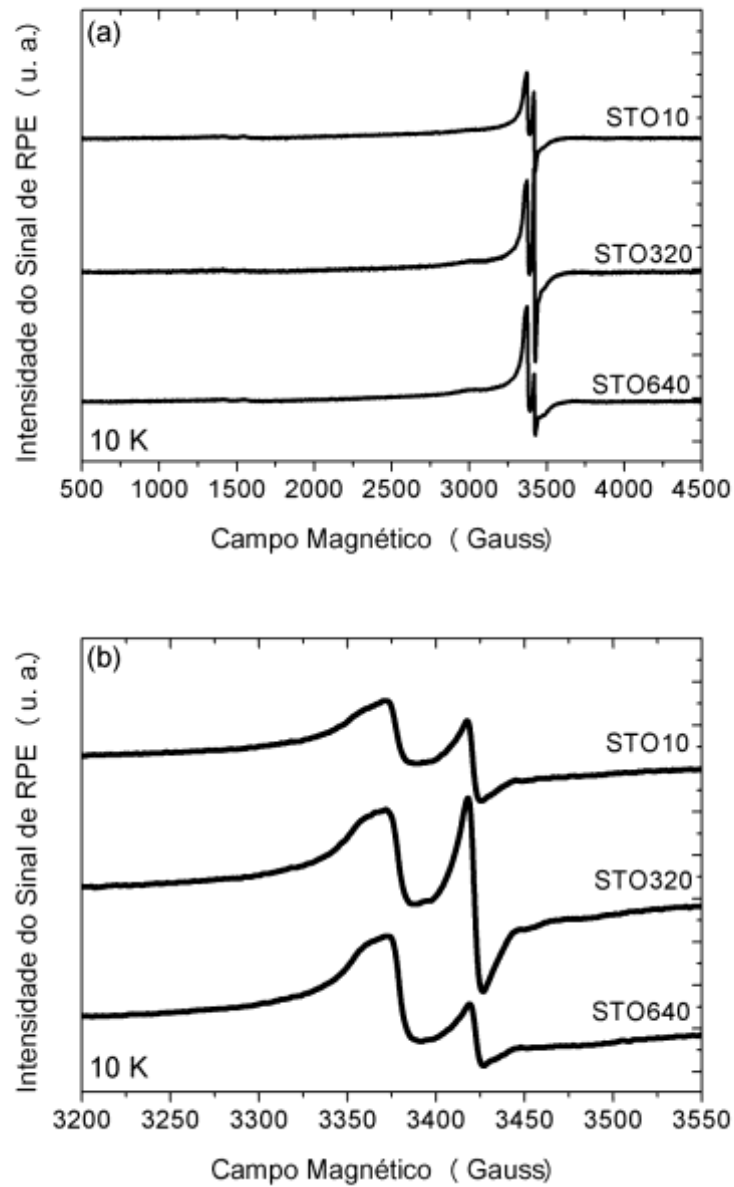


Figura 36 – (a) e (b) Espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para as amostras ST10, ST320 e ST640.

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

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

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

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

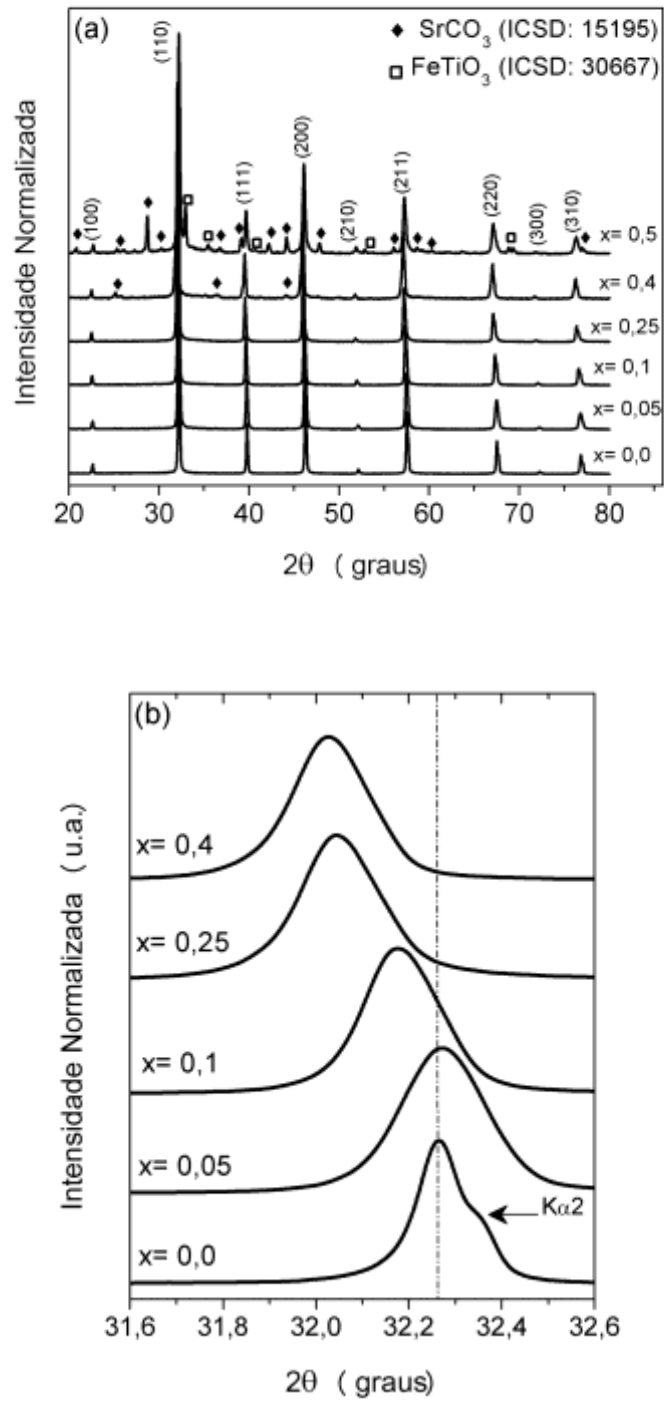


Figura 37 – (a) Difratogramas de raios X das amostras STFO sintetizadas através do método HAM tratadas a 140°C por 10 minutos. (b) Detalhe do deslocamento do pico de DRX (110) em função da quantidade de Fe.

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

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

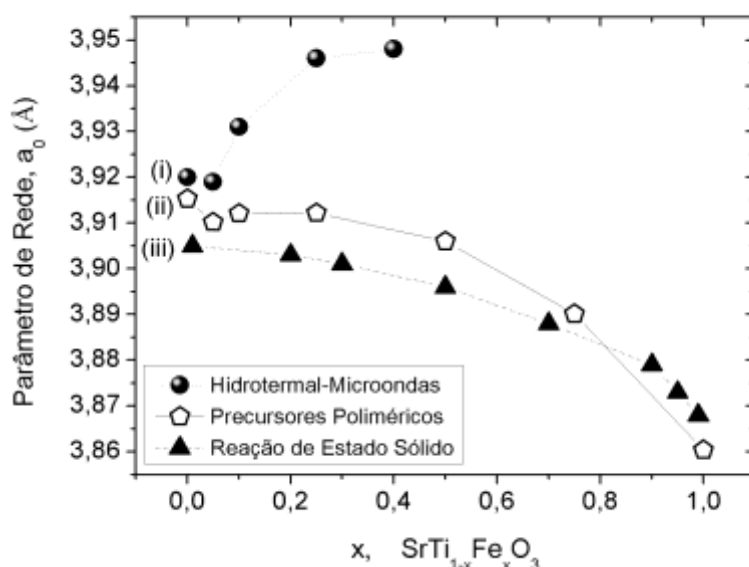


Figura 38 – Variação do parâmetro de rede, a_0 , das amostras STFO em função da quantidade de Fe. Sintetizadas pelo método: (i) hidrotermal assistido por microondas, (ii) precursores poliméricos,(DA SILVA, 2009) e (iii) reação de estado sólido. (BRIXNER, 1968)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Além disso, observa-se que o aumento da concentração de Fe não causa modificações nas isotermas, sendo somente observado um aumento da área superficial BET devido ao

menor tamanho das partículas, como mostra a Tabela 4.4.

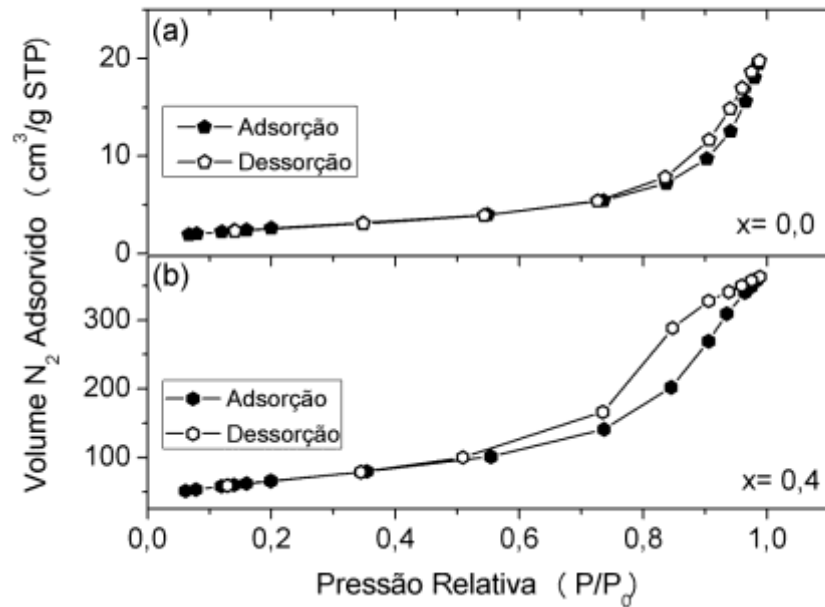


Figura 41 – Isothermas de adsorção/dessorção de N_2 das amostras STFO sintetizadas através do método hidrotermal assistido por microondas. (a) $x=0,0$, e (b) $x=0,4$.

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

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

0,25	0,31	121	72,1
0,4	0,14	238	93,0

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

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

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

As bandas localizadas em torno de 3365 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} são atribuídas à vibração *stretching* da ligação O–H, as quais tem como origem a água adsorvida na superfície das partículas. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) Observa-se também uma pequena redução na intensidade destas bandas (3365 e 1650 cm^{-1}) que pode ser atribuída a uma diminuição no número de ligações de hidrogênio, as quais são geradas durante o processo de cristalização e formação das partículas das STFO. A presença de ligações de hidrogênio remanescentes após a secagem das amostras tem sido comumente observada em amostras sintetizadas via tratamento hidrotermal, sendo estas as principais responsáveis no processo de auto-organização de diferentes nanoestruturas. (DONG et al., 2011; YIN et al., 2013) Desta forma, a diminuição no número destas ligações de hidrogênio sinalizam que o processo de associação das partículas foi reduzido em razão do aumento da concentração de Fe.

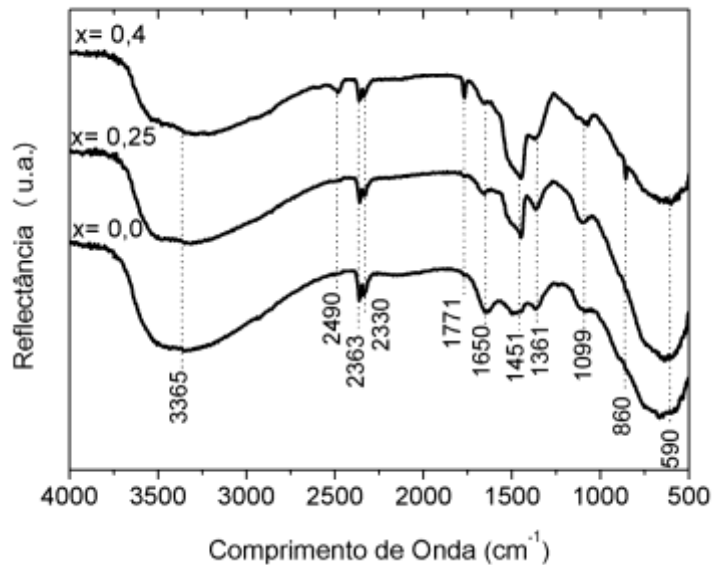


Figura 42 – Espectros de infravermelho (FT-IR) de três amostras representativas STFO ($x=0,0$; $0,25$; $0,4$). As linhas tracejadas indicam a posição das bandas presentes no espectro.

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

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

É importante ressaltar que a adição de dopantes em semicondutores tem sido comumente utilizada com o objetivo de deslocar o valor de *band-gap* para a região do espectro visível, tornando por exemplo, estes materiais interessantes para aplicação na área de fotocatalise. (LIU et al., 2010) A redução do valor da energia do gap óptico E_{gap} (Figura 43f) ocorre devido à substituição dos íons de Ti^{4+} pelos íons de ferro, induzindo a formação de um novo nível de energia dentro do *band-gap* abaixo da banda de condução. (ROTHSCHILD et al., 2006; CASTRO-LOPEZ et al., 2010)

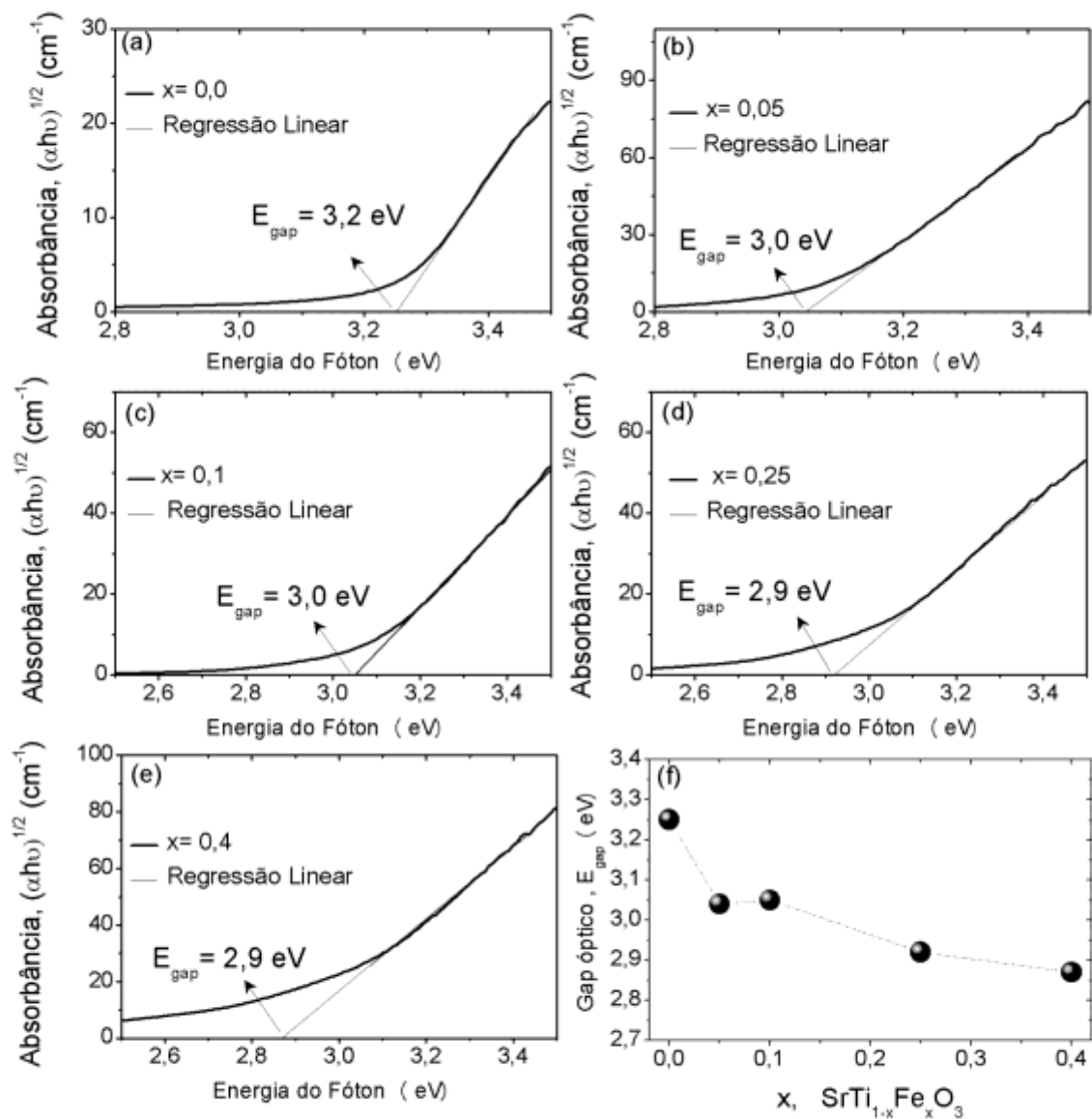


Figura 43 – Espectros de absorção ótica das amostras STFO com diferentes quantidades de ferro. (a) $x = 0,0$; (b) $x = 0,05$; (c) $x = 0,1$; (d) $x = 0,25$, e (e) $x = 0,4$. (f) Variação do valor do gap óptico (E_{gap}) em função da quantidade de Fe.

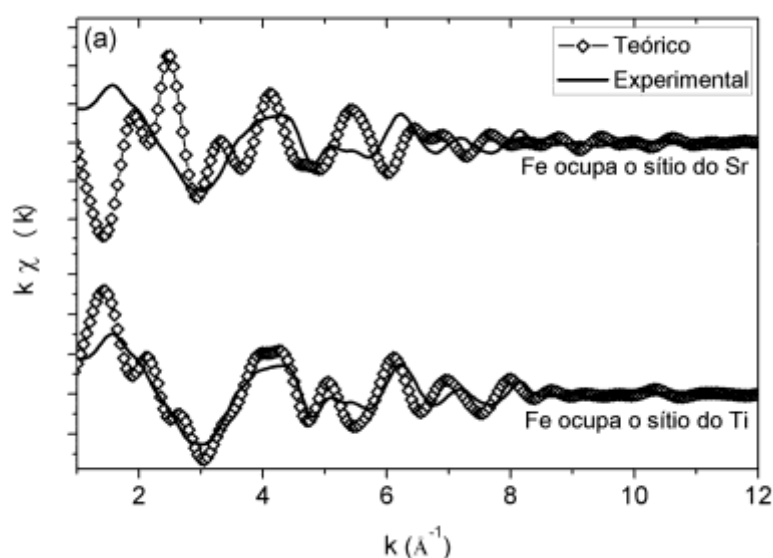
As medidas de espectroscopia de absorção de raios X das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) foram realizadas na borda K do átomo de Ti, e na borda K do átomo de Fe.

Inicialmente, a fim de verificar se a substituição do átomo de Fe realmente ocorreu no

sítio do Ti, o espectro EXAFS da amostra $x=0,25$ foi medido e comparado a um espectro EXAFS teórico, obtido em duas situações: 1) para o átomo de Fe ocupando o sítio do Sr, i.e., $\text{Sr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{TiO}_3$, e 2) para o átomo de Fe ocupando o sítio do Ti, i.e., $\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$.

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

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



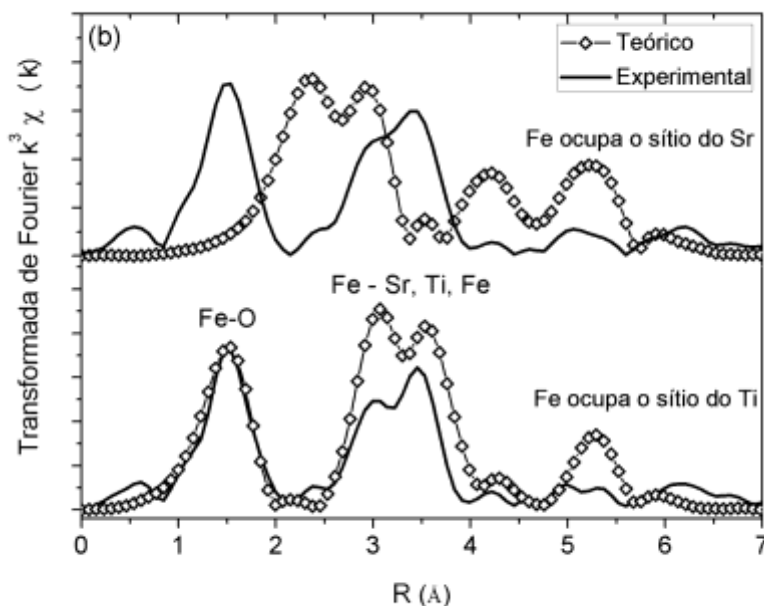


Figura 44 – (a) Espectros EXAFS $k\chi(k)$ experimental e teórico e (b) magnitude da transformada de Fourier $k^3\chi(k)$ dos espectros EXAFS das amostras $\text{Sr}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{TiO}_3$ e $\text{SrTi}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}\text{O}_3$.

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

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

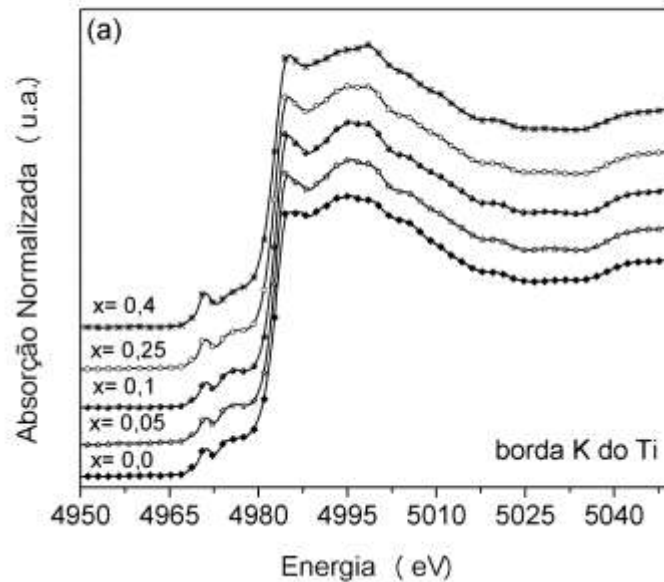
Para uma melhor visualização, a Figura 45(b) apresenta os espectros XANES de uma amostra comercial de STO (STO-Comercial) e de três amostras STFO representativas ($x = 0,0$; $0,25$; e $0,4$). A região da pré-borda (4955 a 4980 eV) mostra a presença, como nos casos anteriormente analisados, de 4 transições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

A análise da região da pré-borda indica um pequeno aumento da intensidade da transição P2 em função da concentração de Fe. Como citado na Seção 2.2.2, a área da

transição P2 em compostos de estrutura perovskita é proporcional ao deslocamento médio do átomo de Ti em relação a sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 . (VEDRINSKII et al., 1998; FRENKEL et al., 2007) Esta correlação pode ser expressa pela Equação 4.1. (LEVIN et al., 2011)

$$A = \left(\frac{\delta_{\text{Ti}}^2}{a_0^{5,5}} \right) \quad (4.1)$$

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



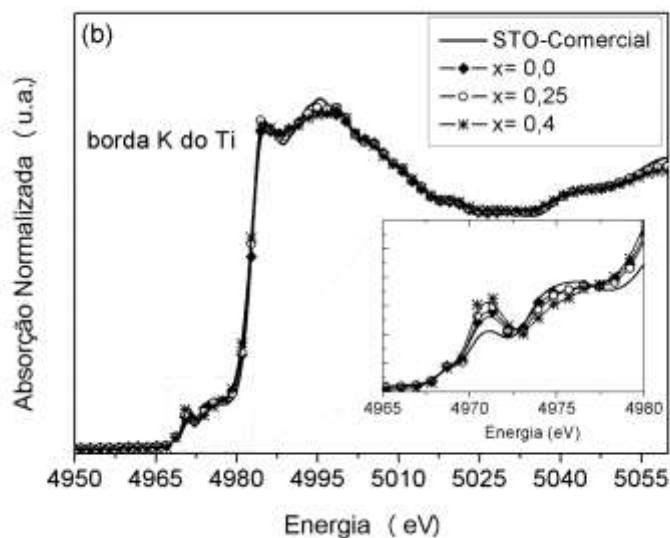


Figura 45 – (a) Espectros XANES na borda K do Ti das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$). (b) Espectros XANES na borda K do Ti da amostra STO-Comercial e de três amostras representativas ($x=0,0$; $0,25$; e $0,4$).

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

Na Figura 46 é apresentada a variação do deslocamento relativo (δ_{Ti}) do átomo de Ti dentro do octaedro TiO_6 determinado através da análise da região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na Figura 45. Observa-se que o aumento da concentração de íons ferro favoreceu a redução da simetria nas amostras STFO, ou seja, um maior grau de desordem no octaedro TiO_6 . Os valores de δ_{Ti} são apresentados na Tabela 4.5.

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

A medida do espectro XANES tem sido também comumente utilizada para avaliar com uma boa precisão a valência do átomo absorvedor, em nosso caso, os íons de Fe, que podem apresentar valência $2+$, $3+$ e $4+$. (REQUEJO et al., 2004; OLIMOV et al., 2006) Como pode ser observado na Figura 47(a), existe uma dependência da posição da borda de absorção com o estado de oxidação do Fe. Na Figura 47(b) são apresentados os espectros XANES na

borda K do Fe das amostras STFO, em bom acordo com as análises de FT-IR, apresentam uma região de pré-borda característica de compostos hexacoordenados FeO_6 . (YAMAMOTO, 2008). As transições observadas na região da pré-borda denominadas como P1 e P2 são atribuídas à transição quadrupolar do nível $1s(\text{Fe}) \rightarrow 3d(\text{Fe})$, e às transições de dipolo $1s(\text{Fe}) \rightarrow 4d(\text{Fe})$. (VRACAR et al., 2007)

Para a determinação do estado de oxidação dos átomos de ferro nas amostras STFO obtidas pelo método HAM (Figura 47b), foi utilizado o método de integração proposto por Olimov e colaboradores. (OLIMOV et al., 2006) Maiores detalhes sobre este método foram descritos na Seção 3.4.7. A Figura 47(c) apresenta a curva de calibração obtida a partir da análise dos espectros XANES das diferentes amostras padrões de óxido de ferro utilizados, FeO , Fe_2O_3 , e Fe_3O_4 , e o estado de oxidação do átomo de ferro nas amostras STFO obtidos a partir dos espectros XANES destas amostras.

Os resultados mostram um valor médio de oxidação de 2,3 nas amostras STFO correspondendo a uma mistura de estados de oxidação do Fe, ou seja, a presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} com uma predominância de íons Fe^{2+} . De acordo com as condições de eletroneutralidade, pra cada íon Ti^{4+} substituído por um íon Fe^{2+} ou dois íons Fe^{3+} , uma vacância de oxigênio deve ser formada.

Este resultado está em bom acordo aos obtidos através da técnica de DRX, Figura 38, que indicaram a existência de íons de maior raio iônico, ou seja, íons Fe^{2+} e/ou Fe^{3+} . Por outro lado, a presença de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nas amostras obtidas neste trabalho se diferencia dos resultados existentes na literatura que reportam a presença de íons de Fe no estado de oxidação +3 e +4. (VRACAR et al., 2007; GHAFARI et al., 2012) Esta diferença pode estar relacionada ao processo de cristalização das amostras STFO no sistema HAM, o qual devido à rápida velocidade de cristalização e à baixa concentração de oxigênio em sua atmosfera favorecem a obtenção de amostras STFO contendo íons de ferro em um menor estado de oxidação.

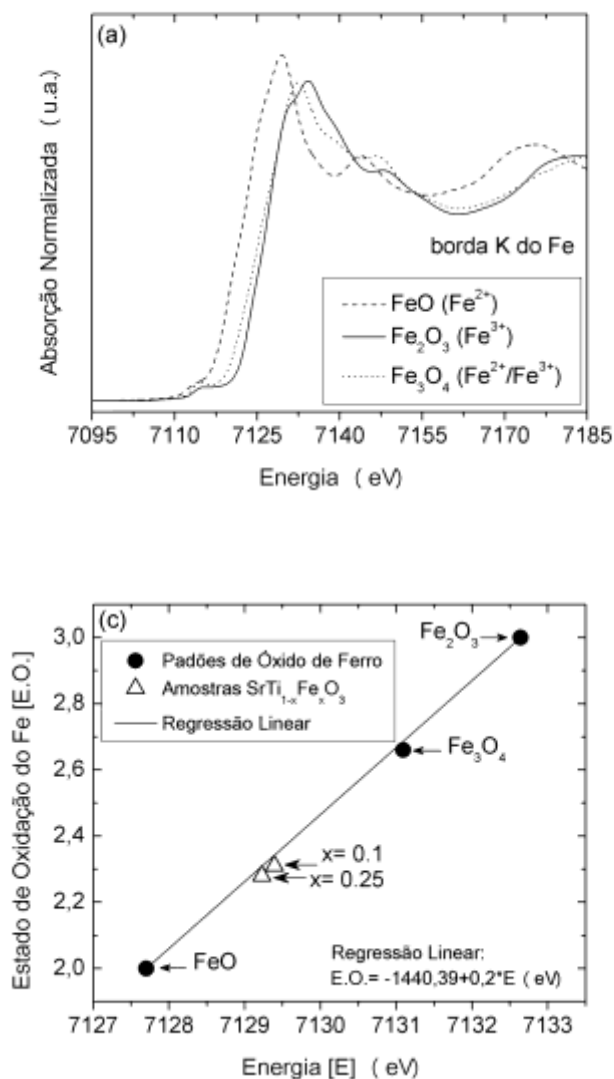


Figura 47 – Espectros XANES na borda K do Fe: (a) amostras padrão de óxido de ferro (FeO, Fe₂O₃, e Fe₃O₄) utilizadas no processo de calibração, (b) Amostras STFO sintetizadas pelo método HAM, e (c) estado de oxidação do Fe nas amostras STFO determinado através do método de integração.

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

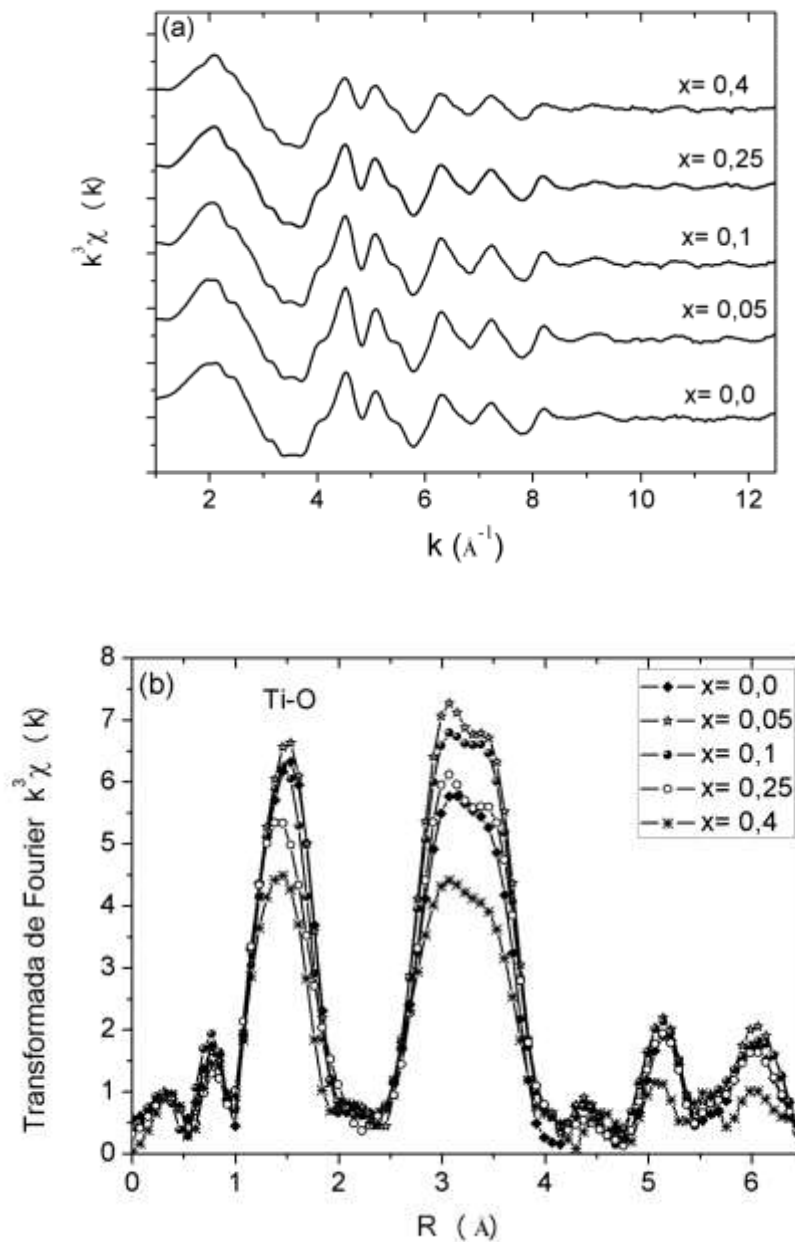


Figura 48 – (a) Espectros de EXAFS na borda K do Ti coletados a temperatura ambiente e (b) respectivas transformada de Fourier das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM.

Analisando as TF's das amostras STFO (Figura 48b), é possível verificar, além da primeira esfera de coordenação, a presença de picos correspondentes a segunda e terceira esfera de coordenação entre 2,5 e 4 Å, característico de materiais cristalinos. (VRACAR et al., 2007) Cada pico da TF está associado a uma esfera de coordenação, onde o primeiro é

referente à 1ª esfera de coordenação Ti–O, enquanto os picos subsequentes correspondem às demais esferas de coordenação ao redor do átomo de Ti, bem como a efeitos de espalhamento múltiplo. (VRACAR et al., 2007)

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

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

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

§ assumindo sua posição centrossimétrica no octaedro TiO_6 .

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

FQ – Fator de qualidade.

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

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

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

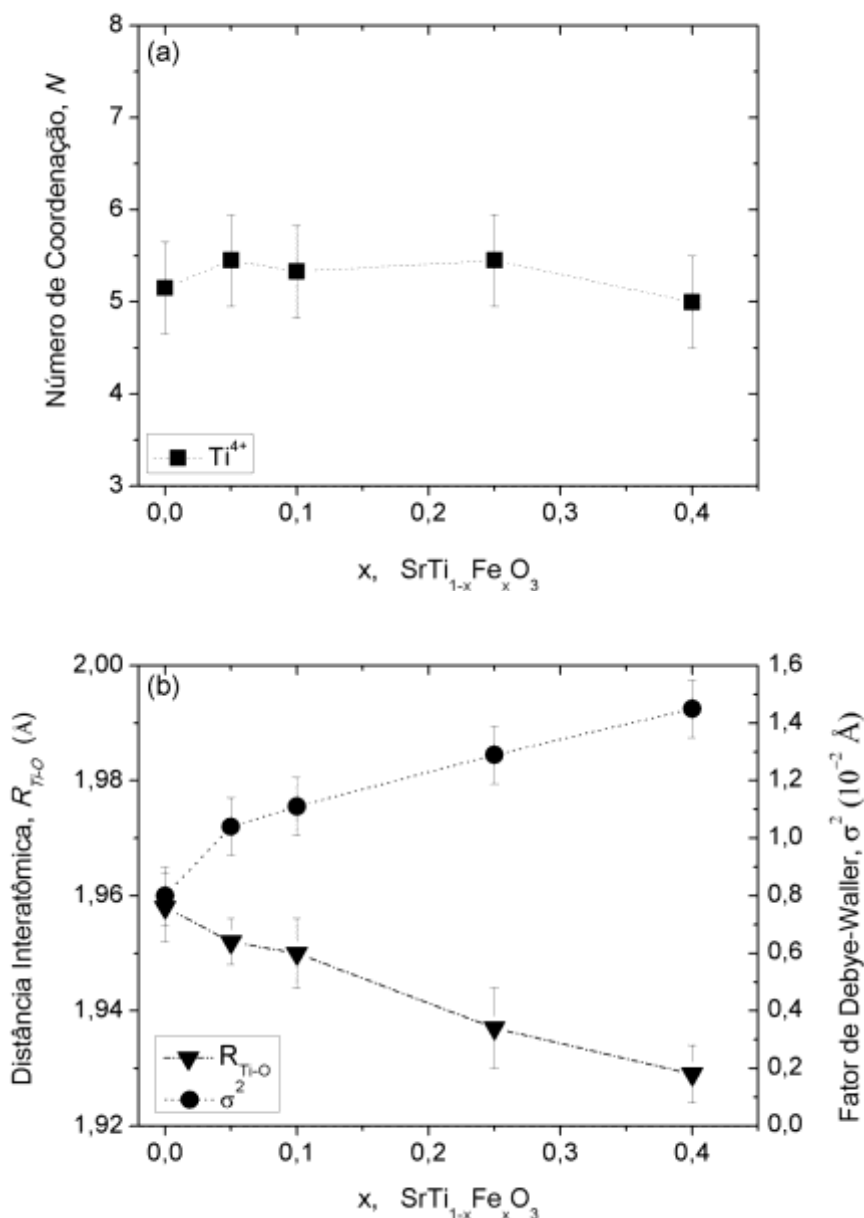


Figura 49 – Parâmetros estruturais obtidos a partir da análise da 1ª esfera de coordenação dos espectros de EXAFS na borda K do átomo de Ti para as amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) sintetizadas pelo método HAM. (a) Número de coordenação em torno dos átomos de Ti. (b) Distância interatômica da ligação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

Os espectros de EXAFS ($k\chi(k)$) na borda K do Fe das amostras STFO ($x=0,25$ e $0,4$) são apresentados na Figura 50(a) enquanto as respectivas TF são apresentadas na Figura 50(b). De maneira similar à realizada na análise dos espectros EXAFS obtidos na borda K do

Ti, somente a 1ª esfera de coordenação foi isolada para a obtenção dos parâmetros estruturais. Como citado anteriormente, a 1ª esfera de coordenação corresponde aos átomos de O coordenados ao Fe, Fe–O, estando os picos subsequentes associados a contribuições de outras esferas de coordenação, Fe–Sr, Ti, Fe, além de efeitos de espalhamento múltiplo. (VRACAR et al., 2007)

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

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

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

FQ – Fator de qualidade.

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

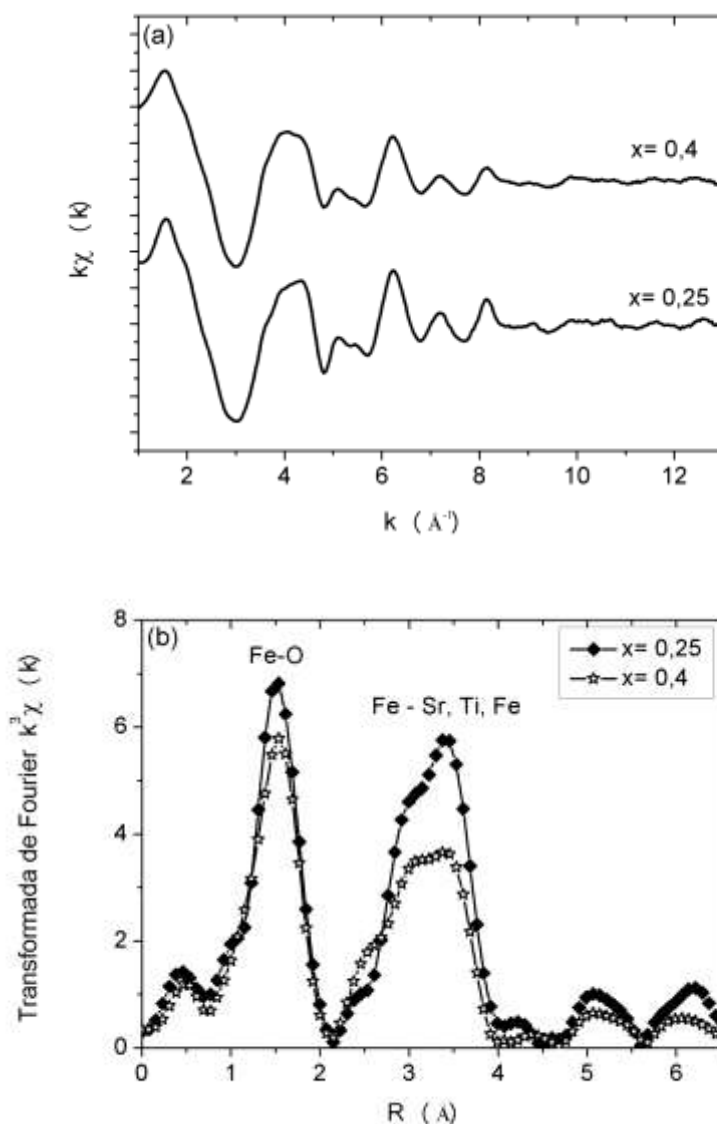


Figura 50 – (a) Espectros de EXAFS para a borda K do Ti coletados a temperatura ambiente e (b) transformada de Fourier das amostras STFO sintetizadas pelo método HAM. (c) Modelo representativo da estrutura cristalina do composto STFO.

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

HAM.

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

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

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

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

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

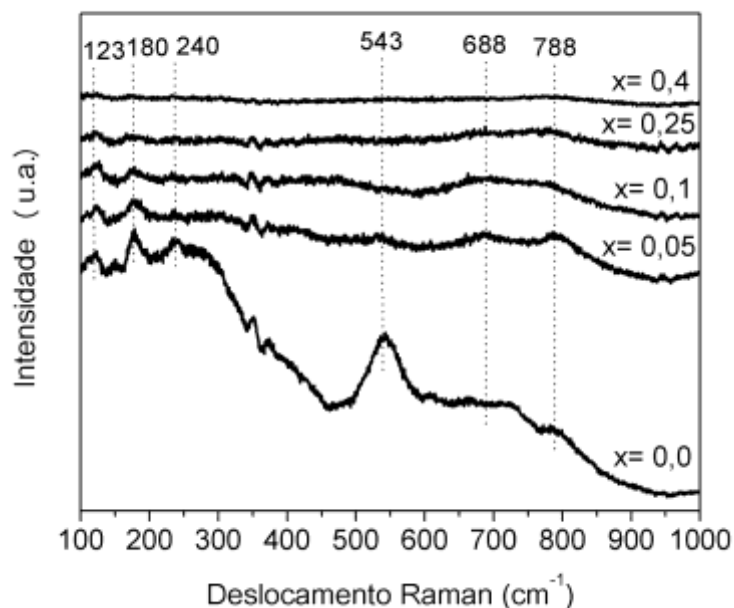


Figura 51 – Espectros micro-Raman a temperatura ambiente das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) sintetizadas pelo método HAM.

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

Como sugerido pela análise de espectroscopia UV-vis, esta diminuição da intensidade FL pode ser associada ao processo de transferência de elétrons a partir do estado excitado (banda de condução; BC) para novos níveis eletrônicos formados pela adição do Fe. (NAGAVENI et al., 2004) Contudo, a influência dos íons de Fe sobre o processo de emissão FL do STO ainda é pouco compreendida. Até o presente momento, não encontramos na literatura nenhuma publicação sobre os efeitos do Fe nas propriedades FL de amostras com estrutura perovskita como, $BaTiO_3$, $CaTiO_3$, $PbTiO_3$ e $SrTiO_3$.

Alguns trabalhos na literatura têm reportado a influência da adição de Fe nas propriedades FL do dióxido de titânio. (NAGAVENI et al., 2004; ZHANG et al., 2011) Nagaveni e colaboradores avaliaram as propriedades FL de nanopartículas de $Ti_{1-x}Fe_xO_{2\pm\delta}$

($x= 0,075$) sintetizadas pelo método de combustão sólida. (NAGAVENI et al., 2004) Estes autores também observaram uma acentuada diminuição da emissão FL com aumento da concentração de Fe, e atribuíram este comportamento à interação metal-metal (Ti-Fe) que causa modificações na estrutura eletrônica do composto $Ti_{1-x}Fe_xO_{2\pm\delta}$. Da mesma forma, Zhang e colaboradores também constataram uma significativa redução da emissão FL de filmes nanoestruturados de $TiO_2:Fe$ (0–4%) preparados pelo método sol-gel. (ZHANG et al., 2011) Esta redução da emissão FL foi atribuída a adição de íons de Fe, os quais favorecem a redução da energia de formação de vacâncias de oxigênio (V_o^0) e conduzem à formação de novas vacâncias de oxigênio (V_o) que podem redistribuir os estados eletrônicos da amostra com o objetivo de formar um estado doador. (ZHANG et al., 2011) Desta forma, as vacâncias de oxigênio (V_o^0) atuam como armadilha de elétrons da seguinte forma, $V_o^0 + e_{BC}^- \rightarrow V_o$, ou seja, o elétron é capturado por defeitos superficiais, e conseqüentemente a emissão FL é reduzida. (NAGAVENI et al., 2004; ZHANG et al., 2011)

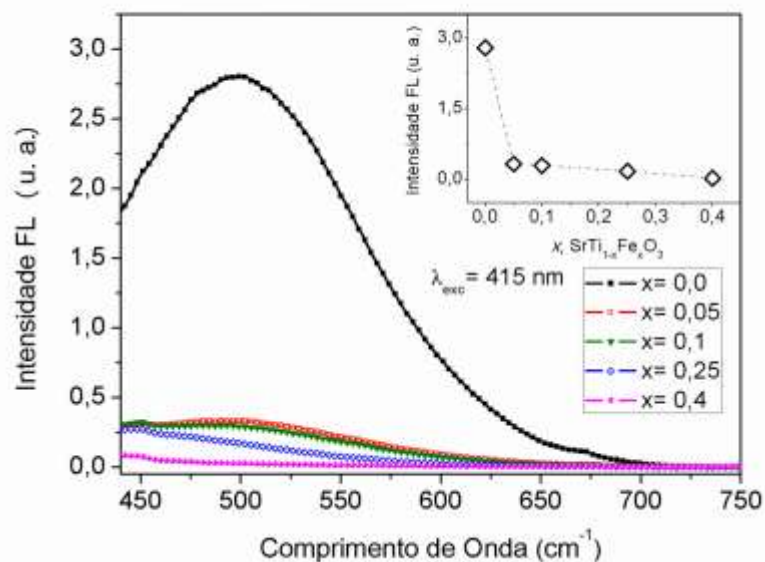


Figura 52 – Espectros de fotoluminescência das amostras STFO ($0,0 \leq x \leq 0,4$) obtidas através método MAH. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com uma energia de excitação ($\lambda_{exc.}$) de 415nm.

4.3. Avaliação do desempenho das amostras na forma de filme do sistema

SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (STFO) como sensor de gás

Como foi comentado anteriormente, as investigações sobre o desempenho de amostras do sistema SrTi_{1-x}Fe_xO₃ (STFO) como sensores de gás tem se restringido à alguns tipos gases, em especial os hidrocarbonetos e ao oxigênio. (MEUFFELS, 2007; NERI et al., 2008) Nossa pesquisa teve como foco o estudo da sensibilidade das amostras STFO como sensor do ozônio (O₃), dióxido de nitrogênio (NO₂), monóxido de carbono (CO) e amônia (NH₃). Esses gases foram escolhidos pela sua importância de detecção em razão de suas toxicidades e também pelo fato de estarem disponíveis no grupo de pesquisa do Prof. Khalifa Aguir (Equipe de Microsensores, Marselha, França) onde esta parte do trabalho de doutorado foi desenvolvida.

Recentemente, nosso grupo de pesquisa, em colaboração com o Prof. Khalifa Aguir, desenvolveu pela primeira vez uma investigação sobre a aplicação do composto STFO como sensor de gás O₃. (MASTELARO et al., 2013) Com o objetivo de melhor compreender as propriedades do composto STFO como sensor de gás, filmes finos de composição SrTi_{0,85}Fe_{0,15}O₃ (STFO15) foram preparados pela técnica de deposição por feixe de elétrons (*electron beam deposition*; EBD) e enquanto filmes espessos de mesma composição foram obtidos através da preparação de suspensão dos pós cerâmicos. Maiores detalhes sobre a preparação dos filmes STFO15 foram descritos nas Seções 3.3.1 e 3.3.2. As amostras foram denominadas como STFO15-HAM (preparada a partir do pó obtido pelo método de síntese HAM) e STFO15-EBD preparada pela técnica de EBD. Maiores detalhes sobre o princípio de funcionamento de sensores são descritos no ANEXO C.

Inicialmente, a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-HAM foi analisada variando a temperaturas de 50 a 300°C, Figura 53(a). Na Figura 53(b) é apresentada a imagem FE-MEV do filme STFO15-HAM, confirmando a morfologia do tipo cubo da amostra. Além disso, como pode ser observado na Figura 53(a), o valor da resistência elétrica da amostra diminuiu de 4.10⁸ Ω (50°C) para 1.10⁸ Ω (300°C). O valor da resistência ao expor a amostra STFO15-HAM a diferentes tipos de gases e temperaturas de trabalho, não foi observada uma sensibilidade significativa a nenhum dos gases investigados (O₃, NO₂, CO e NH₃). De acordo com a literatura, as características microestruturais (e.g., tamanho de partícula, grau de aglomeração, porosidade, morfologia) desempenham papel importante sobre a sensibilidade, tempo de recuperação e seletividade do sensor de gás. (KOROTCENKOV, 2008; VOLANTI et al., 2013) Um estudo mais detalhado sobre as propriedades de detecção de gases deste tipo de amostra deverá ser realizado na sequência deste trabalho.

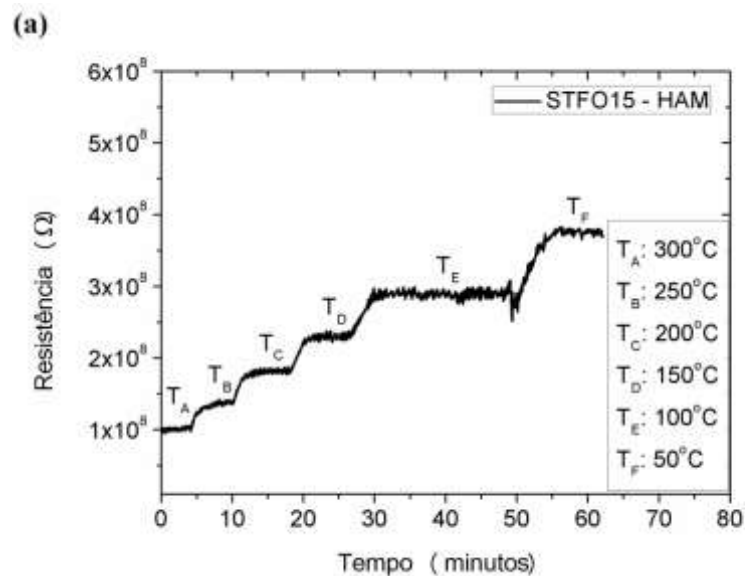


Figura 53 – (a) Variação da resistência elétrica do filme STFO15-HAM submetido a diferentes temperaturas de aquecimento. (b) Micrografias FE-MEV do filme STFO15-HAM tratado a 500°C .

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

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

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

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

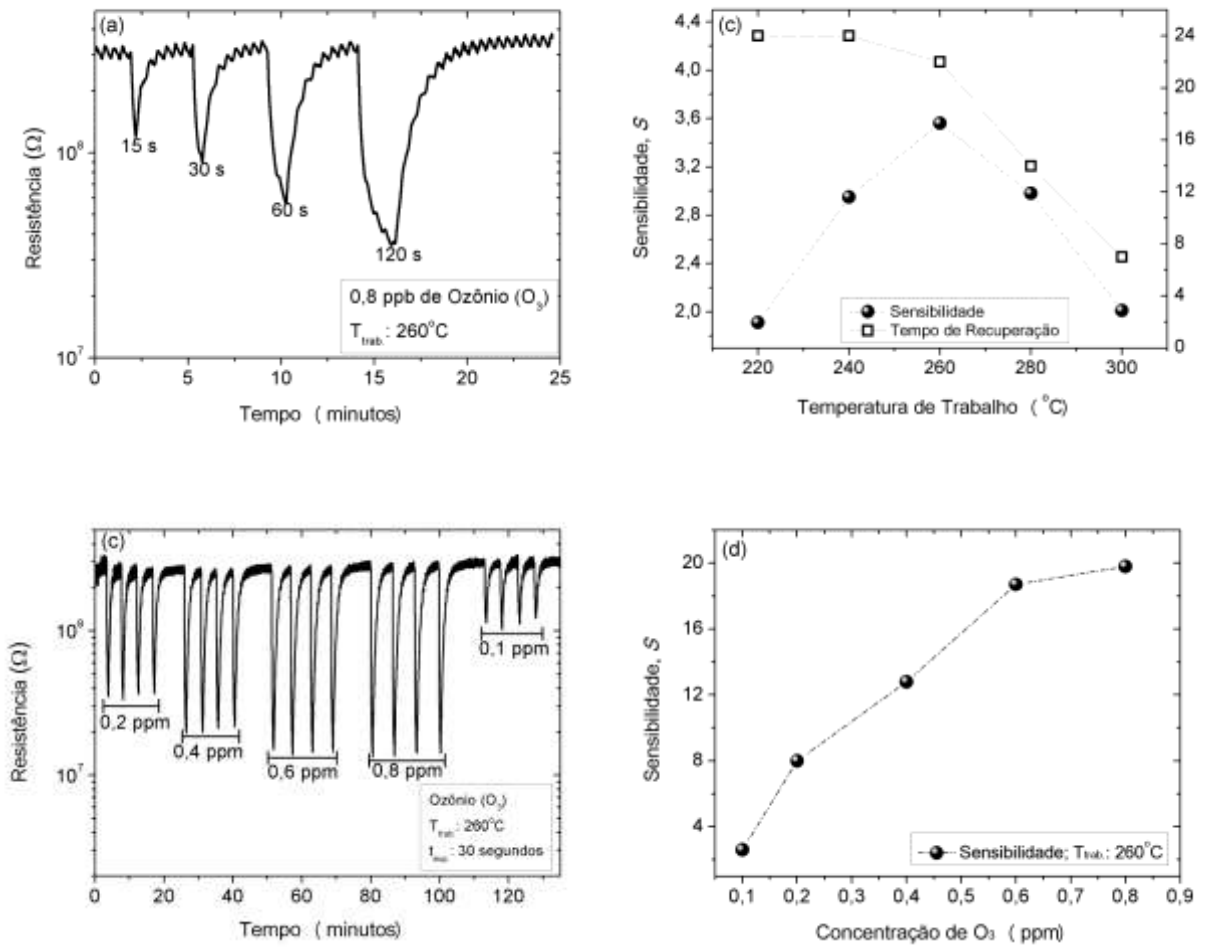


Figura 54 – (a) Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBE a 260°C exposta a 0,8 ppm de O₃ por diferentes tempos. (b) Sensibilidade e tempo de recuperação em função da temperatura de trabalho. (c) Variação da resistência elétrica a 260°C para diferentes concentrações de gás O₃. (d) Sensibilidade em função da concentração de gás O₃.

As Figuras 55 e 56 apresentam os resultados obtidos para a amostra STFO15-EBD exposta ao gás dióxido de nitrogênio (NO₂). Como nos testes com o gás O₃, o tempo de exposição da amostra STFO15-EBD ao gás NO₂ também foi avaliado. Na Figura 55(a) é apresentada a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a 40 ppm de NO₂ durante 15, 30 e 60 s. Analisando a variação da resistência elétrica da amostra, verifica-se que após 30s é atingindo o nível de saturação da amostra ao gás NO₂. Assim, este tempo de exposição foi escolhido para a realização das medidas de detecção do gás NO₂.

A amostra STFO15-EBD foi exposta a uma concentração fixa de 40 ppm de NO₂ e submetida a diferentes temperaturas $T_{trab.}$. As curvas obtidas durante a realização destas

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

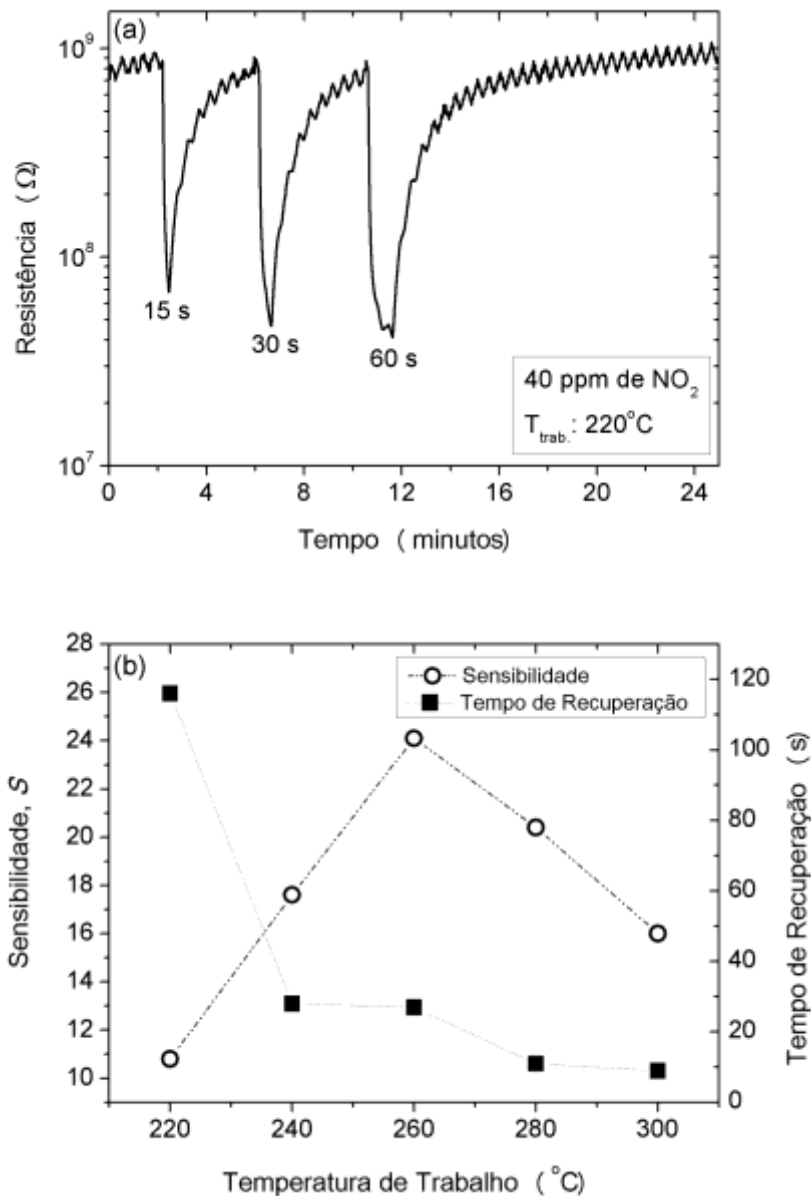


Figura 55 – (a) Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a 40 ppm de NO_2 por diferentes tempos. (b) Sensibilidade e tempo de recuperação em função da temperatura de trabalho.

A Figura 56 apresenta a variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a

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

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

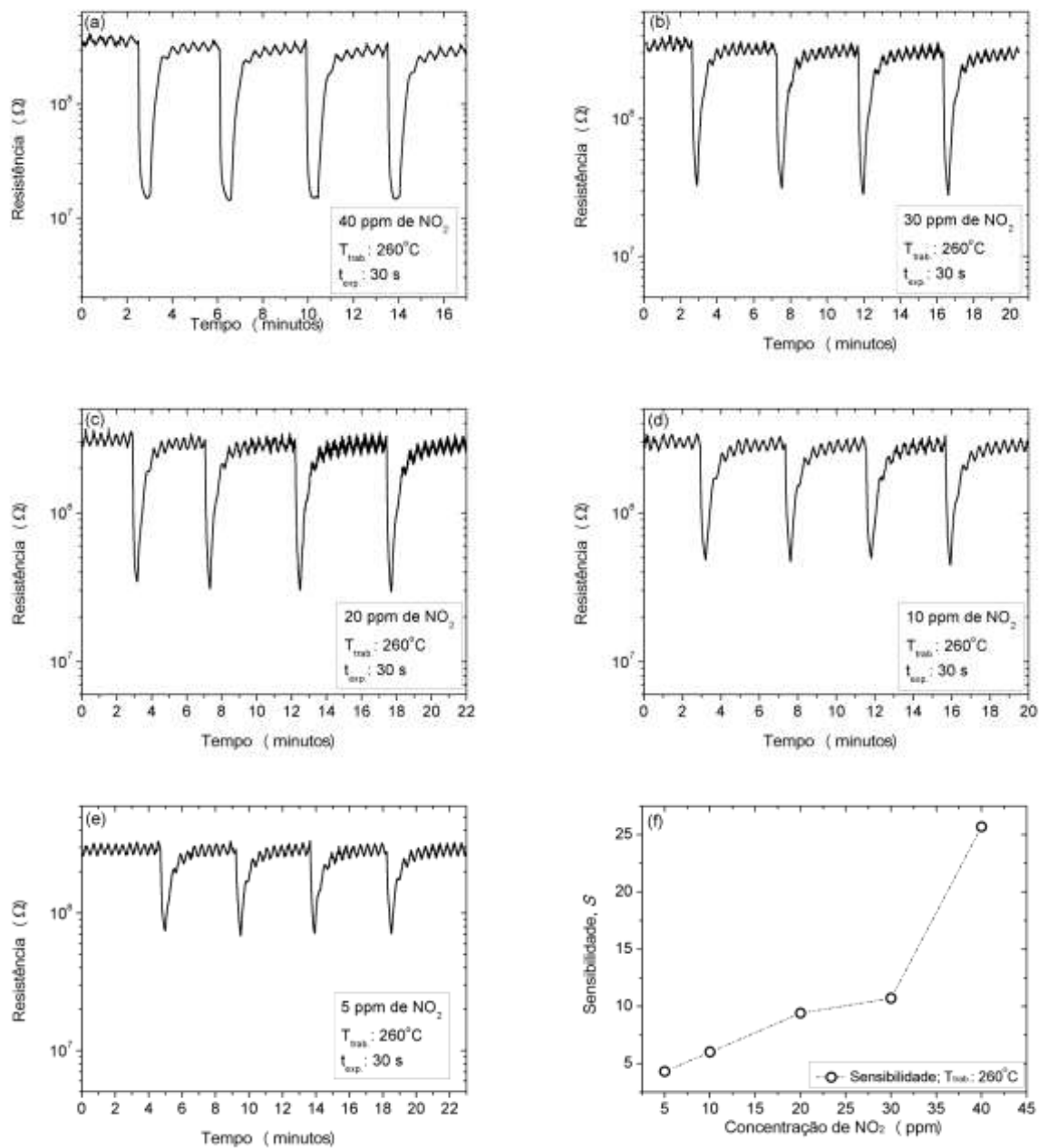


Figura 56 – Variação da resistência elétrica da amostra STFO15-EBD a 260°C exposta a diferentes concentrações do gás NO_2 . (a) 40 ppm, (b) 30 ppm, (c) 20 ppm, (d) 10 ppm e (e) 5 ppm. (f) Sensibilidade em função da concentração de gás NO_2 .

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

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

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

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

Capítulo 5

Conclusão

5.1. Conclusões finais

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2. Proposta para trabalhos futuros

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

- iv) Realização de cálculos teóricos que associados às caracterizações de absorção de raios X (XANES e EXAFS) contribuirão na melhor compreensão dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na estrutura eletrônica do composto SrTiO_3 .

- v) Realização de testes utilizando outros tipos de gases (e.g. etanol, acetona, vapor d'água), utilização de maiores temperaturas de trabalho, avaliação da concentração de Fe, modificação das características microestruturais (e.g. tamanho, morfologia) das amostras STFO sintetizadas com outros precursores de Ti.

REFERÊNCIAS

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

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

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

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

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

- 57) KANEMITSU, Y.; YAMADA, Y. (2011). Light emission from SrTiO₃. **Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics**, v. 248, n. 2, p. 416-421.
- 58) KAPPE, C. O. (2008). Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 6, p. 1127-1139.
- 59) KHOLKIN, A.; et al. (2008). Room temperature surface piezoelectricity in SrTiO₃ ceramics via piezoresponse force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 93, n. 22, p.222905.
- 60) KIM, H.-S.; et al. (2010). Self-Assembled Single-Phase Perovskite Nanocomposite Thin Films. **Nano Letters**, v. 10, n. 2, p. 597-602.
- 61) KIM, H. S.; et al. (2011). Ferromagnetism in single crystal and nanocomposite Sr(Ti,Fe)O₃ epitaxial films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 28, p. 10364-10369.
- 62) KIM, Y. S.; et al. (2009). Localized electronic states induced by defects and possible origin of ferroelectricity in strontium titanate thin films. **Applied Physics Letters**, v. 94, n. 20, p.202906.
- 63) KOBORI, H.; et al. (2012). Magneto-resistance enhancement due to self-hole-doping in LaMnO₃ produced by low temperature heat treatment. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 400, n. 4, p. 042035.
- 64) KOMARNENI, S.; et al. (1992). Microwave-Hydrothermal Synthesis of Ceramic Powders. **Materials Research Bulletin**, v. 27, n. 12, p. 1393-1405.
- 65) KOROTCENKOV, G.; et al. (2007). Ozone sensors on the base of SnO₂ films deposited by spray pyrolysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 120, n. 2, p. 679-686.
- 66) KOROTCENKOV, G. (2008). The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 61, n. 1-6, p. 1-39.
- 67) KOROTCENKOV, G.; CHO, B. K. (2012). Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 161, n. 1, p. 28-44.

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

- 79) LONGO, V. M.; et al. (2008). Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 2, p. 11.
- 80) MAIOROV, B.; et al. (2009). Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO₃-doped YBa₂Cu₃O₇. **Nature Materials**, v. 8, n. 5, p. 398-404.
- 81) MASTELARO, V. R.; et al. (2013). Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, n. 0, p. 919-924.
- 82) MASUDA, Y.; KATO, K. (2008). Nanocrystal assembled TiO₂ particles prepared from aqueous solution. **Crystal Growth & Design**, v. 8, n. 9, p. 3213-3218.
- 83) MEIJER, G. I.; et al. (2005). Valence states of Cr and the insulator-to-metal transition in Cr-doped SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 72, n. 15, p. 5.
- 84) MESQUITA, A.; et al. (2010). In situ X-ray diffraction studies of phase transition in Pb_{1-x}La_xZr_{0.40}Ti_{0.60}O₃ ferroelectric ceramics. **Phase Transitions**, v. 83, n. 4, p. 251-262.
- 85) MEUFFELS, P. (2007). Propane gas sensing with high-density SrTi_{0.6}Fe_{0.4}O_(3-delta) ceramics evaluated by thermogravimetric analysis. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 1, p. 285-290.
- 86) MICHALOWICZ, A.; et al. (2009) MAX : Multiplatform applications for XAFS. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 190, p. 12034.
- 87) MOHAMED, K. A. ; et al. (2012). Hydrothermal synthesis of Mn(OH)O nanowires and their thermal conversion to (1D)-manganese oxides nanostructures. **Journal of Crystal Growth**, v. 358, p. 33-37.
- 88) MONTHOUX, P.; et al. (1991). Toward a theory of high-temperature superconductivity in the antiferromagnetically correlated cuprate oxides. **Physical Review Letters**, v. 67, n. 24, p. 3448-3451.

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

- 100) OHTA, H. (2007). Thermoelectrics based on strontium titanate. **Materials Today**, v. 10, n. 10, p. 44-49.
- 101) OHTOMO, A.; HWANG, H. Y. (2007). Growth mode control of the free carrier density in SrTiO_{3-delta} films. **Journal of Applied Physics**, v. 102, n. 8, p.083704.
- 102) OLIMOV, K.; et al. (2006). X-ray absorption near edge spectroscopy investigations of valency and lattice occupation site of Fe in highly iron-doped lithium niobate crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 18, n. 22, p. 5135-5146.
- 103) ORHAN, E.; et al. (2004). Origin of photo luminescence in SrTiO₃: a combined experimental and theoretical study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 177, n. 11, p. 3879-3885.
- 104) PARK, N.-H.; et al. (2013). Solution synthesis and growth mechanism of SrTiO₃ mesocrystals. **CrystEngComm**, v. 15, n. 4, p. 679-685, 2013.
- 105) PATIL, A. (2011). **ZnO thick films Gas Sensor**: electrical, structural and gas sensing characteristics with different dopants. Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co..
- 106) PELISSARI, P. I. B. G. B. (2012). **Síntese e caracterização de filmes finos SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanoestruturados aplicados como sensor de gás ozônio**. (Mestrado). Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, p.116.
- 107) PENA, M. A.; FIERRO, J. L. G. (2001). Chemical structures and performance of perovskite oxides. **Chemical Reviews**, v. 101, n. 7, p. 1981-2017.
- 108) RABUFFETTI, F. A.; et al. (2008). Synthesis-dependent first-order Raman scattering in SrTiO₃ nanocubes at room temperature. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 17, p. 5628-5635.
- 109) RANGEL-HERNANDEZ, Y. M.; et al. (2009). One-step synthesis of fine SrTiO₃ particles using SrSO₄ ore under alkaline hydrothermal conditions. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 1-2, p. 483-492.
- 110) REQUEJO, F. G.; et al. (2004). Fe-containing ZSM-11 zeolites as active catalyst for SCR of NO_x Part II. XAFS characterization and its relationship with the catalytic properties. **Applied Catalysis a-General**, v. 266, n. 2, p. 147-153.

- 111) RIBEIRO, C.; et al. (2007). Anisotropic growth of oxide nanocrystals: Insights into the rutile TiO₂ phase. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 16, p. 5871-5875.
- 112) ROTHSCILD, A.; et al. (2006). Electronic structure, defect chemistry, and transport properties of SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-y} solid solutions. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 16, p. 3651-3659.
- 113) SAHNER, K.; et al. (2007). Electrodeposited and sol-gel precipitated p-type SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-δ} semiconductors for gas sensing. **Sensors**, v. 7, n. 9, p. 1871-1886.
- 114) SÁNCHEZ-VALENTE, J.; et al. (2003). Physicochemical and catalytic properties of sol-gel aluminas aged under hydrothermal conditions. **Langmuir**, v. 19, n. 9, p. 3583-3588.
- 115) SCHOOLEY, J. F.; et al. (1965). Dependence of superconducting transition temperature on carrier concentration in semiconducting SrTiO₃. **Physical Review Letters**, v. 14, n. 9, p. 305.
- 116) SEGAL, D. (1997). Chemical synthesis of ceramic materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 8, p. 1297-1305.
- 117) SHANNON, R. D. (1976). Revised effective ionic-radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**, v. 32, n.1, p. 751-767.
- 118) SHARMA, A.; et al. (2013). Enhanced response characteristics of SnO₂ thin film based NO₂ gas sensor integrated with nanoscaled metal oxide clusters. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 181, n. 0, p. 735-742.
- 119) SHI, W.; et al. (2013). Hydrothermal synthetic strategies of inorganic semiconducting nanostructures. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 13, p. 5714-5743.
- 120) SOUZA, A. E.; et al. (2011). Morphological and structural changes of Ca_xSr_{1-x}TiO₃ powders obtained by the microwave-assisted hydrothermal method. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 9, n. 1, p. 186-192.
- 121) SOUZA, A. E.; et al. (2012). Photoluminescence of SrTiO₃: Influence of particle size and morphology. **Crystal Growth & Design**, v. 12, n. 11, p. 5671-5679.

- 122) STEINSVIK, S.; et al. (1997). The defect structure of $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-y}$ ($x=0-0.8$) investigated by electrical conductivity measurements and electron energy loss spectroscopy (EELS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 58, n. 6, p. 969-976.
- 123) THAMPI, K. R.; et al. (1998). Preparation of SrTiO_3 by sol-gel techniques for the photoinduced production of H_2 and surface peroxides from water. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 84, n. 5, p. 1703-1712.
- 124) TOMPSETT, G. A.; et al. (2006). Microwave synthesis of nanoporous materials. **Chemphyschem**, v. 7, n. 2, p. 296-319.
- 125) VAN MINH, N.; DOAN, T. T. P. (2010). Dopant effects on the structural, low temperature Raman scattering and electrical transport properties in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ nanoparticles synthesized by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 55, n. 2, p. 255-260.
- 126) VEDRINSKII, R. V.; et al. (1998). Pre-edge fine structure of the 3d atom K x-ray absorption spectra and quantitative atomic structure determinations for ferroelectric perovskite structure crystals. **Journal of Physics-Condensed Matter**, v. 10, n. 42, p. 9561-9580.
- 127) VOLANTI, D. P.; et al. (2013). The Role of Hierarchical Morphologies in the Superior Gas Sensing Performance of CuO-Based Chemiresistors. **Advanced Functional Materials**, v. 23, n. 14, p. 1759-1766.
- 128) VRACAR, M.; et al. (2007). Jahn-Teller distortion around $\text{Fe}(4+)$ in $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_{3-\text{delta}}$ from X-ray absorption spectroscopy, X-ray diffraction, and vibrational spectroscopy. **Physical Review B**, v. 76, n. 17, p. 12.
- 129) WALTON, R. I. (2002). Subcritical solvothermal synthesis of condensed inorganic materials. **Chemical Society Reviews**, v. 31, n. 4, p. 230-238.
- 130) WANG, X. O.; et al. (2004). Fabrication and electrochemical properties of alpha- Fe_2O_3 nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**, v. 269, n. 2-4, p. 489-492.
- 131) WANG, Y.; et al. (2009). Formation of single-crystal SrTiO_3 dendritic nanostructures via a simple hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n. 8, p. 2519-2523.

- 132) WANG, Y.; FAN, H. J. (2011). $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ nanoparticles: Synthesis, characterization and enhanced thermoelectric response. **Scripta Materialia**, v. 65, n. 3, p. 190-193.
- 133) WOOD, D. L.; TAUC, J. (1972). Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144.
- 134) WU, Q. P.; et al. (2012). Creating oxygen vacancies as a novel strategy to form tetrahedrally coordinated Ti^{4+} in Fe/TiO₂ Nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 12, p. 7219-7226.
- 135) XU, H.; et al. (2006). Preparation of shape controlled SrTiO₃ crystallites by sol-gel-hydrothermal method. **Journal of Crystal Growth**, v. 292, n. 1, p. 159-164.
- 136) YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. (2010). Band-to-band photoluminescence in SrTiO₃. **Physical Review B**, v. 82, n. 12, p.121103.
- 137) YAMADA, Y.; KANEMITSU, Y. (2013). Photoluminescence spectra of perovskite oxide semiconductors. **Journal of Luminescence**, v. 133, n., p. 30-34.
- 138) YAMAMOTO, T. (2008). Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? **X-Ray Spectrometry**, v. 37, n. 6, p. 572-584.
- 139) YANG, J.; et al. (2012). Stick-like titania precursor route to MTiO₃ (M = Sr, Ba, and Ca) polyhedra. **CrystEngComm**, v. 14, n. 8, p. 2959-2965.
- 140) YANG, Y.; et al. (2009). Structure study of single crystal BaTiO₃ nanotube arrays produced by the hydrothermal method. **Nanotechnology**, v. 20, n. 5, p.055709.
- 141) YAO, B. D.; et al. (2010). Tailoring the luminescence emission of ZnO nanostructures by hydrothermal post-treatment in water. **Applied Physics Letters**, v. 96, n. 22, p.223105.
- 142) YIN, J. F.; et al. (2013). Synthesis and applications of gamma-tungsten oxide hierarchical nanostructures. **Crystal Growth & Design**, v. 13, n. 2, p. 759-769.

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

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, MÁRIO L. MOREIRA, JUAN ANDRÉS, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Novel SrTi_{1-x}Fe_xO₃ nanocubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method. **CrystEngComm**, 2012, 14, 4068-4073. (fator de impacto: 3,879)

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, MÁRIO L. MOREIRA, ALEXANDRE MESQUITA, LAURO J. Q. MAIA, JUAN ANDRÉS, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Relationship between crystal-shape, photoluminescence, and local structure in SrTiO₃ synthesized by microwave-assisted hydrothermal synthesis. **Journal of Nanomaterials**, 2012, 2012, 890397. (fator de impacto: 1,547)

- ❖ VALMOR R. MASTELARO, SERGIO C ZÍLIO, LUÍS F. DA SILVA, PEDRO I. PELISSARI, MARIA I. B. BERNARDI, JACQUES GUERIN, KHALIFA AGUIR. Ozone gas sensor based on nanocrystalline SrTi_{1-x}Fe_xO₃ thin films. **Sensors and Actuators B - Chemical**, 2013, 181, 919-924. (fator de impacto: 3,535)

- ❖ LUÍS F. DA SILVA, WALDIR AVANSI Jr, JUAN ANDRÉS, CAUE RIBEIRO, MÁRIO L. MOREIRA, ELSON LONGO, VALMOR R. MASTELARO. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO₃ powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic synthesis. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2013, 15, 12386-12393. (fator de impacto: 3,829)